

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127+542.943+546.11

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ МЕДЛЕННОГО ОКИСЛЕНИЯ
 ВОДОРОДА МЕЖДУ ВТОРЫМ И ТРЕТЬИМ
 ПРЕДЕЛАМИ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ

И. К. ШАХНАЗАРЯН, Т. М. ДАНГЯН, Г. А. САЧЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Лаборатория химической физики АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 24 IX 1971

Исследовалась кинетика медленного окисления водорода между вторым и третьим пределами воспламенения в сосудах, обработанных борной кислотой и реакцией при температуре 550° в зависимости от общего давления и состава смеси. Изучалась также кинетика медленного окисления дейтерия в тех же условиях. Предполагалось, что достижение максимальной скорости при малом выгорании смеси обусловлено реакциями объемного обрыва цепи.

Рис. 5, табл. 2, библиографические ссылки 3.

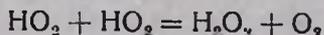
Недавно, при изучении медленной реакции окисления смесей водорода с кислородом при давлениях и температурах, соответствующих области, лежащей между вторым и третьим пределами самовоспламенения, были обнаружены большие количества радикалов HO_2 [1]. В данной работе приведены экспериментальные результаты, полученные по совместному установлению кинетики накопления радикалов HO_2 , перекиси водорода и конечного продукта—паров воды при 550°. Представлены две серии исследований по влиянию давления и состава реагирующих смесей на скорость реакции и кинетику накопления HO_2 и H_2O_2 . В некоторых опытах использована смесь дейтерия с кислородом. Опыты проводились на вакуумной струевой установке с кварцевым реактором ($l=30$ см, $d=1,5$ см).

Для получения воспроизводимых данных [2], и в особенности больших концентраций радикалов HO_2 и H_2O_2 [3], реактор обрабатывался борной кислотой, затем реакцией. Для идентификации радикалов HO_2 и определения их концентрации из потока прореагировавших газов с конца реакционного сосуда бралась через специально проградированное отверстие небольшая часть потока. Последняя при давлении 0,3—0,5 тор направлялась на охлаждаемый жидким азотом палец, помещенный в центр резонатора ЭПР. Невымораживаемые при температуре жидкого азота газы через насос выпускались в атмосферу.

При изучении кинетики накопления радикалов HO_2 важно было знать их поведение на пути от капилляра к пальцу, охлаждаемому жидким азотом. Для выяснения этого вопроса мы меняли длину пути от 10 до 30 см. При этом оказалось, что интенсивность сигнала ЭПР радикалов HO_2 практически не изменяется. Этот факт позволил заключить, что при комнатной температуре и давлении 0,3—0,5 тор на пути от капилляра до охлаждаемой поверхности радикалы HO_2 практически не рекомбинируют ни в объеме, ни на поверхности. Концентрация радикалов HO_2 заметно падала лишь в случае, когда на пути продуктов реакции ставился змеевик ($l=50$ см, $d=0,6$ см), погруженный в баню, имеющую температуру сухого льда. Очевидно падение концентрации радикалов HO_2 было связано с частичным их захватом парами воды, конденсирующимися на холодной поверхности змеевика. Концентрация радикалов не изменялась при комнатной температуре змеевика. Для улавливания H_2O_2 и H_2O основной поток прореагировавших газов направлялся в ловушки, погруженные в дьюары, заполненные жидким азотом. После отделения конденсируемых продуктов оставшиеся газы посредством насоса выпускались в атмосферу. Суммарное количество паров воды и перекиси водорода определялось по давлению паров при размораживании в заранее пропрадуированном объеме. Перекись водорода анализировалась йодометрически. Газы, поступающие в вакуумную установку, предварительно высушивались пропусканием их через спиральные ловушки, погруженные в баню с сухим льдом. Высокая степень осушки необходима для точного измерения небольших количеств воды в начальной стадии реакции. Схема установки дана на рис. 1.

