

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127+546.11

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ АТОМАРНОГО
 ВОДОРОДА МЕТОДОМ НИЖНЕГО ПРЕДЕЛА
 САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ В ШИРОКОМ
 ТЕМПЕРАТУРНОМ ИНТЕРВАЛЕ

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

Лаборатория химической физики АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 6 VII 1970

Измерены нижние пределы самовоспламенения стехиометрической смеси водорода с кислородом в присутствии малых добавок паров этилового спирта и пропиламина в условиях кинетической области гетерогенной гибели носителей цепи. Показано, что значения констант скорости элементарных реакций атомарного водорода с молекулами этилового спирта и *n*-пропиламина, определенные в интервале температур 693—753°K, в пределах точности измерений описываются соответствующими выражениями, полученными ранее для температур 863—963°K в условиях, когда реакция проводилась в диффузионной области гетерогенного обрыва цепи.

Таким образом, измерение нижних пределов в двух различных областях гетерогенного обрыва цепи позволило определить константы скорости элементарных реакций $H + C_2H_5OH = H_2 + R_1$ и $H + C_3H_7NH_2 = H_2 + R_2$ в более широком интервале температур 693—963°K.

Рис. 3, библи. ссылки 8.

Одним из существенных недостатков многих методов определения констант скорости элементарных реакций является узость используемого температурного интервала.

Это подчеркивалось Ковдратьевым в статье, посвященной проблемам количественной кинетики в газовой фазе [1]. Указанный недостаток относится также к методу первого предела самовоспламенения смесей водорода с кислородом и окиси углерода с кислородом в присутствии небольших добавок различных доноров водорода, используемого для определения констант скорости реакций атомарного водорода и кислорода с этими добавками [2—4]. При обеспечении гетерогенной гибели активных центров в диффузионной области измерения нижних пределов обычно проводятся при сравнительно высоких температурах—863—963°K, так как при более низких температурах второй предел воспламенения сильно влияет на положение нижнего. Однако этого влияния можно в значительной мере избежать если гибель активных центров на поверхности реактора осуществить в кинетической области [5]. В последнем случае, однако, не для всех добавок удастся получить хорошо воспроизводимые значения нижних пределов.

Настоящая работа посвящена определению констант скорости реакций атомарного водорода с этиловым спиртом и пропиламином в обла-

сти сравнительно низких температур в условиях кинетической области гетерогенного обрыва цепей. Как показано ниже, определенные в низкотемпературной области значения констант скорости соответствующих реакций в пределах ошибок измерений описываются выражениями, полученными ранее для более высоких температур в условиях диффузионной области гетерогенного обрыва цепи. Таким образом, использование двух областей гетерогенного обрыва цепи позволяет значительно расширить температурный интервал, в котором определяются константы скорости элементарных реакций.

Для перевода гибели активных центров в кинетическую область кварцевый реактор ($d=20$ мм) обрабатывался разбавленным раствором тетрабората калия [5]. Эксперименты проводились на статической вакуумной установке при 693—753°K со смесями $2\text{H}_2 + \text{O}_2$, содержащими различные добавки $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$. Воспламенение регистрировалось мембранным манометром с чувствительностью 170 мм шкалы на 1 мм рт. ст. Перед началом опытов реактор обрабатывался вспышками до получения стабильных данных, затем воспроизводимость легко восстанавливалась. Для доказательства того, что гибель активных центров протекает в кинетической области, рассчитана вероятность прилипания атома Н к стенке при 430° $\epsilon_{\text{H}} = 6 \cdot 10^{-5}$, что согласуется с литературными данными [6]. На рисунках 1,2 представлена зависимость давления на пределе от температуры для различных добавок спирта и n -пропиламина, соответственно.

На основании схемы реакции горения богатой водородом смеси водорода с кислородом



можно вывести следующее условие нижнего предела в присутствии малых добавок ингибитора:

$$2K_3(\text{O}_2') = K_4 + K_5(\text{RH}), \quad (I)$$

где K_2 —константа скорости реакции разветвления (2); K_4 —гибели атома водорода на поверхности реактора; K_5 —реакции (5), приводящей к замене реакционноспособного атома водорода на малореакционноспособный радикал R ; (O_2) и (RH) концентрации кислорода и ингибитора, соответственно, на нижнем пределе.

