

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. В. Азатян, А. Б. Налбандян и Н. Т. Силахтарян

Исследование реакции атомарного кислорода
 и водорода с пропиленом

Ранее нами были изучены реакции атомарного водорода и кислорода с этиленом [1, 2]. Было показано, что в интервале температур 600—680°C реакция атомарного кислорода с этиленом, приводящая к образованию гидроксильного радикала, протекает с заметной скоростью, в отличие от низких температур, при которых протекает практически только реакция присоединения [3, 4]. Установлено, что при малых добавках этилена в смеси окиси углерода с кислородом эта реакция лимитирует скорость разветвления цепей.

Настоящая работа посвящена изучению реакций атомарного кислорода и водорода с пропиленом методом пределов воспламенения [5].

Из сравнения молекул этилена и пропилена следует, что при высоких температурах реакция атомов кислорода с пропиленом с образованием радикалов OH должна протекать с большей скоростью, чем аналогичная реакция с этиленом.

Изучалась зависимость от температуры нижних пределов воспламенения смесей $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ и $2\text{CO} + \text{O}_2$, содержащих различные добавки пропилена.

Методика опытов описана ранее [5, 6]. Для обеспечения протекания реакций гетерогенного обрыва цепей в диффузионной области стенки цилиндрического кварцевого реакционного сосуда (с диаметром 5,4 см и длиной 15 см) были покрыты окисью магния [5, 6]. На рисунке 1 представлена зависимость нижних пределов воспламенения $2\text{CO} + \text{O}_2$ от температуры при разных содержаниях пропилена в реагирующих газах. Как видно из рисунка, в случае малых добавок пропилена в смеси $\text{CO} + \text{O}_2$ с повышением его содержания предел воспламенения снижается. Это означает, что атомы O, реагируя с пропи-

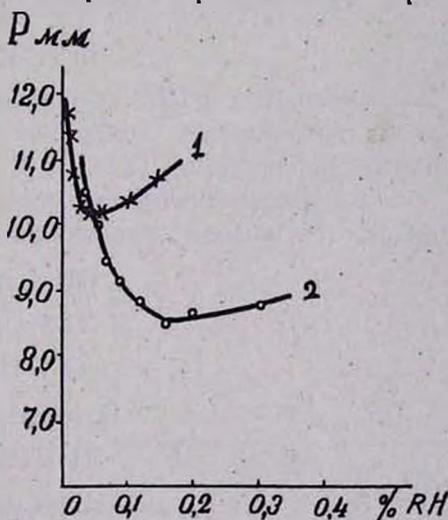
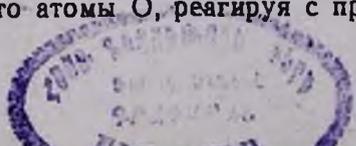


Рис. 1. Зависимость нижних пределов воспламенения смесей $2\text{CO} + \text{O}_2 + x\text{C}_3\text{H}_6$ (1) и $2\text{CO} + \text{O}_2 + x\text{C}_3\text{H}_6$ (2) от величины добавки углеводорода.



леном, приводят в дальнейшем к разветвлению цепей и что при малых добавках пропилена эта реакция лимитирует эффективную скорость разветвления цепей в пламени CO, как это имеет место в случае других добавок углеводородов [5, 7]. Такой реакцией является:



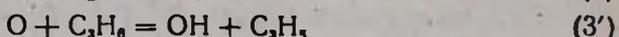
за которой быстро следует:



С дальнейшим увеличением содержания пропилена предел снова повышается (рис. 1), указывая на увеличение роли реакций атомов водорода с пропиленом, в которых эти атомы заменяются менее активными радикалами:



Полученные закономерности хорошо объясняются следующим механизмом горения окиси углерода при низких давлениях:



Реакциями (6a) и (6b) обусловлено также повышение первого предела воспламенения водородно-кислородной смеси с увеличением содержания пропилена (рис. 2, 3).

Механизм горения водорода в присутствии малых количеств пропилена при низких давлениях можно представить схемой:



На рисунке 1 наряду с зависимостью нижнего предела воспламенения $2\text{CO} + \text{O}_2$ от содержания пропилена для сравнения приведена аналогичная зависимость от добавок этилена при той же температуре. Из рисунка видно, что до концентраций, соответствующих минимуму на кривой 1, предел воспламенения в случае добавок пропилена ниже, чем в случае таких же добавок этилена. Это означает, что реакция

