

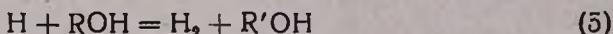
ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127.1+546.11+547.263+547.264

К. Т. Оганесян и А. Б. Налбандян

Определение констант скорости реакций атомарного водорода с пропиловыми и бутиловыми спиртами

В настоящей работе приводятся результаты измерений констант скорости реакций атома водорода со следующими спиртами: *n*-C₃H₇OH, *изо*-C₃H₇OH, *n*-C₄H₉OH и *трет*-C₄H₉OH, полученные методом пределов воспламенения [1, 2]. Следует отметить, что в литературе практически отсутствуют данные по реакциям атомарного водорода со спиртами; имеется лишь несколько работ, в которых изучалось взаимодействие атома водорода с метиловым спиртом. Метод пределов воспламенения основан на том, что добавки водосодержащих веществ, реагируя с активными центрами, ведущими цепь окисления водорода, приводят к образованию малоактивных радикалов, неспособных в заметной мере продолжать цепь. Общепринятый механизм горения водорода [3] при низких давлениях в присутствии небольших количеств спиртов можно записать в следующем виде:



где R = *n*-C₃H₇, *изо*-C₃H₇, *n*-C₄H₉ и *трет*-C₄H₉, R'OH — соответствующие малоактивные радикалы.

Ранее методом ЭПР нами было показано [4], что отрыв атома водорода происходит главным образом от группы CH₃ метилового спирта. Поэтому такой же механизм отщепления принимается для изученных в настоящем сообщении спиртов (см. реакцию 5).

Из условия самовоспламенения [5] для смесей 2H₂ + O₂ + xROH с учетом зависимости коэффициента диффузии активной частицы от давления и температуры можно получить для первого предела воспламенения следующее выражение:

$$P \cdot P_{\text{O}_2} = \frac{(k_4^0)_{\text{ROH}} \cdot T^{2.5}}{2k_2 \cdot 10^{18}} \left[1 + \frac{k_5 \cdot 10^{18}}{(k_1^0)_{\text{ROH}} \cdot T^{2.5}} \cdot P \cdot P_{\text{ROH}} \right] \quad (1)$$

DA-5938

где k_i — константы скорости соответствующих реакций, P — общее давление на пределе, P_{O_2} и P_{ROH} — парциальное давление кислорода и спирта соответственно. $(k_4^0)_{ROH} = \frac{23,2 \cdot 760}{d^2 \cdot (273)^{1,5}} \cdot D_{760}^{273}$ — величина, постоянная для данного сосуда и состава смеси [2]. D_{760}^{273} — коэффициент диффузии атомарного водорода при нормальных условиях в данной смеси.

Значение $(k_4^0)_{H_2} \approx (k_4^0)_{ROH}$ равно $0,09 \text{ мм/сек} \cdot \text{град}^{1/2}$.

Согласно уравнению (I), первый предел воспламенения с ростом содержания спирта должен повышаться. Из линейной зависимости $P \cdot P_{O_2} - P \cdot P_{ROH}$ легко определить тангенс угла наклона прямой $\text{tg } \alpha$ и отрезок „а“, отсекаемый ею на оси ординат:

$$\text{tg } \alpha = k_5/2k_2 \quad (II) \quad a = \frac{(k_4^0)_{ROH} \cdot T^{2,5}}{2k_2 \cdot 10^{19}} \quad (III)$$

Деля выражение (II) на (III), получаем:

$$\lg \frac{\text{tg } \alpha \cdot T^{2,5}}{a} = \lg \frac{k_5^0 \cdot 10^{19}}{(k_4^0)_{ROH}} - \frac{E_5}{2,303RT} \quad (IV)$$

Уравнение (IV) дает возможность рассчитать энергию активации реакции (5) и предэкспоненциальный множитель k_5^0 . Измерения первых пределов воспламенения в интервале температур $590\text{--}690^\circ\text{C}$ проводились в цилиндрическом сосуде из кварца ($d = 80 \text{ мм}$, $l = 195 \text{ мм}$), покрытом окисью магния для увеличения эффективности гетерогенной

