ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XX, № 8, 1967

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124-13+541.127

МЕТОД ПРЕДЕЛОВ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ ПРИ ГЕТЕРОГЕННОМ ОБРЫВЕ ЦЕПЕЙ В ДИФФУЗИОННОЙ ОБЛАСТИ

В. В. АЗАТЯН

Метод пределов воспламенения — один из немногих методов, позволяющих определить константы скоростей элементарных химических реакций при температурах процессов окисления и горения. Для этой цели используются как верхний [1, 2] так и нижний пределы [3—5].

Поскольку применение метода пределов требует точного знания механизма реакции при горении, то при измерении второго предела с целью определения констант скоростей используются только водородо-кислородные смеси, содержащие малые добавки тех веществ, реакции которых изучаются. В пламени этих смесей скорости обрыва и разветвления цепей определяются только реакциями атомов водорода. Поэтому, путем измерения вторых пределов воспламенения изучаются лишь реакции атомарного водорода. При этом большие искажения могут вызвать пары образующейся воды, устранение влияния которых связано с осложнениями методики [1]. Кроме того, влияние гетерогенного обрыва цепей при температурах, близких к температуре мыса полуострова воспламенения с одной стороны и реакции радикалов HO_2 при высоких температурах, приводящие к регенерации активных центров цепи — с другой, ограничивают температурную область измерения, так как оба эти фактора не поддаются учету.

Для определения констант скоростей гомогенных реакций путем измерения нижнего предела требуется знание констант скорости гетерогенной рекомбинации активных центров цепей. Если последние рекомбинируют не в диффузионной области, то константу рекомбинации можно рассчитать лишь при известном коэффициенте рекомбинации [6, 7[, нестабильность величины которого, однако, даже в условиях одного и того же эксперимента, осложняет метод и сильно снижает его точность.

Константы скоростей можно определить со значительно большей точностью, и значения пределов стабилизируются, если обеспечить

течение реакций гетерогенного обрыва цепей в диффузионной области. В этом случае константа скорости рекомбинации равна

$$k_{\text{гет}} = a\frac{D}{d^2}, \qquad (I)$$

где D — коэффициент диффузии активного центра, d — диаметр сосуда, a — численный множитель, зависящий от формы сосуда и равный, например для цилиндрического сосуда, 23,2 [6, 7].

Таким образом, в диффузионной области константу гетерогенной рекомбинации атомов и радикалов можно рассчитать по коэффициенту диффузии, т. е. с большой точностью и независимо от состояния поверхности сосуда [4, 5].

Ранее нами отмечалось [4, 5], что для изучения методом пределов воспламенения реакций атомарного кислорода необходимо выбрать систему, в которой эти реакции определяют величину эффективной скорости разветвления или обрыва цепей. В качестве такой системы нами было выбрано пламя смесей CO и O_2, содержащее малые добавки изучаемых веществ [4, 5, 8].

Для обеспечения течения обрыва цепей в диффузионной области стенки реакционного сосуда покрывались окисью магния, на которой атомы кислорода [9—11] и водорода [9, 10] рекомбинируют очень эффективно.

В настоящей работе рассматривается кинетика гетерогенной рекомбинации атомов H и O на MgO в условиях нижнего предела воспламенения смесей CO и O_2, содержащих малые добавки водорода или других водородсодержащих веществ.

Рассмотрим, в какой степени должен снизиться предел воспламенения смеси CO и O_2, содержащей маленькую добавку H_2, при разбавлении инертным газом в случае обрыва цепей в диффузионной области и сравним это с экспериментально обнаруженным понижением.

В случае малых добавок H_2 механизм реакции при низких давлениях представится следующей схемой: [4, 5]

$H_2 + O_2 = 2OH$	(0)	$O + H_2 = OH + H$	(3)
$OH + CO = CO_2 + H$	(1)	$H +$ стенка $\longrightarrow$ обрыв	(4)
$H + O_2 = OH + O$	(2)	$O +$ стенка $\longrightarrow$ обрыв	(5)

Нужно отметить, что в работах, выполненных до 1960 года, реакция (5) в механизме горения CO не учитывалась. Между тем, без учета этой реакции количественное описание процесса невозможно [5]. Реакции квадратичного обрыва цепей в схеме не учитываются, так как при воспламенении вблизи предела концентрации атомов и радикалов несравненно меньше концентраций исходных веществ [7, 12].

Приведенный механизм подтверждается результатами изучения кинетики горения [13, 14] и пределов воспламенения [4, 5, 8, 14, 15]

этих смесей, а также непосредственной идентификацией атомарного водорода, кислорода [5, 16, 17] и гидроксильных радикалов [18] в пламени и изучением зависимости концентраций этих частиц от величины добавки [5].

