

КИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕДЛЕННОЙ  
РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА МЕЖДУ ВТОРЫМ  
И ТРЕТЬИМ ПРЕДЕЛАМИ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ

И. К. ШАХНАЗАРЯН, Т. М. ДАНГЯН, Г. А. САЧЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Лаборатория химической физики АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 10 X 1972

В реакторах, обработанных борной кислотой и реакцией, изучено влияние температуры на кинетику накопления радикалов  $\text{HO}_2$ , перекиси водорода и воды в медленной реакции окисления водорода между вторым и третьим пределами воспламенения для смеси  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$  при общем давлении 500 тор. Замечена слабая зависимость кинетики процесса от диаметра реакционного сосуда. В сосудах, обработанных тетраборатом калия, зафиксирован лишь слабый сигнал ЭПР радикалов  $\text{HO}_2$ , а перекись водорода обнаружена только в следах. В случае реактора, обработанного хлористым калием, радикалы  $\text{HO}_2$  и перекись водорода не обнаружены.

Рис. 3, библиографические ссылки 7.

При изучении медленной реакции окисления водорода между вторым и третьим пределами воспламенения были обнаружены большие концентрации радикалов  $\text{HO}_2$  [1]. В работе [2] приведены экспериментальные результаты, полученные по совместному установлению кинетики накопления радикалов  $\text{HO}_2$ , перекиси водорода и конечного продукта—паров воды при  $550^\circ\text{C}$  в зависимости от общего давления и состава реагирующей смеси. Представляло интерес изучить также влияние температуры на кинетические закономерности. С этой целью в настоящей работе с использованием методики, описанной в работе [2], исследовалась кинетика накопления промежуточных продуктов— $\text{HO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  и конечного продукта—паров воды при  $530$  и  $570^\circ\text{C}$ . Кинетические кривые для указанных температур в случае смеси  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$  при общем давлении 500 тор представлены на рис. 1 и 2. Как видно из этих рисунков, концентрации промежуточных продуктов достигают максимальных значений примерно при том же времени контакта, при котором скорость реакции наибольшая.

Из сравнения этих данных с результатами, полученными при  $550^\circ\text{C}$  (рис. 3), видно, что с понижением температуры время контакта, при котором концентрация промежуточных продуктов и скорость реакции максимальны, растет. Оно составляет 4—5 сек. при  $570^\circ\text{C}$ , 6—7 сек. при  $550^\circ\text{C}$  и достигают 17—18 сек. при  $530^\circ\text{C}$ . Из опытов следует также, что с повышением температуры максимальная скорость реакции и концентрация накопленных радикалов  $\text{HO}_2$  возрастают. Максимальная кон-