На рис. 2 кривые а и б представляют спектры ЭПР радикалов HO_2 и DO_2 , полученных при вымораживании струек продуктов реакции смесей $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ и $2\text{D}_2 + \text{O}_2$. На рис. 3 представлены закономерности изменения концентрации H_2O , H_2O_2 и HO_2 от времени пребывания реагирующего газа — $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ в зоне постоянной температуры (550°) при давлении 400 тор. По кинетическим кривым накопления паров воды, перекиси водорода и радикалов HO_2 можно видеть, что окисление водорода протекает по автокаталитическому закону. Концентрации промежуточных продуктов достигают максимального значения примерно при том же времени контакта ($\tau=6-7$ сек), при котором скорость окисления максимальна. Кинетические кривые накопления паров воды и промежуточных продуктов при той же температуре для $P=300, 400$ и 500 тор представлены на рис. 4.

В ряде случаев накопление радикалов HO_2 , в отличие от закономерностей накопления H_2O_2 и H_2O , происходило по слабо выраженному закону автокатализа. Можно думать, что радикалы HO_2 расходуются не только по реакции $\text{HO}_2 + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}$, но ввиду значительных концентраций HO_2 , также по реакции



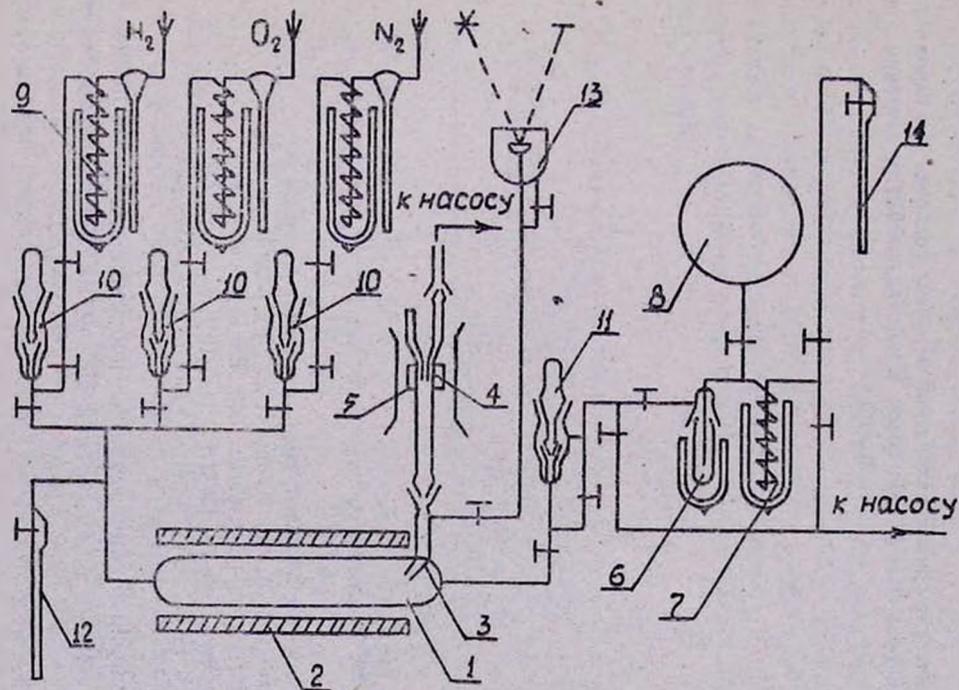


Рис. 1. Схема установки. 1 — реактор; 2 — печь; 3 — капилляр; 4 — палец дьюара, омываемый жидким азотом; 5 — резонатор спектрометра ЭПР; 6, 7 — ловушки для вымораживания продуктов; 8 — проградуированный объем; 9 — спиральные ловушки в бане сухого льда; 10 — вентили, регулирующие скорость подачи газов; 11 — вентиль, регулирующий давление в реакторе; 12 — манометр для измерения давления в реакторе; 13 — мембранный манометр для измерения давления после капилляра; 14 — манометр, измеряющий давление паров H_2O и H_2O_2 .