Принимая во внимание, что $\frac{K_4}{2K_2} = (\text{O}_2)$ равна концентрации кислорода на нижнем пределе $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ в отсутствии ингибитора, можно выражение (I) преобразовать:

$$\frac{(O_2') - (O_2)}{(RH)} = \frac{K_5}{2K_2} \quad \text{или} \quad \frac{P_1' - P_1}{P_{RH}} = \frac{K_5}{2\gamma K_2} \quad (\text{II})$$

Здесь P_1' — давление смеси на нижнем пределе в присутствии ингибитора; P_1 — то же в отсутствии ингибитора в реагирующем газе; P_{RH} — парциальное давление ингибитора на пределе; γ — доля кислорода в смеси. В данном случае $\gamma = 1/3$.

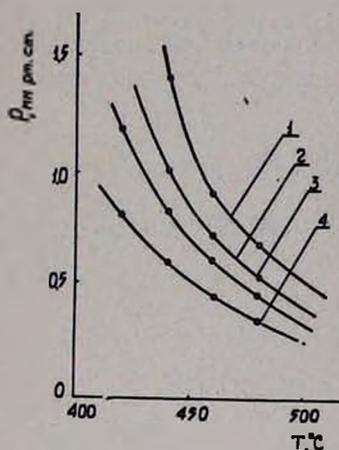


Рис. 1. Зависимость первых пределов самовоспламенения смесей $2H_2 + O_2 + XC_2H_5OH$ от температуры. Значения X (в %): 1 — 0,5; 2 — 0,4; 3 — 0,3; 4 — 0.

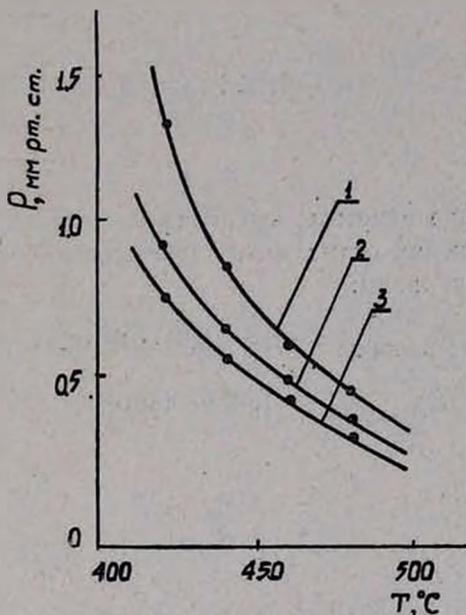
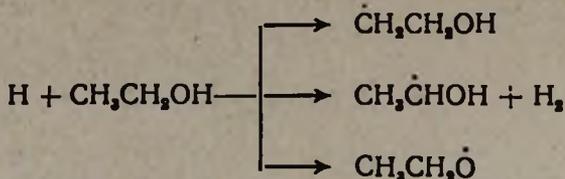


Рис. 2. Зависимость первых пределов самовоспламенения смесей $2H_2 + O_2 + XC_3H_7NH_2$ от температуры. Значения X (в %): 1 — 0,8; 2 — 0,4; 3 — 0.

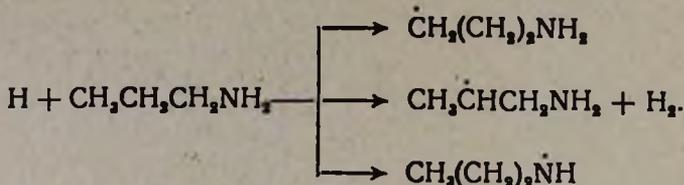
Левая часть уравнения (II) может быть рассчитана из эксперимента. Значение константы скорости реакции (III) хорошо известно. Пользуясь уравнением (II), можно определить K_5 и ее температурную зависимость.

Зависимость $\lg \frac{P_1' - P_1}{P_{RH}}$ от $\frac{1}{T}$, полученная для смесей, содержащих добавки спирта (кр. 1, 2, 3) и пропиламина (кр. 4, 5), представлена на рисунке 3.

Как видно, соответствующие прямые параллельны в пределах погрешности эксперимента. Из их наклона и отрезков, отсекаемых на оси ординат, были определены энергии активации и предэкспоненциальные множители констант скорости элементарных реакций.



