

В. В. Азатян, Ю. М. Гершензон, А. Б. Налбандян и Цуй-Мен-Юань

Обнаружение свободных атомов водорода и кислорода в разреженном пламени смесей окиси углерода и кислорода в присутствии малых добавок этилена

В недавно опубликованной работе, посвященной определению констант скоростей реакций атомарного водорода и кислорода с этиленом [1], было установлено, что малые добавки последнего ускоряют реакцию горения окиси углерода и снижают нижний предел самовоспламенения. С дальнейшим повышением содержания этилена предел самовоспламенения снова повышается. Для объяснения влияния этилена на воспламенение была предложена следующая схема реакции:



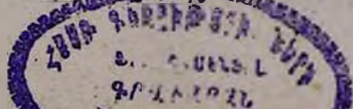
Из схемы видно, что разветвление фактически реализуется лишь в том случае, когда образованный в реакции (2) активный центр O реагирует с этиленом (реакция 3) с образованием радикалов OH и C_2H_3 .

Ввиду того, что константа скорости реакции (1) значительно больше константы скорости реакции (2) [2—5], и в виду малых концентраций этилена следует ожидать, что в разреженном пламени окиси углерода в присутствии малых добавок этилена должны существовать большие концентрации атомов водорода и кислорода, намного превышающие концентрацию гидроксила, подобно тому как это имеет место в случае добавок водорода или метана [6,7].

Настоящая работа поставлена с целью проверки механизма горения окиси углерода в присутствии этилена путем обнаружения свободных атомов кислорода и водорода в нем и измерения их концентраций.

Реакция изучалась методом ЭПР. Методика эксперимента описана в работе [8]. Для уменьшения рекомбинации атомов на стенках реакционной трубки последняя покрывалась тетраборатом калия и в течение длительного времени обрабатывалась пламенем смеси окиси углерода с кислородом, содержащей до 10% H_2 .

Опыты проводились со стехиометрической смесью окиси углерода и кислорода, содержащей от 0,09 до 2,9% этилена. Температура опы-



тов 670—675°, давление—5 мм рт. ст. Объемная скорость струи составляла 25 см³/сек при нормальных условиях, что соответствовало линейной скорости, равной 4,4 м/сек в условиях пламени. В этих условиях были зарегистрированы сигналы ЭПР атомов водорода и кислорода [9—12]. Зависимость концентраций этих частиц от содержания этилена в начальной смеси представлена на рисунке 1. Ранее

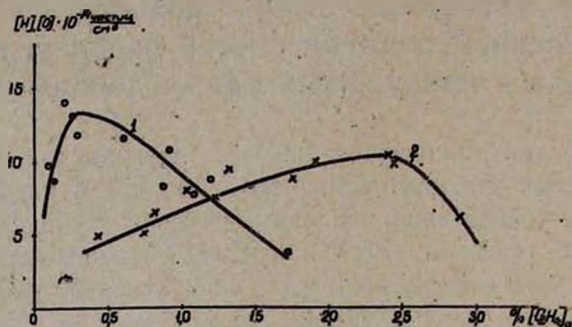


Рис. 1. Зависимость концентраций О (1) и Н (2) от добавок С₂Н₄ при 672°С, р. 5 мм Нг.

было отмечено [7], что эти концентрации соответствуют части трубки, находящейся в резонаторе и что в самой печи эти концентрации несколько больше. Из рисунка видно, что, в согласии с представленным механизмом, концентрации атомов Н (кр. 2) и О (кр. 1) с ростом содержания этилена в смеси сначала растут, потом уменьшаются. Концентрация кислорода и водорода сравнима по величине. Обращает на себя внимание то, что начальное содержание этилена, при котором концентрация атомов кислорода максимальна, близка к содержанию этилена, при котором нижний предел самовоспламенения смеси минимален (0,2%).

С повышением температуры концентрации атомов Н и О растут, указывая на то, что выгорание в условиях опытов не очень большое. Концентрация атомов кислорода растет с температурой быстрее, чем концентрация атомов водорода.