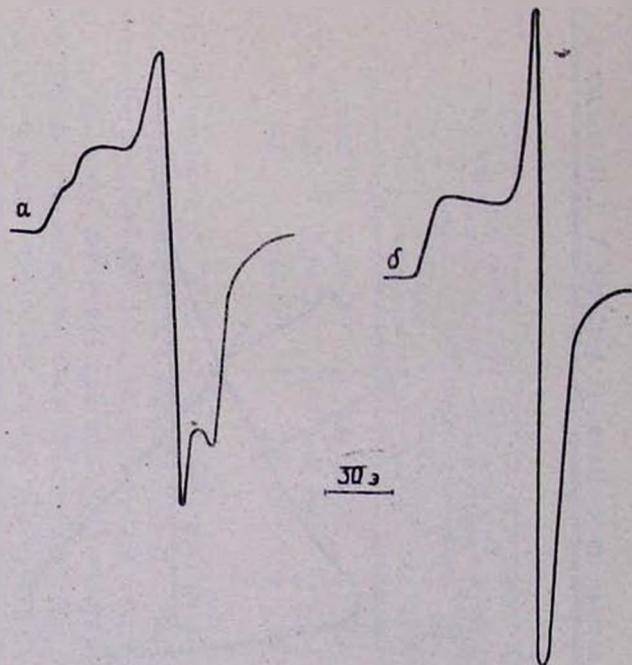


Рис. 2. а — спектр ЭПР радикалов NO_2 , вымороженных при температуре жидкого азота; б — спектр ЭПР радикалов DO_2 , вымороженных при температуре жидкого азота.

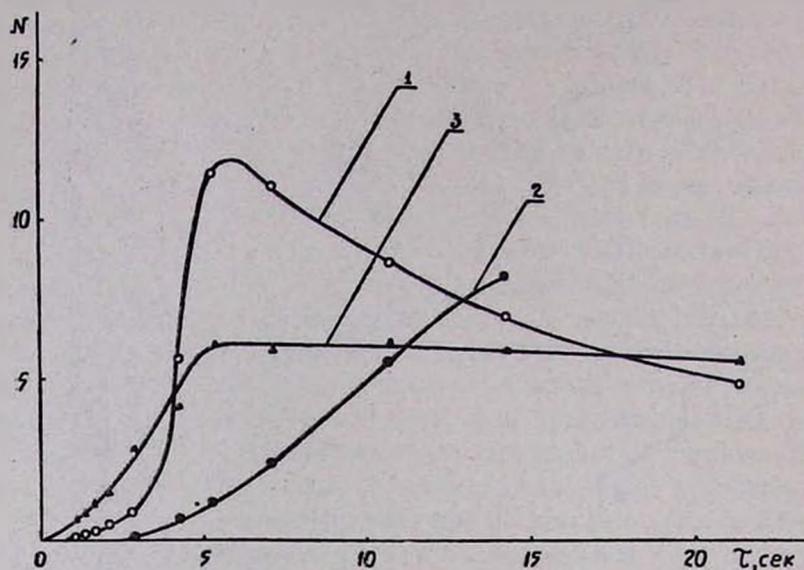


Рис. 3. Кинетические кривые накопления перекиси водорода (1), паров воды (2), радикалов NO_2 (3) для смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ при 550° и давлении 400 тор.

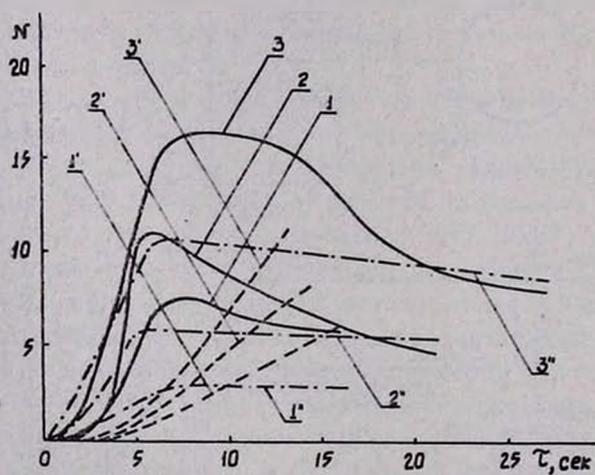


Рис. 4. Кинетические кривые накопления перекиси водорода (1, 2, 3), паров воды (1', 2', 3'), радикалов NO_2 (1'', 2'', 3'') при давлениях 300, 400 и 500 тор, соответственно. — $[\text{H}_2\text{O}_2] = N \cdot 5 \cdot 10^{14}$; ---- $[\text{H}_2\text{O}] = N \cdot 5 \cdot 10^{16}$; - · - · - $[\text{NO}_2] = N \cdot 4,8 \cdot 10^{13}$ частиц/см³.