и



Надо отметить, что определяемые константы являются эффективными, так как отрыв может происходить из всех водородсодержащих групп. Они равны:

$$K_{\text{H}+\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = (2,4 \pm 2,3) \cdot 10^{10} \exp(-8400 \pm 1000/RT) \text{ л/моль}\cdot\text{сек},$$

$$K_{\text{H}+\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2} = (1,02 \pm 0,96) \cdot 10^{10} \exp(-8200 \pm 1000/RT) \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$$

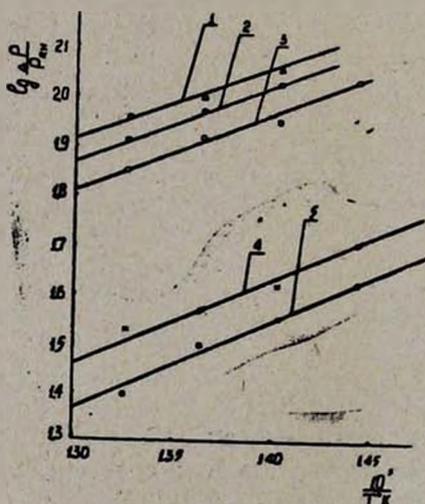


Рис. 3. Зависимость $\lg \frac{\Delta P}{P_{RH}}$ от $\frac{1}{T}$ для смесей состава $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{XC}_2\text{H}_5\text{OH}$. Значения X (в %): 1 — 0,5; 2 — 0,4; 3 — 0,3; для смесей $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{XC}_2\text{H}_5\text{NH}_2$; 4 — 0,8; 5 — 0,4.

Константы скорости этих реакций, полученные ранее в области высоких температур (в диффузионной области гибели активных частиц), соответственно были равны [7,8].

$$K_{\text{H}+\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 1,2 \cdot 10^{10} \exp(-8100/RT) \text{ л/моль} \cdot \text{сек},$$

$$K_{\text{H}+\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2} = 1,38 \cdot 10^{10} \exp(-8000/RT) \text{ л/моль} \cdot \text{сек}.$$

Как видно, значения констант, определенных в различных областях гибели активных центров, довольно близки в широкой области температур.

ԱՏՈՄԱՅԻՆ ՋՐԱՍԻՆ ԻՆԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ՀԱՍՏԱՏՈՒՆՆԵՐԻ ՈՐՈՇՈՒՄՆ ԻՆՔՆԱՐՈՑԱՎԱՌՄԱՆ ՍՏՈՐԻՆ ՍԱՀՄԱՆԻ ՄԵԹՈՒԴՈՎ, ՋԵՐՄԱՍՅԻՃԱՆԱՑԻՆ ԼԱՅՆ ՏԻՐՈՒՅԹՈՒՄ

Տ. Գ. ՄԿՐՅԱՆ, Կ. Բ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ և Ա. Բ. ՆԱԲԱՆԴՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Որոշված են $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ խառնուրդների ինքնարոցավառման ստորին սահմաններն էֆֆիլարկոհոլի և ն-պրոպիլամինի հավելուցքների ներկայությամբ, ակտիվ կենտրոնների ոչնչացման կինետիկական մարզում, $693-753^\circ \text{K}$ -ում: Որոշված են ատոմային ջրածնի հետ համապատասխան ռեակցիաների հաստատունները

$$K_{\text{H}+\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 2,4 \cdot 10^{10} \exp(-8400/RT) \text{ վ/մոլ} \cdot \text{վրկ}$$

$$K_{\text{H}+\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2} = 1,02 \cdot 10^{10} \exp(-8200/RT) \text{ վ/մոլ} \cdot \text{վրկ}$$

Այս արժեքները լավ համընկնում են ակտիվ կենտրոնների ոչնչացման դիֆուզիոն մարզում նախկինում $863-963^\circ \text{K}$ -ում որոշված նույն ռեակցիաների արագության հաստատունների հետ: Այս երկու մարզերի զուգորդումը հնարավորություն է տալիս արագության հաստատունների արժեքներն ստանալ շերմաստիճանային լայն տիրույթում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. Н. Кондратьев, Усп. хим., 34, 2081, (1965).
2. В. В. Азатян, В. В. Воеводский, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 132, 864 (1960).
3. В. В. Азатян, Канд. дисс., ИХФ АН СССР, Москва, 1963.
4. К. Т. Оганесян, А. Б. Налбандян, ДАН 160, 162 (1965).
5. Н. И. Горбань, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 132, 1335 (1960).
6. А. Б. Налбандян, В. В. Воеводский, «Механизм окисления и горения водорода», Изд. АН СССР, Москва-Ленинград, 1949.
7. К. Т. Оганесян, Т. Г. Мкрян, Г. А. Сачян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 21, 737 (1968).
8. К. Т. Оганесян, А. Б. Налбандян, Н. И. Парсамян, ДАН Арм. ССР, 40, 169 (1965).