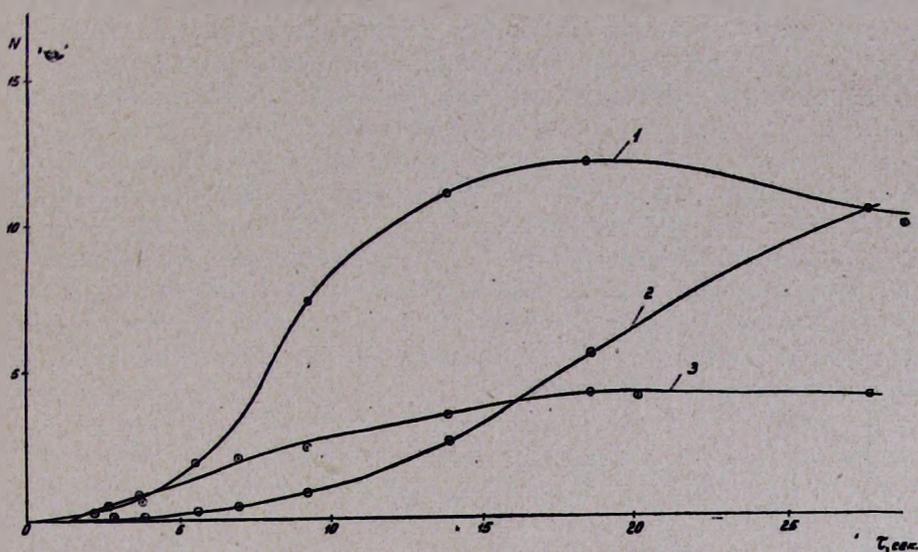


Рис. 1. Кинетические кривые накопления перекиси водорода, паров воды и радикалов  $\text{HO}_2$  для смеси  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$  при общем давлении 500 тор и температуре 530°: 1— $[\text{H}_2\text{O}_2]=N \cdot 5 \cdot 10^{14}$ ; 2— $[\text{H}_2\text{O}]=N \cdot 5 \cdot 10^{16}$ ; 3— $[\text{HO}_2]=N \cdot 4,82 \cdot 10^{12}$  частиц/см<sup>3</sup>.

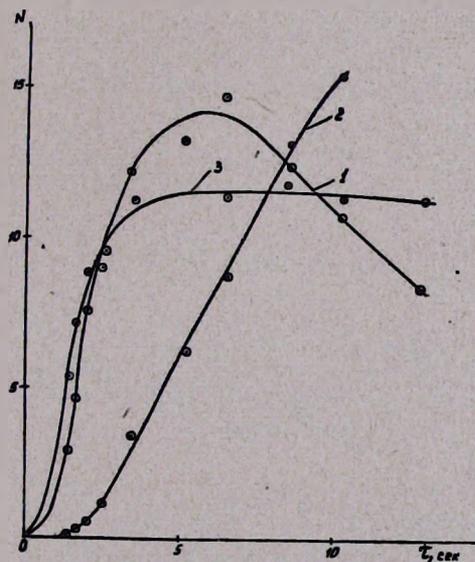


Рис. 2. Кинетические кривые накопления перекиси водорода, паров воды и радикалов  $\text{HO}_2$  для смеси  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$  при общем давлении 500 тор и температуре 570°: 1— $[\text{H}_2\text{O}_2]=N \cdot 5 \cdot 10^{14}$ ; 2— $[\text{H}_2\text{O}]=N \cdot 5 \cdot 10^{16}$ ; 3— $[\text{HO}_2]=N \cdot 4,82 \cdot 10^{12}$  частиц/см<sup>3</sup>.

центрация перекиси водорода при  $570^\circ$  ( $7 \cdot 10^{15}$  частиц/см<sup>3</sup>) оказалась ниже, чем при  $550^\circ$  ( $8,3 \cdot 10^{15}$  частиц/см<sup>3</sup>), что связано с увеличением скорости гомогенного распада  $H_2O_2$  при повышении температуры. Что касается данных при  $530^\circ$ , то в этом случае экспериментально определенная максимальная концентрация  $H_2O_2$  ( $6 \cdot 10^{15}$  частиц/см<sup>3</sup>), по-видимому, занижена. Это, по всей вероятности, связано с гетерогенным распадом перекиси водорода на обогреваемых подводящих коммуникациях (температура обогрева  $100-120^\circ$ ). Такой распад имеет место всегда, однако при низкой температуре ( $530^\circ$ ) он более существенен из-за того, что время пребывания реагирующей смеси в подводящих коммуникациях в этом случае больше, чем при высоких температурах. Эффективная энергия активации, рассчитанная методом наименьших квадратов из логарифмической зависимости максимальной скорости окисления от  $1/T$ , оказалась равной  $\sim 33$  ккал/моль.