(3') протекает быстрее, чем аналогичная реакция атомов кислорода с этиленом, и константа скорости реакции атомов кислорода с пропиленом с отрывом атома водорода больше, чем для соответствующей реакции атомов O с C₂H₄. Из этого же рисунка видно также, что при дальнейшем увеличении добавки в случае пропилена предел воспламенения повышается более резко, чем в случае добавок этилена. Это в свою очередь показывает, что константа скорости реакции атомов водорода с пропиленом больше, чем с этиленом. Подобное заключение следует также из данных по ингибирующему действию этих веществ на реакцию водорода с кислородом (рис. 2, 3). На основе приведенного выше механизма горения водорода в присутствии пропилена получается следующее условие нижнего предела воспламенения для диффузионной области гетерогенного обрыва цепей:

$$P_{P_{O_2}} = \left[\frac{(K_4^0)^{H_2} \cdot T^{2.5}}{10^{19} \cdot 2K_2} + \frac{K_{6a} + K_{6b}}{2K_2} P_{C_3H_6} \right] \frac{K_3'(RH) + K_2(H_2)}{K_3'(RH) + 2K_2(H_2)} \quad (1)$$

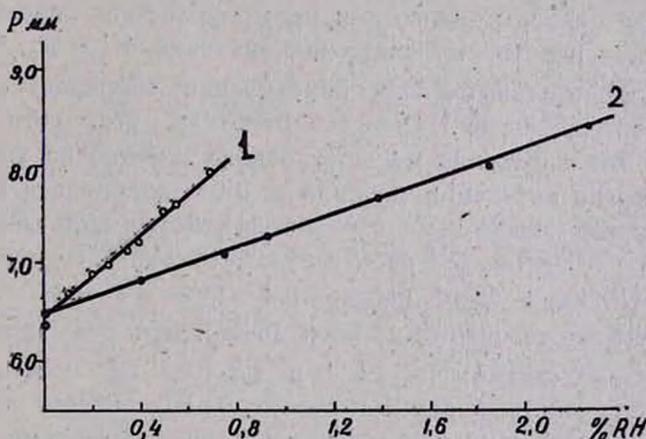


Рис. 3. Зависимость нижних пределов воспламенения смесей 2H₂+O₂+xС₂H₆ (1) и 2H₂+O₂+xС₃H₆ (2) от величины добавки углеводорода.

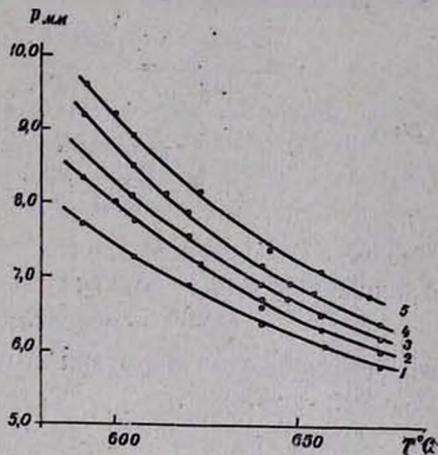


Рис. 2. Зависимость нижних пределов воспламенения смеси 2H₂+O₂ (1) и смесей 2H₂+O₂+xС₂H₆ от температуры; x в %: 2—0,273; 3—0,4; 4—0,55; 5—0,715.

где K₁ — константы скоростей соответствующих реакций, P_{O₂} и P_{C₃H₆} — парциальные давления кислорода и пропилена, P — давление газовой смеси на нижнем пределе воспламенения. (K₄⁰)^{H₂} можно рассчитать из коэффициента диффузии атомов водорода через реагирующую смесь [5, 6].

Условие нижнего предела воспламенения смесей окиси углерода и кислорода в присутствии малых добавок пропилена в диффузионной области гетерогенного обрыва цепей в соответствии с приведенным механизмом можно представить в виде:

$$\frac{P^{CO} P_{O_2}^{CO}}{1 + \beta} = \frac{(K_1^0)^{CO} \cdot T^{2.5}}{10^{19} K_3} \left[1 + \frac{(K_2^0)^{CO} \cdot T^{2.5}}{10^{19} P^{CO} P_{C_2H_4}^{CO} K_3'} \right] \quad (II)$$

где

$$\beta = \frac{K_5 P^{CO} P_{O_2}^{CO} \cdot 10^{19}}{(K_2^0)^{CO} \cdot T^{2.5}}, \quad K_5 = K_{5a} + K_{5b}$$

Индексы CO указывают, что величины относятся к смесям CO и O₂, содержащим малые добавки пропилена.

(K₁⁰)^{CO} и (K₂⁰)^{CO} — постоянные, которые могут быть рассчитаны из коэффициентов диффузии атомов H и O в смеси CO и O₂ при нормальных условиях.

Уравнения (I) и (II) могут быть использованы для определения K₃' и K₅.

Нужно, однако, отметить, что ввиду очень малых добавок пропилена точность определения этих констант значительно меньше, чем в случае других углеводородов [5,7,8].