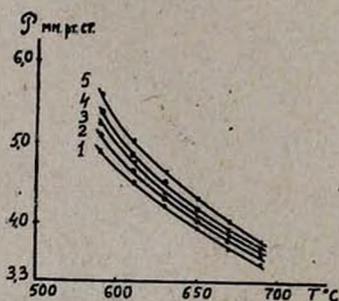


Рис. 1. Зависимость первых пределов воспламенения смесей $2H_2 + O_2 + x \text{ н-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ от температуры. Значения x в %: 1—0,0; 2—0,1; 3—0,2; 4—0,3; 5—0,4.

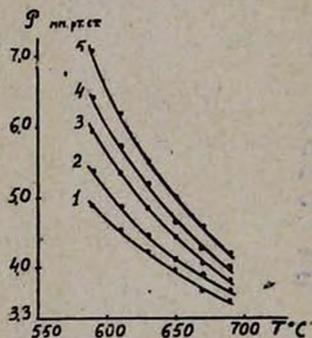


Рис. 2. Зависимость первых пределов воспламенения смесей $2H_2 + O_2 + x \text{ изо-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ от температуры. Значения x в %: 1—0,0; 2—0,1; 3—0,2; 4—0,3; 5—0,4.

рекомбинации атомов Н на стенке. Такое покрытие обеспечивает диффузионный характер гибели реакционных цепей [1, 2]. Схема установки и методика измерений описаны ранее [1, 2]. На рисунках 1—4 представлены первые пределы воспламенения смесей $2H_2 + O_2$, содержащих различные количества добавленных спиртов ROH. Во

всех случаях для сравнения приводится кривая первого предела воспламенения чистой смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$.

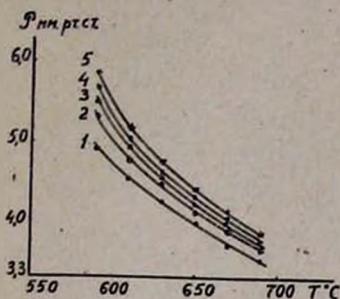


Рис. 3. Зависимость первых пределов воспламенения смесей $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + x \text{ n-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ от температуры. Значения x в %: 1—0,0; 2—0,05; 3—0,075; 4—0,10; 5—0,125.

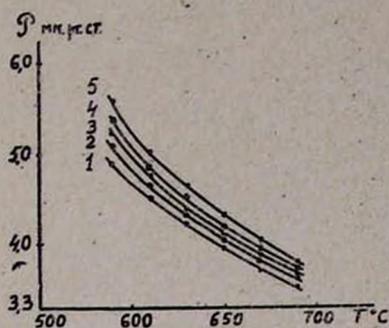


Рис. 4. Зависимость первых пределов воспламенения смесей $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + x \text{ трет-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ от температуры. Значения x в %: 1—0,0; 2—0,05; 3—0,075; 4—0,10; 5—0,15.

Из приведенных данных следует, что в соответствии с выражением (I) увеличение содержания спирта приводит к повышению предела. В координатах $P \cdot P_{\text{O}_2} - P \cdot P_{\text{RON}}$ получены 4 серии прямых при различных температурах (см. рис. 5—8). Используя отрезки, отсекаемые этими

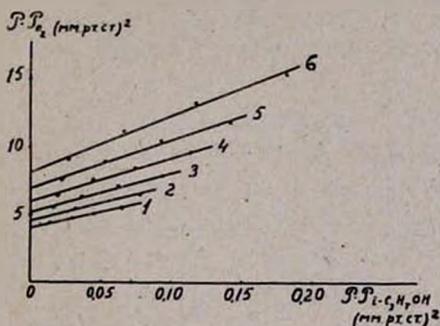


Рис. 5. Зависимость $P \cdot P_{\text{O}_2}$ от $P \cdot P_{\text{n-C}_4\text{H}_9\text{OH}}$ для смесей $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + x \text{ n-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ при температурах: 1—690, 2—670, 3—650, 4—630, 5—610, 6—590°.