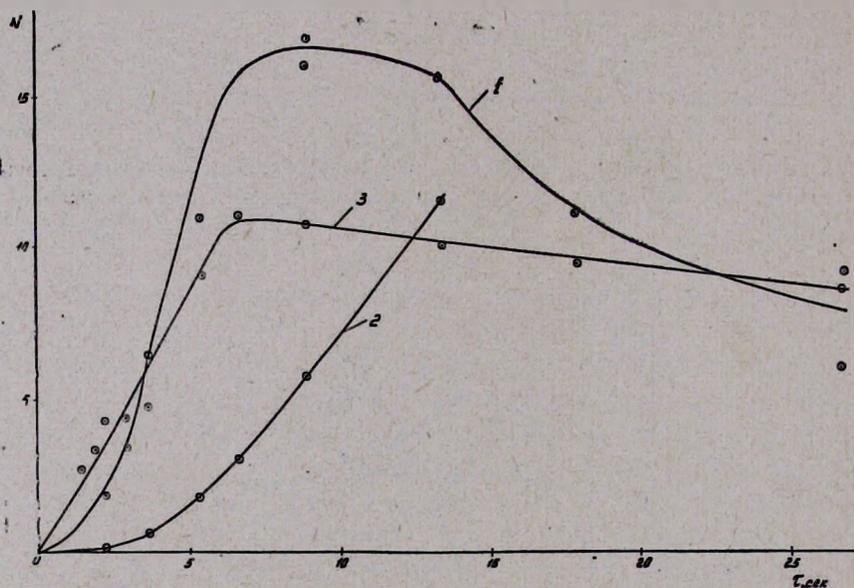


Рис. 3. Кинетические кривые накопления перекиси водорода, паров воды и радикалов  $HO_2$  для смеси  $2H_2 + O_2$  при общем давлении 500 тор и температуре  $550^\circ$ : 1 —  $[H_2O_2] = N \cdot 5 \cdot 10^{14}$ ; 2 —  $[H_2O] = N \cdot 5 \cdot 10^{16}$ ; 3 —  $[HO_2] = N \cdot 4,82 \cdot 10^{12}$  частиц/см<sup>3</sup>.

Поскольку реакция медленного окисления водорода является экзотермической, можно было ожидать, что при высоких температурах будут сказываться эффекты, связанные с саморазогревом. В работе [3] указывалось, что при использовании смесей с высоким содержанием кислорода при больших скоростях превращения саморазогрев существенен при температурах выше  $520-530^\circ$  в сосудах с диаметром 5,5 см. Чтобы установить роль саморазогрева в условиях нашего опыта ( $T=550$  и  $570^\circ$ ,  $d=1,5$  см), был поставлен специальный опыт. Одна из термопар помещалась в кварцевый капилляр, установленный по центру реактора, а вторая

прилегал к реактору снаружи. Максимальная разность показаний термомпар оказалась при этом около  $1^\circ$  при  $550^\circ$  и не превышала  $4^\circ$  при  $570^\circ$ . В недавней работе [4] с помощью ЭВМ был рассчитан саморазогрев в медленной реакции в случае реакционного сосуда с диаметром 7,4 см, и он оказался довольно существенным. Однако это не противоречит нашим опытным данным, если учесть, что саморазогрев увеличивается пропорционально квадрату диаметра реакционного сосуда. Для выяснения влияния диаметра реакционного сосуда на протекание медленной реакции была изучена кинетика накопления радикалов  $\text{HO}_2$ , перекиси водорода и воды для смеси  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$  при общем давлении 500 тор и  $T = 550^\circ$  в случае реакционного сосуда с  $d = 0,8$  см. Как показали опыты, максимальная скорость реакции и максимальные значения концентраций  $\text{HO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  оказались в этом случае немного меньше, чем в сосудах с диаметром 1,5 см [2] при тех же условиях, а соответствующее значение времени контакта практически не изменилось.

В работе [5] было показано, что скорость медленной реакции окисления водорода в сосудах, покрытых борной кислотой, при давлении 500 тор и  $T = 500^\circ$  не обнаруживает зависимости от диаметра сосуда. Наблюдаемая нами при  $550^\circ$  небольшая зависимость скорости реакции от диаметра реакционного сосуда, по-видимому, связана с увеличением скорости гибели радикалов  $\text{HO}_2$  на поверхности, обработанной борной кислотой [6].

Вышеприведенные кинетические кривые накопления  $\text{HO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  были получены в кварцевых сосудах, обработанных борной кислотой.