Институт химической физики
АН СССР

Поступило 25 I 1963

Վ. Վ. Ազատյան, Յու. Մ. Գերշենզոն, Ա. Բ. Նալբանդյան և
Շույ-Մեն-Յուան

ԶՐԱԾՆԻ ԵՎ ԹԹՎԱԾՆԻ ԱԶԱՏ ԱՏՈՍՆԵՐԻ ՀԱՅՏՆԱԲԵՐՈՒՄԸ
ԱԾԻԱԾՆԻ ՍՈՆՕՔՍԻԴԻ ԵՎ ԹԹՎԱԾՆԻ ԽԱՌՆՈՒՐԴՆԵՐԻ
ՆՈՍՐԱՑՐԱԾ ԲՈՑՈՒՄ, ԷԹԻԼԵՆԻ ՓՈՔՐԱՔԱՆԱԿ
ՀԱՎԵԼՈՒՐԴՆԵՐԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Ա մ փ ո փ ո ռ մ

Էթիլենի հետ առումային ջրածնի ու թթվածնի ռեակցիաների արագութ-
թյունների հաստատունները որոշելուն նվիրված վերջերս լույս տեսած մեկ

աշխատանքում պարզված է, որ էթիլենի ոչ մեծ ավելցուկներն արագացնում են ածխածնի մոնօքսիդի այրման ռեակցիան և իջեցնում ինքնարոցավառման ստորին սահմանը. էթիլենի պարունակության հետագա ավելացման հետ ինքնարոցավառման սահմանը նորից բարձրանում է:

Ինքնարոցավառման վրա էթիլենի գործած ազդեցությունը բացատրելու համար առաջարկված էր ռեակցիայի մեխանիզմ:

Ներկա աշխատանքի նպատակն է կղել ստուգել էթիլենի ներկայությամբ ածխածնի օքսիդի այրման մեխանիզմը՝ ընդհանրապես թթվածնի և ջրածնի ազատատոմենր հայտնաբերելու և նրանց կոնցենտրացիան չափելու միջոցով: Ռեակցիան ուսումնասիրել ենք էՊՌ-ի մեթոդով: Ցույց ենք տվել, որ մեր առաջարկած մեխանիզմին համապատասխան, խառնուրդի մեջ էթիլենի պարունակության աճելու հետ ջրածնի և թթվածնի ատոմների կոնցենտրացիաները սկզբում աճում են, հետո՝ նվազում:

Ուշադրություն է գրավում այն հանգամանքը, որ էթիլենի սկզբնական պարունակությունը, որի ժամանակ թթվածնի ատոմների կոնցենտրացիան ստավելադուրն է, մոտ է էթիլենի պարունակությանը, որի ժամանակ խառնուրդի ինքնարոցավառման ստորին սահմանը նվազագույնն է ($0,2\%$):

Ջերմաստիճանը բարձրացնելու հետ աճում են ջրածնի և թթվածնի ատոմների կոնցենտրացիաները: Թթվածնի ատոմների կոնցենտրացիան ջերմաստիճանի բարձրացման հետ ավելի արագ է աճում, քան ջրածնի ատոմների կոնցենտրացիան:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Азатян, А. Б. Налбандян, Цуй-Мен-Юань, ДАН СССР (в печати).
2. В. Н. Кондратьев, Спектроскопическое изучение химических газовых реакций. АН СССР, М—Л, 1944.
3. Л. И. Абраменко, Р. В. Лоренцо, ЖФХ 24, 207 (1950).
4. Л. В. Кармилова, А. Б. Налбандян, Н. Н. Семенов, ЖФХ 32, 1193 (1958).
5. В. В. Азатян, В. В. Воеводский, А. Б. Налбандян, Кинетика и катализ 2, 3, 340 (1961).
6. В. В. Азатян, В. Н. Панфилов, А. Б. Налбандян, Кинетика и катализ 2, 3, 295 (1961).
7. В. В. Азатян, Л. А. Акоюн, А. Б. Налбандян, ДАН АрмССР 35 3, 123 (1962).
8. В. Н. Панфилов, Ю. Д. Цветков, В. В. Воеводский, Кинетика и катализ 1, 233 (1960).
9. R. Beringer, Phys. Rev. 85, 1474 (1954).
10. E. R. Rawson, R. Beringer, Phys. Rev. 88, 677 (1952).
11. C. T. Ultee, J. Phys. Chem. 84, 12, 1873 (1960).
12. S. Krongebb, M. W. P. Strandleerg, J. Chem. Phys. 31, 5, 1196 (1959).