На основе приведенного механизма из критического условия самовоспламенения [19] получается следующее выражение для нижнего предела:

$$(O_2) = \frac{k_4}{2k_2}\left[1 + \frac{k_5}{k_3(H_2)}\right], \qquad \text{(II)}$$

где номера констант скоростей соответствуют номерам реакций в приведенном механизме, (O_2) и (H_2) — концентрации O_2 и H_2 в единицах число частиц/$см^3$.

Учитывая зависимость коэффициента диффузии от давления и температуры [20], обозначим:

$$k^{\circ}_{\text{гет}} = \frac{23{,}2}{d^2} \cdot \frac{760}{(273)^n} D^{273}_{760}, \qquad \text{(III)}$$

где D^{273}_{760} — коэффициент диффузии при нормальных условиях, значение n — лежит между 1,5 и 1,8, приближаясь к 1,5 с повышением температуры. Тогда, согласно (I)

$$k_{\text{гет}} = k^{\circ}_{\text{гет}} \frac{T^n}{P}, \qquad \text{(IV)}$$

где P давление смеси, T — температура.

Подставив значения k_4 и k_5 в (II), учитывая (IV) и заменив концентрации парциальными давлениями, получаем

$$Pp_{O_2} = \frac{k_4^0 T^{n+1}}{2k_2 10^{19}}\left(1 + \frac{k_5^0 T^{n+1}}{k_3 P p_{H_2} 10^{19}}\right) \qquad \text{(V)}$$

Учитывая, что $p_{O_2} = f_{O_2}P$ и $p_{H_2} = f_{H_2}P$, где f_{O_2} и f_{H_2} молярные доли O_2 и H_2, и обозначив $\frac{k_5^0 T^{n+1}}{10^{19} k_3} = a$, напишем выражение (V) для смеси, неразбавленной инертным газом:

$$P^2 f_{O_2} = \frac{k_4^0 T^{n+1}}{2k_2 10^{19}}\left(1 + \frac{a}{P^2 f_{H_2}}\right), \qquad \text{(Va)}$$

и для разбавленной смеси

$$P_p^2 (f_{O_2})_p = \frac{k_4^2 T^{n+1}}{2k_2 10^{19}}\left[1 + \frac{a}{P_p^2 (f_{H_2})_p}\right] \qquad \text{(Vb)}$$

Индексы p (Vb) показывают, что величины относятся к разбавленной смеси. Величины k_4^0 и k_5^0 (следовательно и a) при данной температуре постоянны с точностью постоянства коэффициента диффузии, как это следует из (III).

Поделив (Va) на (Vb) и умножив обе части полученного уравнения на $P^2 f_{H_2}/P_p^2 (f_{H_2})_p$, имеем:

$$P^4 f_{O_2} f_{H_2}/P_p^4 (f_{O_2})_p (f_{H_2})_p = \frac{P^2 f_{H_2} + a}{P_p^2 (f_{H_2})_p + a}. \qquad \text{(VI)}$$

Поскольку разбавление инертным газом не нарушает отношение концентраций H_2 и O_2, т. е.

$$\frac{f_{O_2}}{f_{H_2}} = \frac{(f_{O_2})_p}{(f_{H_2})_p} \qquad \text{или} \qquad \frac{f_{O_2}}{(f_{O_2})_p} = \frac{f_{H_2}}{(f_{H_2})_p},$$

то (VI) можно записать в виде:

$$\frac{P^4 f_{H_2}^2}{P_p^4 (f_{H_2})_p^2} = \frac{P^2 f_{H_2} + a}{P_p^2 (f_{H_2})_p + a}. \qquad \text{(VII)}$$

Это равенство имеет место только при

$$P^2 f_{H_2} = P_p^2 (f_{H_2})_p \qquad \text{(VIII)}$$

Действительно, обозначив для удобства $P^2 f_{H_2} = \eta$, $P_p^2 (f_{H_2})_r = \eta_p$ перепишем (VII) в виде:

$$\frac{\eta^2}{\eta_p^2} = \frac{\eta + a}{\eta_p + a}.$$

Умножив обе части на $\frac{\eta_p^2}{\eta + a}$, получим:

$$\frac{1}{\eta_p} + \frac{a}{\eta_p^2} = \frac{1}{\eta} + \frac{a}{\eta^2}$$

или

$$\frac{1}{\eta_p} - \frac{1}{\eta} = a\left(\frac{1}{\eta^2} - \frac{1}{\eta_p^2}\right) = -a\left(\frac{1}{\eta_p} - \frac{1}{\eta}\right)\left(\frac{1}{\eta_p} + \frac{1}{\eta}\right) \qquad \text{(IX)}$$

Если бы η_p не была равна η, то обе части равенства (IX) можно было бы сократить на $1/\eta_p - 1/\eta$. Тогда получилось бы

$$1 = -a\left(\frac{1}{\eta_p} + \frac{1}{\eta}\right).$$

Поскольку, однако, η, η_p и a положительны, то это равенство исключено. Это значит, что $\eta = \eta_p$, т. е. имеет место равенство (VIII).

