

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.126+541.127+546.11

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МАЛЫХ ДОБАВОК БЕНЗОЛА НА
 СКОРОСТЬ ГОРЕНИЯ ВОДОРОДА И ОКСИ УГЛЕРОДА
 ПРИ НИЗКИХ ДАВЛЕНИЯХ

КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ РЕАКЦИЙ $\text{H} + \text{C}_6\text{H}_6$ И $\text{O} + \text{C}_6\text{H}_6$

Т. Г. МКРЯН, К. Т. ОГАНЕСЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Лаборатория химической физики АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 29 V 1970

На статической вакуумной установке в интервале температур 883—963° К изучено влияние бензола на нижние пределы самовоспламенения смесей $4\text{H}_2 + \text{O}_2$ и $2\text{CO} + \text{O}_2$. Установлено ингибирующее действие добавок бензола на скорость горения водорода, вследствие чего наблюдалось повышение нижнего предела самовоспламенения смесей $4\text{H}_2 + \text{O}_2$.

В случае горения окиси углерода при малых содержаниях C_6H_6 происходит интенсификация процесса, связанная с реализацией акта разветвления $\text{H} + \text{O}_2 = \text{OH} + \text{O}$. Ввиду усиления роли реакции $\text{H} + \text{C}_6\text{H}_6$, приводящей к обрыву реакционных цепей, дальнейшее увеличение концентрации бензола (>0,5%) приводит к торможению горения. Найденны следующие значения эффективных констант скорости

$$K_{\text{H} + \text{C}_6\text{H}_6} = (2,05 \pm 0,90) \cdot 10^{13} \exp(-8700 \pm 1000/RT) \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$$

$$K_{\text{O} + \text{C}_6\text{H}_6} = (15,11 \pm 6,02) \cdot 10^{13} \exp(-5500 \pm 900/RT) \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$$

Рис. 2, табл. 1, библиографические ссылки 10.

Элементарная реакция атомов водорода с бензолом мало изучена.

Имеющиеся литературные данные получены, в основном, при низких температурах. Так, Сауер и Уорд [1] исследовали взаимодействие атомарного водорода с бензолом при 298, 300 и 357°К и давлениях порядка 50 атм. Они показали, что в этих условиях реакция идет с «прилипанием» атомарного водорода и образованием гексаденильного радикала. Вычисленная ими константа скорости при 298° равна $0,37 \cdot 10^8 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$, энергия активации — 3 ккал/моль.

С этими данными согласуются результаты Аллена, Мелвилла, Робба [2] и Янга [3], которые нашли при комнатной температуре следующие величины констант: $1,1 \times 10^8 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ и $0,1 \times 10^8 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$, соответственно. Шифф и Стеск [4] изучили реакцию атомов Н, вытягиваемых из разряда с бензолом при температурах, близких к комнатной. Авторы считают, что в реакции $\text{H} + \text{C}_6\text{H}_6$ происходит отщепление атома Н от молекулы углеводорода. Энергия активации этой реакции, по их данным, <7 ккал/моль.

При сравнительно высоких температурах и низких давлениях, т. е. в условиях близких к нашим, сделана работа Панфилова и Воеводского [5], которые для реакции $\text{H} + \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{H}_2 + \text{C}_6\text{H}_5$ получили константу скорости, равную

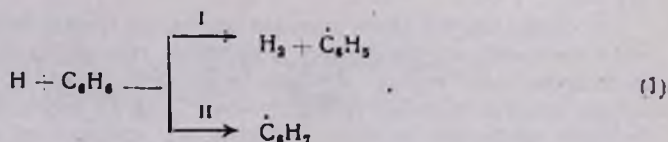
$$K = 7,95 \cdot 10^{13} \exp(-6400/RT) \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}.$$

Относительно взаимодействия атомов кислорода с бензолом имеется несколько публикаций, в частности [6,7], однако количественные параметры этой реакции даются лишь в работе Авраменко, Колесникова и Савиновой [7], определивших константу скорости реакции $\text{O} + \text{C}_6\text{H}_6$ в температурном интервале 338—523°K. По их данным,

$$K_{\text{O} + \text{C}_6\text{H}_6} = 1,75 \cdot 10^{13} e^{-4760/RT} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}.$$

Для объяснения образующихся продуктов (фенол, формальдегид и др.) авторы предполагают протекание реакции как с разрывом цикла, так и без него. Поэтому полученная ими константа не может быть приписана какому-либо определенному акту.