В случае добавок пропилена период индукции воспламенения большой, а за это время пропилен может в заметной мере прореагировать с O₂. Это приведет к уменьшению в смеси начального содержания пропилена, используемого при расчете констант скоростей, и, соответственно, к некоторому снижению значений K₃' и K₅. Неточности могут быть значительными при определении температурной зависимости констант скоростей. Следует отметить, что, хотя и в случае этилена [1] эти искажения меньше, однако именно по этой причине значения энергии активации реакций атомов водорода и кислорода с этиленом, определенные нами в работе [1], могут быть завышенными.

Поэтому в настоящей работе путем совместного решения уравнений (I) и (II) нами были рассчитаны лишь значения K₃' и K₅ при средней температуре наших опытов (640°). Эти значения оказались равными соответственно: 1,2 · 10⁻¹¹ и 4,8 · 10⁻¹³ см³ молек.⁻¹ сек⁻¹.

Для сравнения приводим соответствующие значения констант скоростей реакций атомов O и H с этиленом для той же температуры [1]: K₃' = 2,9 · 10⁻¹² и K₅ = 2,8 · 10⁻¹³ см³ молек.⁻¹ сек⁻¹. В хорошем согласии с выводами, сделанными выше, константы скоростей реакций атомов O и H с пропиленом больше, чем с этиленом.

Следует ожидать, что скорость реакции (6a) по отношению к скорости реакции (6b) в случае пропилена больше, чем в случае этилена.

Վ. Վ. Ազատյան, Ա. Բ. Նալբանդյան և Ն. Թ. Սիլախբաբյան

ՊՐՈՊԻԼԵՆԻ ՀԵՏ ԱՏՈՄԱՅԻՆ ԹԹՎԱԾՆԻ ԵՎ ՋՐԱԾՆԻ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա մ փ ո փ ու մ

Իոնկման սահմանների մեթոդով ուսումնասիրված են ատոմային ջրածնի և ատոմային թթվածնի ռեակցիաները պրոպիլենի հետ $590-670^{\circ}\text{C}$ -ում:

Ցույց է տրված, որ փոքր քանակներով (մինչև $0,05\%$) պրոպիլենի առկայության դեպքում, ածխածնի օքսիդի նոսրացված բոցում շղթաների ճյուղավորման էֆեկտիվ արագությունը պայմանավորվում է $\text{O} + \text{C}_3\text{H}_6 = \text{OH} + \text{C}_3\text{H}_5$ ռեակցիայի արագությամբ: Այդ ռեակցիայով է բացատրվում պրոպիլենի, որպես ածխածնի օքսիդի ալրման պրոցեսում հարուցիչի դերը:

Համեմատաբար մեծ քանակներով պրոպիլենի առկայության դեպքում ավելի մեծ դեր են խաղում պրոպիլենի հետ ջրածնի ատոմների ռեակցիաները՝ $\text{H} + \text{C}_3\text{H}_6 = \text{H}_2 + \text{C}_3\text{H}_5$, $\text{H} + \text{C}_3\text{H}_6 = \text{C}_3\text{H}_7$, որոնցում ջրածնի ատոմները փոխարինվում են ավելի քիչ ակտիվ ռադիկալներով: Այդ ռեակցիաներով է պայմանավորված ջրածնի բոցում պրոպիլենի՝ որպես ինհիբիտորի դերը:

Ստացված տվյալների հիման վրա հաշվված են պրոպիլենի հետ ատոմային ջրածնի և ատոմային թթվածնի ռեակցիաների արագության հաստատունները 640°C -ում, որոնք համապատասխանաբար հավասար են $4,8 \cdot 10^{-13}$ և $1,2 \cdot 10^{-11}$ սմ³ մոլեկ⁻¹ վրկ⁻¹:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Азатян, Цуй Мэн-Юань, А. Б. Налбандян, ДАН СССР 149, 1095 (1963).
2. В. В. Азатян, Ю. М. Гершензон, А. Б. Налбандян, Цуй Мэн-Юань, Изв. АН АрмССР, ХН 18, 201 (1963).
3. R. J. Cvetaovic', Canad. J. Chem. 36, 623 (1958).
4. R. J. Cvetaovic', J. Chem. Phys. 30, 19 (1959).
5. В. В. Азатян, Канд. диссертация. ИХФ АН СССР, 1963.
6. В. В. Азатян, В. В. Воеводский, А. Б. Налбандян, Кинетика и катализ 2, 340 (1961).
7. В. В. Азатян, Цуй Мэн-Юань, А. Б. Налбандян, ДАН АрмССР 36, 23 (1963).
8. В. В. Азатян, А. Б. Налбандян, Цуй Мэн-Юань, Кинетика и катализ (в печати).