С целью экспериментальной проверки выполнения этого условия нами был измерен предел воспламенения смеси, содержащей 6,1% H_2, и предел той же смеси, разбавленной азотом в 1,7 раза (рис. 1). Выбор азота в качестве инертного разбавителя определялся близостью его газокинетических характеристик к соответствующим величинам для окиси углерода и кислорода. Из данных, приведенных на рисунке 1, определены величины $P^2 f_{H_2}$ и $P_p^2 (f_{H_2})_p$, представленные в таблице 1.

Из таблицы следует, что во всем интервале температур очень хорошо выполняется условие (VIII), что указывает на диффузионный характер обрыва цепей. О протекании, например, реакции (5) в диффузионной области свидетельствует также выполнение критерия [6, 7]

$$\frac{\gamma d}{\lambda} \gg 1, \qquad \text{(X)}$$

где γ — эффективность рекомбинации активного центра на стенке, λ — длина свободного пробега, d — диаметр сосуда. При расчете λ были использованы газокинетические диаметры атомов O и молекул O_2, равные 2,73 [5, 21] и 3,62 Å [20], соответственно.

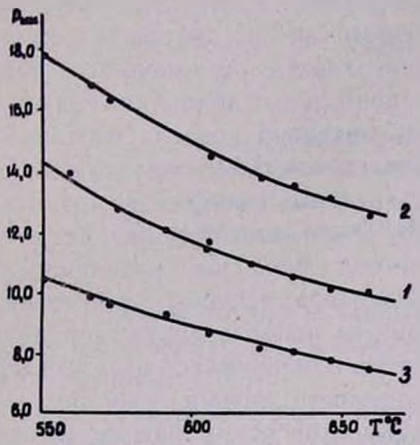

Рис. 1. Влияние разбавления инертным газом (в 1,7 раза) на первый предел воспламенения смеси $2CO + O_2 + 6{,}1\%$ H_2. *1* — предел неразбавленной смеси, *2* — суммарное давление на пределе после разбавления, *3* — парциальное давление горючей смеси после разбавления.

Таблица 1

	$P^2 f_{H_2}$	$P_p^2 (f_{H_2})_p$
T°C	*мм²*	*мм²*
570	1,56	1,49
590	1,33	1,27
610	1,17	1,12
630	1,01	1,0
650	1,00	0,89
660	0,87	0,84

В различных сериях опытов добавки H_2 заменялись на другие водородсодержащие вещества [5], применялись реакционные сосуды различных диаметров. Минимальное значение d/λ в этих опытах, соответствующее максимальной температуре (933°K), превышает $9{,}7 \cdot 10^2$. Величина λ быстро уменьшается с уменьшением температуры и, значит, с ростом предела воспламенения. Согласно Гривсу и Линнету [9], эффективность рекомбинации атомов O на MgO при 23°C равна $2{,}5 \cdot 10^{-2}$ и уже при этом значении, т. е. меньшем, чем при условиях наших опытов, $(\gamma d/\lambda)_{min} = 24$, т. е. даже минимальное значение $\gamma d/\lambda$ намного больше единицы.

Таким образом, как опыты по разбавлению смесей инертным газом, так и выполнение условия (X), показывают, что обрыв цепей протекает в диффузионной области. Протекание реакций (4) и (5) в

диффузионной области подтверждается также выполнением линейной зависимости Pp_{O_2} от $1/Pp_{H_2}$ в хорошем согласии с уравнением (V) [5, 8].

Об этом свидетельствует также очень хорошая воспроизводимость величин пределов воспламенения. Для проверки воспроизводимости проводились повторные (контрольные) измерения пределов смеси данного состава после проведения опытов с смесями другого состава. На рисунке 2 результаты этих измерений в одной из серий опытов обозначены крестиками. Треугольниками обозначены значения пределов воспламенения смеси $2H_2 + O_2$, полученные после смывания MgO с поверхности реакционного сосуда и повторного покрытия. Расхождение значений предела воспламенения данной смеси в разных сосудах одинаковых размеров не превышает 2%. Это намного повышает точность метода пределов воспламенения. Благодаря течению гетерогенного обрыва цепей в диффузионной области, одновременно отпадает необходимость знания величин коэффициентов рекомбинации активных центров для определения констант скорости элементарных реакций, т. е. развитым нами методом определяется не относительная величина константы, как это имеет место при измерении первого предела в кинетической области обрыва цепей или при измерении второго предела, а абсолютная величина.