В сосудах, обработанных тетраборатом калия, с капилляром, покрытым борной кислотой, при давлении 500 тор и  $570^\circ$  в случае смеси  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$  был зафиксирован лишь слабый сигнал ЭПР радикалов  $\text{HO}_2$  (на пороге чувствительности прибора), а перекись водорода была обнаружена только в следах. В сосудах, покрытых хлористым калием, с капилляром, обработанным борной кислотой, не удалось обнаружить ни радикалов  $\text{HO}_2$ , ни перекиси водорода.

По всей видимости, существование двух типов медленной реакции в сосудах, покрытых борной кислотой, и в сосудах, обработанных солями [2, 5—7], связано с различным поведением ведущих центров—радикалов  $\text{HO}_2$  и перекиси водорода на поверхностях, обработанных различными веществами.

**ԲՈՑԱՎԱՌՄԱՆ ԵՐԿՐՈՐԴ ԵՎ ԵՐՐՈՐԴ ՍԱՀՄԱՆՆԵՐԻ ՄԻՋԵՎ ՋՐԱՇՆԻ  
ԴԱՆԴԱՂ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱԿԱՆ  
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ**

**Ի. Կ. ՇԱՀՆԱԶԱՐՅԱՆ, Տ. Մ. ԴԱՆՂՅԱՆ, Գ. Ա. ՍԱԶՅԱՆ և Ա. Բ. ԿԱԲԱՆԻՅԱՆ**

*Ուսումնասիրված է բորաթթվով և ռեակցիայով մշակված ռեակտորներիում 500 տոր ընդհանուր ճնշման տակ բոցավառման երկրորդ և երրորդ*

սահմանների միջև  $2H_2 + O_2$  խառնուրդի ջրածնի դանդաղ օքսիդացման ռեակցիայի ժամանակ  $HO_2$  ռադիկալների, ջրածնի գերօքսիդի և ջրի կուսակման կինետիկայի վրա: Նկատված է պրոցեսի կինետիկայի թույլ կախումը ռեակցիոն անոթի տրամագծից: Կալիումի տետրաբորատով մշակված անոթներում պրանցվել է  $HO_2$  ռադիկալների էՊՌ-ի թույլ ազդանշան, իսկ ջրածնի գերօքսիդը հայտնաբերված է շնչին քանակներով:  $KCl$ -ով մշակված ռեակտորում  $HO_2$  ռադիկալներ և ջրածնի գերօքսիդ չի հայտնաբերված:

## KINETICS OF SLOW OXYDATION OF HYDROGEN BETWEEN THE SECOND AND THIRD INFLAMMATION LIMITS

I. R. SHAHNAZARIAN, T. M. DANGHIAN, G. A. SACHIAN and  
A. B. NALBANDIAN

In reactors treated with boric acid and the reaction itself, the kinetics of accumulation of  $HO_2$  free radicals, hydrogen peroxide and water has been studied at different temperatures during the slow reaction of  $2H_2 + O_2$  mixtures at a total pressure of 500 mm Hg between the second and third inflammation limits. It has been found that the kinetics of the reaction are slightly influenced by the diameter of the reactions vessel. In reactors treated with potassium tetraborate proces of  $H_2O_2$  and small amounts of  $HO_2$  radicals are formed, while they are missing when the reactor is treated with potassium chloride.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. А. Сачян, И. К. Шахназарян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 185, 647 (1969); Г. А. Сачян, И. К. Шахназарян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 22, 371 (1969).
2. И. К. Шахназарян, Т. М. Дангян, Г. А. Сачян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 25, 543, (1972).
3. R. R. Baldwin, Jackson, Walker, Webster, Trans. Farad. Soc., 63, 1676 (1967).
4. K. K. Foo, C. H. Jang, Combustion and Flame., 17, 223 (1971).
5. R. R. Baldwin, L. Mayor, Trans. Farad. Soc., 56, 80 (1960).
6. И. А. Варданян, Г. А. Сачян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 193, 123 (1970).
7. A. H. Willbourn, C. N. Hinshelwood, Proc. Roy. Soc., A 185, 353, 369, 376 (1946); Lewis, von Elbe, Combustion, Flames and Explosion of gases (Acad. Press, New York, 1951).