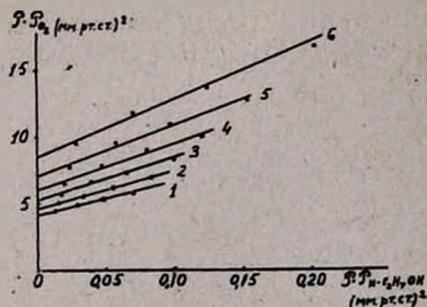


Рис. 6. Зависимость $P \cdot P_{\text{O}_2}$ от $P \cdot P_{\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{OH}}$ для смесей $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + x \text{ изо-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ при температурах: 1—690, 2—670, 3—650, 4—630, 5—610, 6—590°.

прямыми на оси ординат, и величины $\text{tg } \alpha$, можно определить зависимость $\text{lg} \frac{\text{tg } \alpha \cdot T^{2.5}}{a}$ от $\frac{1}{T}$, которая, согласно (IV), носит линейный характер (рис. 9, 10). Из наклона полученных прямых и отрезков „а“

найлены следующие значения энергий активации и предэкспоненциальные множители соответствующих реакций.

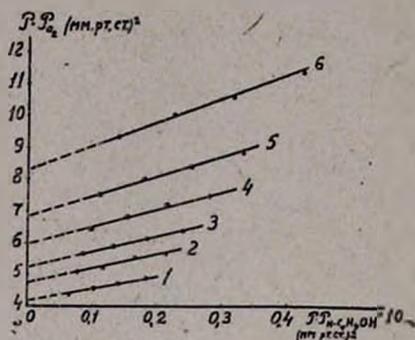


Рис. 7. Зависимость $P \cdot P_{O_2}$ от $P \cdot P_{n-C_4H_9OH}$ для смесей $2H_2 + O_2 + x n-C_4H_9OH$ при температурах: 1—690, 2—670, 3—650, 4—630, 5—610, 6—590°.

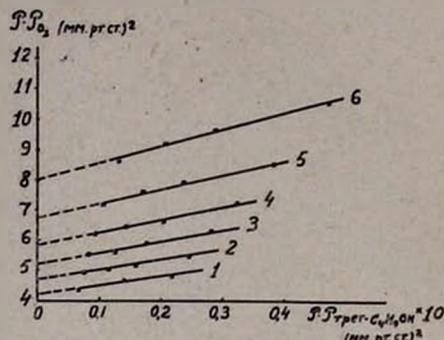


Рис. 8. Зависимость $P \cdot P_{O_2}$ от $P \cdot P_{трет-C_4H_9OH}$ для смесей $2H_2 + O_2 + x трет-C_4H_9OH$ при температурах: 1—690, 2—670, 3—650, 4—630, 5—610, 6—590°.

Таблица 1

Реакция	$K \cdot 10^{10}$ в $см^3/мол \cdot сек$	E в ккал/моль
$H + n-C_4H_9OH = H_2 + n-C_4H_9OH$	$0,46 \pm 0,10$	6500 ± 500
$H + \text{изо-}C_4H_9OH = H_2 + \text{изо-}C_4H_9OH$	$0,41 \pm 0,08$	6400 ± 500
$H + n-C_4H_9OH = H_2 + n-C_4H_9OH$	$0,33 \pm 0,09$	5100 ± 600
$H + \text{трет-}C_4H_9OH = H_2 + \text{трет-}C_4H_9OH$	$0,28 \pm 0,09$	5300 ± 500

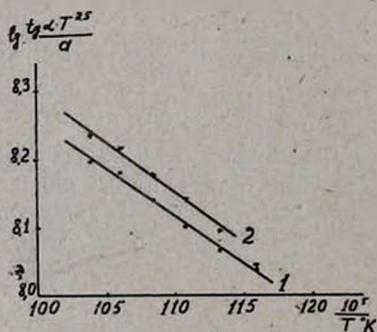


Рис. 9. Зависимость $\lg \operatorname{tg} \alpha \cdot T^{2,5}/a$ от $1/T^\circ K$ для смесей: 1— $2H_2 + O_2 + \text{изо-}C_4H_9OH$; 2— $2H_2 + O_2 + n-C_4H_9OH$.