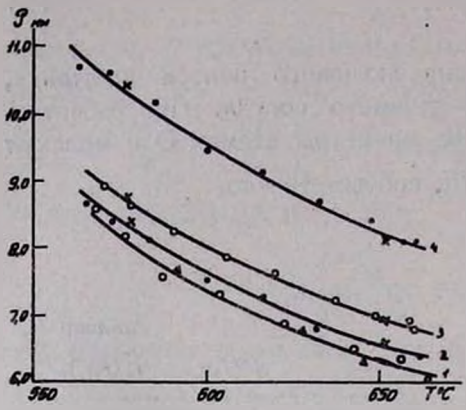

Рис. 2. Зависимость нижних пределов воспламенения смеси $2H_2 + O_2$ (I) и смесей $2CO + O_2 + H_2$ от температуры в сосуде диаметром 54 *мм*. *1*—Значения x в процентах(?), *2*—5,26, *3*—3,06, *4*— 1,01. Треугольниками обозначены значения предела воспламенения смеси $2H_2 + O_2$, полученные после смывания MgO с поверхности сосуда и повторного покрытия.

Достигнутая точность и возможность определения абсолютной величины констант скорости элементарных реакций позволяют количественно изучить скорости реакций атомов водорода в сложной молекуле в зависимости от их положения, а также изотопный эффект в химических реакциях. Этим методом нами были определены константы скорости ряда реакций атомов водорода и кислорода [4, 5, 8, 15, 22]. Предэкспоненциальные множители констант скорости и энергия активации этих реакций представлены в таблице 2.

Нужно отметить, что отношение констант скорости реакций (3) и (2) нами определялось также из данных по изучению методом ЭПР горения CO и O_2 в присутствии малых добавок H_2. Измерялись концентрации атомов H и O. Использование условия максимума на кинетической кривой атомарного кислорода заметно упрощает определение этого отношения. Значение $(k_3/k_2)_{650}$ оказалось равным 8,4, в хорошем согласии с величинами k_3 и k_2, приведенными в таблице 2.

Таблица 2

Реакция	$K^\circ 10^{10}$ (*см*³/молек·сек.)	E (ккал/моль)
$H + O_2 = OH + O$	1,4	16,3 ± 0,8
$H + CH_4 = H_2 + CH_3$	0,2	10,6 ± 1,0
$H + C_2H_6 = H_2 + C_2H_5$	1,2	9,5 ± 2,0
$H + C_3H_8 = H_2 + C_3H_7$	0,9	7,2 ± 2,0
$H + n\text{-}C_4H_{10} = H_2 + C_4H_9$	0,6	6,7 ± 2,0
$O + H_2 = OH + H$	0,9*	11,7 ± 0,8
$O + CH_4 = OH + CH_3$	0,9	8,7 ± 0,8
$O + C_2H_6 = OH + C_2H_5$	1,4	7,5 ± 1,0
$O + C_3H_8 = OH + C_3H_7$	1,7	6,2 ± 1,0
$O + n\text{-}C_4H_{10} = OH + C_4H_9$	1,1	4,6 ± 1,0
$D + O_2 = OD + O$	0,8	14,9 ± 0,8

* По допущенной нами описке в работе [4] для этого предэкспоненциального множителя вместо правильного значения $0{,}9 \cdot 10^{-10}$ *см*³ молек.⁻¹ сек.⁻¹ приведено $1{,}1 \cdot 10^{-10}$. Эта описка нами исправлена в работе [5].

По предварительным данным атомарный кислород при 630° реагирует с группами CH_2 в *н*-бутане приблизительно вдвое быстрее, чем с группами CH_3.

Более полные данные по изучению зависимости скорости реакций атомов водорода в сложной молекуле от их положения и по изучению изотопного эффекта в химических реакциях будут опубликованы отдельно. Работа по дальнейшему расширению области применения метода пределов воспламенения продолжается.