Мы изучили взаимодействие атомов H и O с C_6H_6 методом нижнего предела самовоспламенения смесей водорода с кислородом и CO с O_2 [8—10]. Опыты проводились на статической вакуумной установке в интервале 883—863°K. Исходя из известного механизма окисления водорода, следовало ожидать ингибирующего влияния добавок бензола вследствие увода водородных атомов по реакции $\text{H} + \text{C}_6\text{H}_6$. Хотя при таких температурах предпочтителен элементарный акт с отрывом водорода, тем не менее не исключена возможность «прилипания» атома H. Следовательно, процесс, приводящий к ингибированию горения, можно представить в виде двух одновременно протекающих реакций



В обоих случаях происходит гомогенный обрыв цепей, так как вероятность восстановления активных центров через радикалы C_6H_5 и C_6H_7 мала. Согласно теории, чем больше содержание ингибитора, тем эффективнее происходит торможение процесса горения. Это наглядно подтверждается данными рисунка 1, на котором показаны кривые зависимости нижнего предела самовоспламенения смеси $4\text{H}_2 + \text{O}_2$ от температуры при различных добавках бензола.

Обработкой экспериментальных данных получено следующее значение эффективной константы скорости реакции $\text{H} + \text{C}_6\text{H}_6$:

$$K = (2,05 \pm 0,90) \cdot 10^{13} \exp(-8700 \pm 1000/RT) \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}.$$

При горении окиси углерода наблюдалось двойное действие бензола, что видно из рисунка 2, на котором показана зависимость первых пределов воспламенения смесей $2\text{CO} + \text{O}_2 + \text{XC}_6\text{H}_6$ от содержания C_6H_6 .

Из рисунка 2 видно, что при малых добавках ингибитора, вплоть до 0,5%, происходит понижение первого предела. Такое влияние связано с лимитирующей ролью реакции



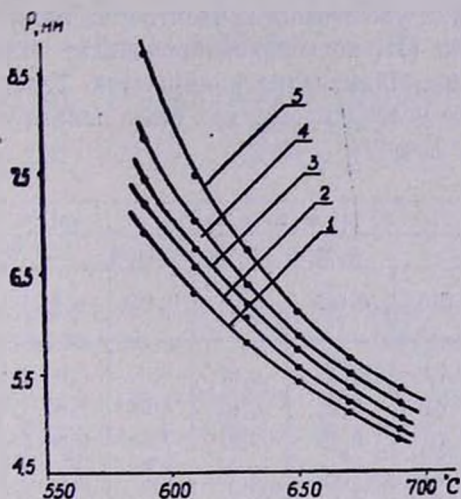


Рис. 1. Зависимость нижнего предела самовоспламенения смесей $4H_2 + O_2 + XC_6H_6$ от температуры. Значения X (%): 1 — 0,2; 2 — 0,4; 3 — 0,56; 4 — 0,8; 5 — 1,0.

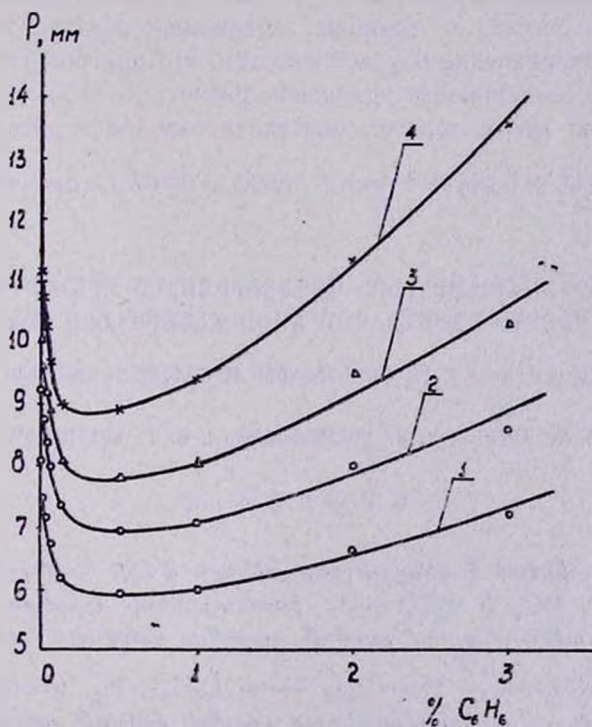


Рис. 2. Зависимость нижнего предела самовоспламенения смесей $2CO + O_2 + XC_6H_6$ от концентрации бензола при различных температурах: 1 — 963; 2 — 923; 3 — 903; 4 — 883.

При дальнейшем увеличении концентрации бензола начинает возрастать роль реакции (1), по которой происходит гомогенный обрыв цепей и предел самовоспламенения повышается. Такое же действие оказывают предельные углеводороды, как было показано в работах [8—10].