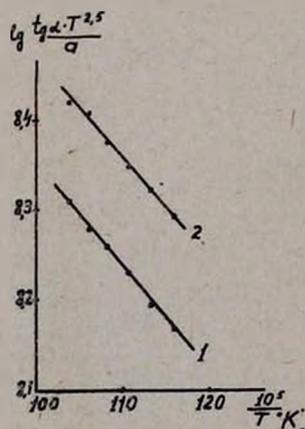


Рис. 10. Зависимость $\lg \operatorname{tg} \alpha \cdot T^{2,5}/a$ от $1/T^\circ K$ для смесей: 1— $2H_2 + O_2 + \text{трет-}C_4H_9OH$; 2— $2H_2 + O_2 + n-C_4H_9OH$.

Рассмотрим, как выполняется граничное условие уравнения (1). В соответствии с теорией метода пределов воспламенения отрезки „а“ должны быть равны:

$$a = p^{H_2} \cdot p_{O_2}^{H_2} \cdot \frac{(D_H)_{ROH}}{(D_H)_{H_2}} \quad (1)$$

где p^{H_2} — общее давление на пределе воспламенения смеси $2H_2 + O_2$, $p_{O_2}^{H_2}$ — парциальное давление кислорода на том же пределе. $(D_H)_{H_2}$ и $(D_H)_{ROH}$ — коэффициенты диффузии атома Н в смесях $2H_2 + O_2$ и $2H_2 + O_2 + xROH$. Так как максимальное содержание ROH не превышает 0,5% и это изменение состава водородо-кислородной смеси очень слабо сказывается на величине коэффициента диффузии активной частицы, принимаем $(D_H)_{ROH} \approx (D_H)_{H_2}$. В таблице 2 приведены значения „а“ и произведения $p^{H_2} \cdot p_{O_2}^{H_2}$ при различных температурах.

Таблица 2

Т. в °С	$p^{H_2} \cdot p_{O_2}^{H_2}$ мм ²	а, мм ²			
		Н + н-С ₃ H ₇ OH	Н + изо-С ₃ H ₇ OH	Н + н-С ₄ H ₉ OH	Н + трет-С ₄ H ₉ OH
590	8,0	8,5	8,1	8,3	8,0
610	6,8	7,1	7,0	6,8	6,7
630	6,0	6,0	6,0	6,0	5,8
650	5,3	5,3	5,2	5,2	5,2
670	4,6	4,6	4,5	4,7	4,7
690	4,2	4,1	4,1	4,2	4,2

Как видно из таблицы, данные хорошо согласуются. Из температурной зависимости „а“ можно определить энергию активации реакции разветвления k_2 и предэкспоненциальный множитель k_2^0 . Среднее значение найденной таким образом величины оказалось равным:

$$k_2 = (1,28 \pm 0,3) \cdot 10^{-10} e^{\frac{-15800 \pm 700}{RT}} \text{ см}^3/\text{мол} \cdot \text{сек.}$$

Оно находится в хорошем согласии с имеющимися в литературе величинами [1, 6]. Таким образом, выполнение граничного условия уравнения (1) в пределах погрешностей эксперимента и точности расчета коэффициента диффузии свидетельствует о правильности принятого механизма горения водорода на первом пределе воспламенения в присутствии небольших количеств спирта. Как и следовало ожидать, энергия активации реакции (5) для бутиловых спиртов, оказалась меньше, чем для пропиловых. Небольшая разница, найденная в энергиях активации изомерных спиртов (100—200 кал/моль) находится в пределах точности примененного метода. Закономерности в реак-

ционной способности простых спиртов гомологического ряда по отношению к атому водорода будут рассмотрены в следующей публикации.