Институт химической физики
АН СССР

ԴԻՖՈՒԶԻՈՆ ՏԻՐՈՒՅԹՈՒՄ ՇՂԹԱՆԵՐԻ ՀԵՏԵՐՈԳԵՆ ՀԱՏՄԱՆ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ ԲՌՆԿՄԱՆ ՍԱՀՄԱՆՆԵՐԻ ՄԵԹՈԴԸ

Վ. Վ. ԱԶԱՏՅԱՆ

Ամփոփում

Քննարկված է բռնկման սահմանների մեթոդը։ Ցույց է տրված, որ այն դեպքում, երբ ռեակցիոն շղթաների հետերոգեն հատումն ընթանում է դիֆուզիոն տիրույթում, կարելի է, ելնելով բռնկման ներքին սահմանի մեծությունից, մեծ ճշտությամբ որոշել ատոմային և ռադիկալային ռեակցիաների

արագության հաստատունների բացարձակ արժեքները, ընդ որում, տվյալ ռեակցիայի արագության հաստատունը որոշելիս որևէ այլ ռեակցիայի հաստատունի մեծությունն իմանալ չի պահանջվում։

Ապացուցված է, որ ռեակցիոն անոթի պատերը մագնեզիումի օքսիդով պատելու դեպքում ապահովվում է շղթաների հատման ընթացքը դիֆուզիոն տիրույթում։

Այդ մեթոդով չափված են մի շարք միացությունների հետ ատոմային ջրածնի և ատոմային թթվածնի ռեակցիաների արագության հաստատունները։ Ստացված մեծությունները ներկայացված են աղյուսակում։

Զարգացրած մեթոդով կարելի է ուսումնասիրել կինետիկական առաջնային իզոտոպային էֆեկտը, ինչպես նաև առանձին-առանձին որոշել բարդ մոլեկուլում տարբեր դիրքեր գրավող ջրածնի ատոմների ռեակցիաների արագության հաստատունները։

ЛИТЕРАТУРА

1. *Н. Н. Тихомирова, В. В. Воеводский*, Цепные реакции окисления углеводородов в газовой фазе. АН СССР, Москва, 1955.
2. *R. R. Baldwin, D. W. Cowe*, Trans. Faraday Soc., 58, 1768 (1962).
3. *Н. И. Гольбань, А. Б. Налбандян*, ЖФХ, 34, 1757 (1962).
4. *В. В. Азатян, В. В. Воеводский, А. Б. Налбандян*, Кинетика и катализ, 2, 340 (1961).
5. *В. В. Азатян*, Кандидатская диссертация, ИФХ АН СССР, Москва, 1963.
6. *А. Б. Налбандян, В. В. Воеводский*, Механизм окисления и горения водорода АН СССР, Москва—Ленинград, 1948.
7. *Н. Н. Семенов*, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, АН СССР, 1958.
8. *В. В. Азатян, А. Б. Налбандян, Цуй-Мен-Юань*, ДАН СССР, 147, 361 (1962).
9. *J. C. Greaves, J. W. Linnett*, Trans. Faraday Soc., 55, 1346 (1959).
10. *D. R. Warren*, Trans. Faraday Soc., 53, 199, 206 (1957).
11. *Г. К. Лавровская, В. В. Воеводский*, ЖФХ, 25, 1050 (1951).
12. *Г. Льюис, Г. Эльбе*, Горение, пламя и взрывы в газах; АН СССР, Москва—Ленинград, 1948.
13. *Я. Б. Зельдович, Н. Н. Семенов*, ЖЭТФ, 10, 1427 (1940).
14. *В. Н. Кондратьев*, Спектроскопическое изучение химических газовых реакций, АН СССР, Москва—Ленинград, 1944.
15. *Buckler, R. G. N. Norrish*, Proc. Roy. Soc., A—167, 318 (1938). *В. В. Азатян, А. Б. Налбандян, Цуй-Мен-Юань*, ДАН АрмССР, 36, 23 (1963).
16. *В. В. Азатян, Л. А. Акопян, А. Б. Налбандян*, ДАН АрмССР, 35, 123 (1962).
17. *В. В. Азатян, А. Б. Налбандян, К. Т. Оганесян*, ДАН СССР, 157, 931 (1964).
18. *В. В. Азатян, В. И. Веденеев, Ю. М. Гершензон, О. Н. Глебова, А. Б. Налбандян*, ДАН СССР, 168, 851 (1966).
19. *Н. Н. Семенов*, Цепные реакции, Госхимиздат, Москва, 1934.
20. *С. Чемпен, Г. Каулинг*, Математическая теория неоднородных газов, ИЛ, Москва, 1960.
21. *J. E. Morgan, H. S. Shiff*, Canad. J. Chem., 42, 2300 (1964).
22. *В. В. Азатян, А. Б. Романович, С. Г. Сысоева*, Физика горения и взрыва, 1, 78, 1967.