Таблица

Т°, К	Д а в л е н и е, мм рт. ст.								
	з н а ч е н и я X, %								
	0,01	0,016	0,025	0,05	0,125	0,5	1,0	2,0	3,0
883	11,16	10,72	10,25	9,67	8,99	8,90	9,41	11,30	13,50
903	10,03	9,64	9,22	8,83	8,05	7,80	8,00	9,40	10,30
923	9,19	8,72	8,39	7,97	7,34	6,94	7,05	8,00	8,60
943	8,46	8,05	7,65	7,20	6,70	6,40	6,45	7,15	7,72
963	8,00	7,49	7,17	6,75	6,20	5,89	5,97	6,58	7,20

В таблице представлены результаты различных серий опытов для смесей $2\text{CO} + \text{O}_2 + \text{C}_6\text{H}_6$.

Для нахождения константы скорости использовались данные по пределам тех смесей, в которых содержание бензола не превышало 0,125%. Это ограничение обусловлено тем, что при больших концентрациях C_6H_6 не выполняются уравнения расчета [8—10].

Найденная таким образом константа оказалась равной:

$$K_{0+\text{C}_6\text{H}_6} = (15,11 \pm 6,02) \cdot 10^{13} \exp(-5500 \pm 900/RT) \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}.$$

ԲԵՆԶՈՒԻ ՓՈՔԸ ՀԱՎԵԼՅՈՒԿՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԶՐԱՄՆԻ ԵՎ ԱՄԵԱՄՆԻ ՕՔՍԻԴԻ ԱՅՐՄԱՆ ՎՐԱ ՑԱՄԻ ՃՆՇՈՒՄՆԵՐԻ ՏԱԿ

$\text{H} + \text{C}_6\text{H}_6$, ԵՎ $\text{O} + \text{C}_6\text{H}_6$, ԲԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ՀԱՍՏԱՏՈՒՆԵՐԸ

Տ. Գ. ՄԿՐՅԱՆ, Կ. Տ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ Լ Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է բենզոլի գոլորշիների փոքր հավելցուկների ազդեցությամբ $4\text{H}_2 + \text{O}_2$ և $2\text{CO} + \text{O}_2$ խառնուրդների այրման վրա: Ցույց է տրված, որ առաջին դեպքում այրման պրոցեսը դանդաղում է, որը պայմանավորված է $\dot{\text{C}}_6\text{H}_7$ $\xleftarrow{\text{II}}$ $\text{H} + \text{C}_6\text{H}_6$ $\xrightarrow{\text{I}}$ $\dot{\text{C}}_6\text{H}_5 + \text{H}_2$ գումարային ռեակցիայով, սակայն տվյալ պայմաններում ջրածնի պոկվելն ավելի հավանական է: Ցույց է տրված նաև բենզոլի երկակի ազդեցությամբ CO -ի այրման վրա, որը բացատրվում է $\text{O} + \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{OH} + \dot{\text{C}}_6\text{H}_5$ և $\text{H} + \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{H}_2 + \dot{\text{C}}_6\text{H}_5$ մրցակցող ռեակցիաներով:

Որոշված են բևեղորի հետ ատոմային ջրածնի և թթվածնի տարրական
 սեպիցիաների հաստատունները բոցավառման առաջին սահմանի մեթոդով՝

$$K_{H+C_2H_6} = (2,05 \pm 0,90) \cdot 10^{13} \exp(-8700 \pm 1000/RT) \text{ սմ}^3 \cdot \text{մոլ}^{-1} \cdot \text{վրկ}^{-1},$$

$$K_{O+C_2H_6} = (15,11 \pm 6,02) \cdot 10^{13} \exp(-5500 \pm 900/RT) \text{ սմ}^3 \cdot \text{մոլ}^{-1} \cdot \text{վրկ}^{-1},$$

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. M. C. Sauer, Jr. B. Ward, J. Phys. Chem., 71, 3971 (1967).
2. P. E. M. Allen, H. W. Melville, J. C. Robb, Proc. Roy. Soc. (London), A 218, 311 (1953).
3. K. Yang, J. Am. Chem. Soc., 84, 3795 (1962).
4. H. I. Schiff, E. W. R. Steacie, Can. J. Chem., 21, 1 (1951).
5. В. Н. Панфилов, В. В. Воеводский, Кин. и кат., 6, 577 (1965).
6. G. Voosick, R. Y. Svetanovic, Can. J. Chem., 39, 2436 (1961).
7. Л. И. Авраменко, Р. В. Колесникова, Г. И. Савинова, Изв. АН СССР, 1, 28 (1965).
8. В. В. Азатян, В. В. Воеводский, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 132, 864 (1960).
9. В. В. Азатян, Канд. дис. ИХФ АН СССР, Москва, 1963.
10. В. В. Азатян, А. Б. Налбандян, Цуй-Мэн-Юань, ДАН СССР, 147, 361 (1962).