Институт химической физики
АН СССР

Поступило 2 IX 1964

Կ. Ց. Հովհաննիսյան և Ա. Բ. Նալբանդյան

ՊՐՈՊԻԼԱՅԻՆ ԵՎ ԲՈՒՏԻԼԱՅԻՆ ԱԼԿՈՂՈԼՆԵՐԻ ՇԵՏ ԱՏՈՄԱԿԱՆ ՋՐԱԾՆԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ՀԱՍՏԱՏՈՒՆՆԵՐԻ ՈՐՈՇՈՒՄԸ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Բռնկման առաջին սահմանների չափման միջոցով ուսումնասիրված են առումական ջրածնի ռեակցիաները պրոպիլալին և բուտիլալին ալկոհոլների հետ՝ փոքր քանակներով նշված ալկոհոլները պարունակող ջրածնի և թթվածնի ստեխիոմետրիկ խառնուրդում: Չափումները կատարվել են 570—690° ջերմաստիճանային տիրույթում, կվարցե անոթում, որը ներսից պատված է եղել մաքնեզիումի օքսիդով՝ շղթաների հետերոգեն խզումը դիֆուզիոն մարդում ապահովելու համար:

Ալկոհոլի մոլեկուլներն այրման պրոցեսի համար հանդիսանում են ինհիբիտորներ, որը պայմանավորված է $H + ROH = H_2 + R'OH$ ռեակցիայով: Համապատասխան ռեակցիաների արագությունների չափված հաստատունները հավասար են՝

$$K_{H+1-C_3H_7OH} = (0,46 \pm 0,10) \cdot 10^{-10} e^{(-6500 \pm 500/RT)} \text{ սմ}^3/\text{մոլ} \cdot \text{վարկ.}$$

$$K_{H+1-C_4H_9OH} = (0,41 \pm 0,08) \cdot 10^{-10} e^{(-6400 \pm 500/RT)}$$

$$K_{H+1-C_2H_5OH} = (0,33 \pm 0,09) \cdot 10^{-10} e^{(-5100 \pm 600/RT)}$$

$$K_{H+1,1-C_2H_5OH} = (0,28 \pm 0,09) \cdot 10^{-10} e^{(-5300 \pm 500/RT)}$$

Բուտիլալին ալկոհոլների դեպքում ակտիվացման էներգիաները, ինչպես և ենթադրվում էր, ավելի փոքր են, քան պրոպիլալին սպիրտների դեպքում: Իզոմերային սպիրտների ակտիվացման էներգիաների միջև եղած ոչ մեծ տարբերությունը գտնվում է կիրառված մեթոդի ճշգրտության սահմաններում: Ստացված մեծությունների ճշտությունն ստուգելու նպատակով որոշել ենք ճյուղավորման ռեակցիայի՝ $H + O_2 = OH + O$ արագության հաստատունը $K_2 = (1,28 \pm 0,3) \cdot 10^{-10} e^{(-15800 \pm 700/RT)}$ սմ³/մոլ·վարկ., որը մոտ է գրականության մեջ եղած տվյալներին:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Азатян, В. В. Воеводский, А. Б. Налбандян, Кинетика и катализ 2, 340 (1961).
2. В. В. Азатян, Канд. диссертация. Москва, 1963.

3. *Н. Н. Семенов*, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. АН СССР, Москва, 1958; *А. Б. Налбандян, В. В. Воеводский*, Механизм окисления и горения водорода. АН СССР, Москва—Ленинград, 1948. *B. Lewis, G. von Elbe*, Combustion Flames and Explosion of Gases. N.-Y., 1951.
4. *В. В. Азатян, А. Б. Налбандян, К. Т. Оганесян*, ДАН СССР 157, 930 (1964).
5. *Н. Н. Семенов*. Цепные реакции. ГХТИ, Москва, 1934.
6. *G. L. Schott, J. L. Kinsey*, J. Chem. Phys. 29, 1174 (1958).