Максимальные значения концентрации перекиси водорода, радикалов NO_2 и скорости реакции для давлений 500, 400 и 300 тор приводятся в табл. 1.

Таблица 1

Давление реагир. смеси, тор	Максимальная концентрация радикалов HO_2 , $[\text{HO}_2]_{\text{max}}$, част/см ³	Максимальная концентрация перекиси водорода $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{max}}$, част/см ³	Максимальная скорость реак- ции W_{max} , част/см ³ ·сек
500	$5,23 \cdot 10^{13}$	$8,25 \cdot 10^{15}$	$6,65 \cdot 10^{16}$
400	$2,88 \cdot 10^{13}$	$5,65 \cdot 10^{15}$	$4,5 \cdot 10^{16}$
300	$1,44 \cdot 10^{13}$	$4,2 \cdot 10^{15}$	$2,5 \cdot 10^{16}$

Из зависимости $\lg W_{\text{max}}$ от $\lg P$ был рассчитан порядок реакции, который по давлению оказался равным 1,7—1,8. Это значение близко к полученному в работе [2]. Было изучено также влияние содержания водорода на кинетику окисления при общем давлении реагирующей смеси, равном 500 тор. За исходную была взята смесь $4\text{H}_2\text{—O}_2$, в которой затем часть водорода заменялась азотом. Кинетические кривые накопления перекиси водорода, паров воды и радикалов HO_2 для смесей $4\text{H}_2 + \text{O}_2$, $3\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{N}_2$, $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 2\text{N}_2$, $\text{H}_2 + \text{O}_2 + 3\text{N}_2$ и $0,5\text{H}_2 + \text{O}_2 + 3,5\text{N}_2$ представлены на рис. 5. Как видим, уменьшение парциального давления водорода в реагирующей смеси приводит к понижению концентрации радикалов HO_2 , перекиси водорода и скорости реакции. Для изученных смесей времена контактов, при которых скорости реакции максимальны, совпадают в пределах ошибок измерений с временами достижения максимальных значений промежуточных продуктов. В табл. 2 приведены значения максимальных концентраций H_2O_2 , HO_2 и максимальной скорости реакции.

Таблица 2

Состав реагирующей смеси	Максимальная концентрация радикалов HO_2 , $[\text{HO}_2]_{\text{max}}$, част/см ³	Максимальная концентрация перекиси водорода $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{max}}$, част/см ³	Максимальная скорость реак- ции W_{max} , част/см ³ ·сек
$4\text{H}_2 + \text{O}_2$	$4,80 \cdot 10^{13}$	$7,6 \cdot 10^{15}$	$5 \cdot 10^{16}$
$3\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{N}_2$	$4,08 \cdot 10^{13}$	$6,15 \cdot 10^{15}$	$4 \cdot 10^{16}$
$2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 2\text{N}_2$	$3,60 \cdot 10^{13}$	$5,4 \cdot 10^{15}$	$3,4 \cdot 10^{16}$
$\text{H}_2 + \text{O}_2 + 3\text{N}_2$	$2,40 \cdot 10^{13}$	$3,45 \cdot 10^{15}$	$2,57 \cdot 10^{16}$
$0,5\text{H}_2 + \text{O}_2 + 3,5\text{N}_2$	$1,92 \cdot 10^{13}$	$2,2 \cdot 10^{15}$	$1,15 \cdot 10^{16}$

Из зависимости $\lg W$ от $\lg [\text{H}_2]$ был определен порядок реакции, который по водороду оказался примерно равным 0,5. Анализ приведенных выше опытных данных (рис. 3 и 5) и результатов, полученных со смесью эквимолекулярного состава, привел нас к заключению, что при постоянных условиях скорость реакции концентрации радикалов HO_2 и перекиси водорода наибольшие в смеси стехиометрического состава.

При $P=500$ тор и 550° исследовались также скорость реакции и кинетика накопления перекиси дейтерия и радикалов DO_2 для смеси $2D_2+O_2$. Хотя полученные кривые по своему виду были подобны кривым для смесей $2H_2+O_2$, времена контакта, при которых скорость реакции и концентрации промежуточных продуктов достигают максимальных значений, оказались сдвинутыми в сторону больших значений (10—11 сек).

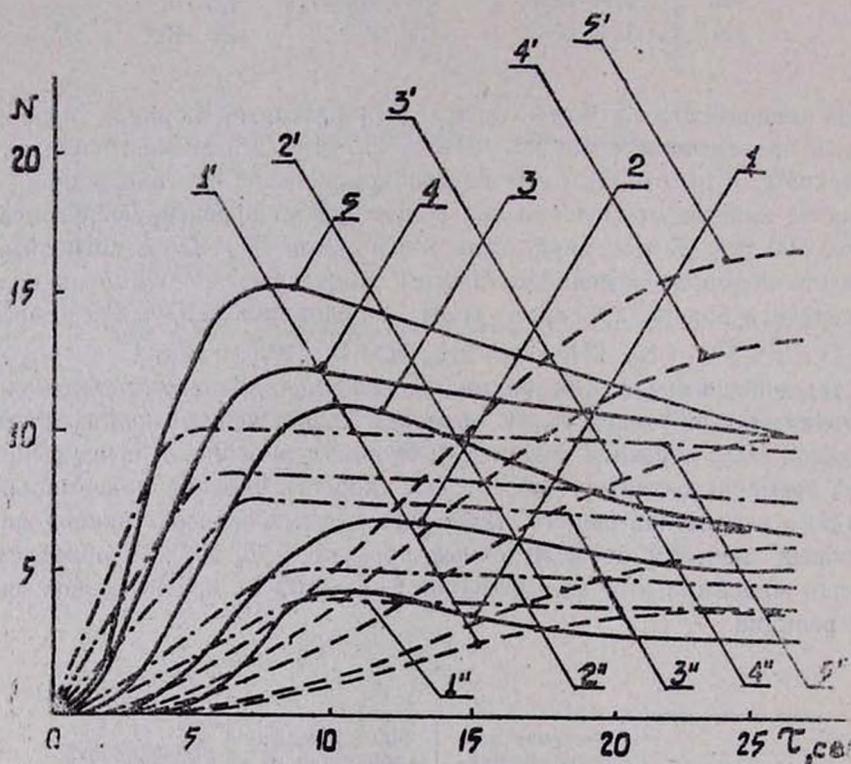
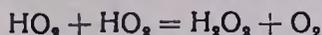


Рис. 5. Кинетические кривые накопления перекиси водорода (1, 2, 3, 4, 5), паров воды (1', 2', 3', 4', 5') радикалов HO_2 (1'', 2'', 3'', 4'', 5'') для смесей $0,5H_2 + O_2 + 3,5N_2$, $H_2 + O_2 + 3N_2$, $2H_2 + O_2 + 2N_2$, $3H_2 + O_2 + N_2$, $4H_2 + O_2$ соответственно. — $[H_2O_2] = N \cdot 5 \cdot 10^{14}$; ---- $[H_2O] = N \cdot 5 \cdot 10^{16}$; -.-.- $[HO_2] = N \cdot 5 \cdot 10^{12}$ частиц/см³.

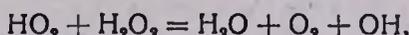
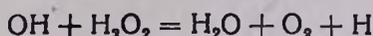
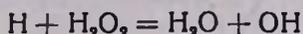
Следует отметить, что результаты хорошо воспроизводились при давлениях реагирующей смеси от 300 до 500 тор. При более низких давлениях по мере приближения ко второму пределу воспламенения воспроизводимость результатов ухудшалась. Также было и после самовоспламенения, которое иногда имело место при работе с малыми давлениями. Повторная обработка реактора борной кислотой восстанавливала воспроизводимость экспериментальных данных.

Из полученных экспериментальных данных видно, что скорость реакции достигает максимального значения при малом выгорании реагирующей смеси. Это затормаживание реакции нельзя объяснить действием обра-

зовавшейся в реакции воды, поскольку мы экспериментально проверили, что небольшие добавки воды (до 12 тор) при общем давлении в 500 тор практически не влияют на кинетические закономерности процесса. Остается предположить, что здесь заметную роль начинают играть реакции объемного обрыва цепи вследствие больших концентраций промежуточных продуктов HO_2 и H_2O_2 . Поскольку перекись водорода, разлагаясь, дает 2 новых активных центра OH , то реакция



будет приводить к объемному обрыву только в совокупности со следующими реакциями:



из которых, судя по полученным в работе данным, наиболее предпочтительна последняя реакция.

ԻՌՑԱՎԱՌՄԱՆ ԵՐԿՐՈՐԴ ԵՎ ԵՐՐՈՐԴ ՍԱՀՄԱՆՆԵՐԻ ՄԻՋԵՎ ԶՐԱՄՆԻ ԴԱՆԴԱՂ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Ի. Կ. ՇԱՀՆԱԶԱՐԻԱՆ, Տ. Մ. ԴԱՆԿԻԱՆ, Գ. Ա. ՍԱԳՅԱՆ, Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴԻԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է ջրածնի դանդաղ օքսիդացման ռեակցիան երկրորդ և երրորդ սահմանների միջև: Օքսիդացումը փատարվում էր բորաթթվով և ռեակցիայով մշակված անոթներում: $T = 550^\circ\text{C}$ -ում ատացված է HO_2 և H_2O_2 և H_2O -ի կինետիկան: HO_2 -ի կինետիկան ուսումնասիրված է էՊՍ մեթոդով, ռեակցիոն գոտուց եկող ռադիկալները սառեցնելու եղանակով, իսկ ջուրը և ջրածնի գերօքսիդը ստացվել են ընդհանուր ռեակցիոն խառնուրդից: Ներկայացված երկու փորձնական սերիաներում հետազոտվել են HO_2 և H_2O_2 -ի կուտակման կինետիկան և ռեակցիայի արագությունը՝ կախված ռեակցիայի մեջ մտնող խառնուրդի ընդհանուր ճնշումից և քաղադրությունից: Ինքնաարագացման տիրույթում ջրի ազդեցությունը պարզելու նպատակով կատարված է առանձին փորձ: Ենթադրվում է, որ ռեակցիայի արագության առավելագույն արժեքին հասնելը, երբ ելանյութերի ծախսը դեռ փոքր է, պայմանավորված է շղթայի ծավալային խզումով: H_2 -ը O_2 -ով փոխարինելիս պրոցեսի կինետիկայում նկատվել է որոշ տարբերություն:

KINETICS OF SLOW OXIDATION OF HYDROGEN BETWEEN THE SECOND AND THE THIRD INFLAMMATION LIMITS

I. K. SHAKHNAZARIAN, T. M. DANGHIAN, G. A. SACHIAN
and A. B. NALBANDIAN

The dependence of the kinetics of slow oxidation of hydrogen from the total pressure and mixture composition has been investigated between

the second and the third inflammation limits at 550°C in vessels treated with boric acid and by the reaction. The kinetics of slow oxidation of deuterium under the same condition has also been studied. The maximum reaction rate at small burning of the mixture is supposed to be caused by the reactions of homogenous chain termination.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. А. Сачян, И. К. Шахназарян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 22, 371 (1969).
2. Р. Р. Болдуин, Р. В. Уокер, В Сб. «Химическая кинетика и цепные реакции», «Наука», М., 1966, стр. 243.
3. И. А. Варданян, Г. А. Сачян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 191, 130 (1970).