ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXIX, № 4, 1976

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ МЕДЛЕННОЙ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ОКИСИ УГЛЕРОДА В ПРИСУТСТВИИ H_2

I. ОБНАРУЖЕНИЕ РАДИКАЛОВ HO_2 и ОЦЕНКА КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ $HO_2+CO=CO_2+OH$

А. М. АРУСТАМЯН, Н. К. ШАХНАЗАРЯН, Г. А. САЧЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 11 VII 1975

Изучена кинетика медленной реакции окисления окиси углерода в присутствии водорода. Обнаружены радикалы HO_2. Оценена константа скорости реакции $HO_2+CO \rightarrow CO_2+OH$ при 570°С, для которой получено значение $2{,}5\cdot10^{-16}$ *см³/молек·сек.*
Рис. 2, табл. 1, библ. ссылок 20.

Реакция горения окиси углерода в присутствии малых добавок доноров водорода, как и реакция окисления водорода, считается модельной цепной разветвленной реакцией. В отличие от хорошо изученной реакции окисления водорода [1—4] реакция окисления CO в присутствии добавок H_2 или H_2O исследована сравнительно меньше. Она изучалась в основном вблизи нижнего, на нижнем и верхнем пределах воспламенения [5—9]. В реакции окисления CO в присутствии добавок H_2 предполагаются те же носители цепи, что и при горении водорода—атомы водорода, кислорода, радикалы OH и HO_2. Радикалы OH в разреженном пламени $CO+O_2+H_2O$ впервые были обнаружены спектроскопически [5]. Позже методом ЭПР в этой системе были идентифицированы активные центры — OH, H и O [10].

Работы, посвященные исследованию медленной реакции окисления CO выше второго предела, весьма немногочисленны. В работе [11] удалось установить цепной характер реакции и лишь в первом приближении изучить зависимость скорости реакции от добавок H_2O и состава смеси. Позже была изучена кинетика медленного окисления CO во влажных и водородсодержащих смесях в интервале 450—630°С и 150—500 *тор* в кварцевых реакторах, обработанных HF, и определена зависимость скорости реакции от содержания H_2, H_2O, P, T и состава смеси [12]. Было показано, что окисление с самого начала идет с максимальной скоростью.

В механизмах, объясняющих второй предел воспламенения и медленную реакцию выше второго предела в системе H_2—CO—O_2 [2,5,9,12], предполагались реакции с участием радикалов HO_2.

Для понимания механизма второго предела воспламенения и медленного окисления CO в присутствии H_2 выше второго предела большой интерес представляет обнаружение радикалов HO_2 и изучение кинетики их накопления совместно с кинетикой накопления всех остальных продуктов реакции. Этой цели посвящена настоящая работа.

Опыты проводились в струе на установке, аналогичной описанной в работе [4]. Изучалась кинетика накопления промежуточных и конечных продуктов совместно с кинетикой расходования исходных реагентов в случае смеси $2CO+O_2$ с добавкой 0,8% H_2 при общем давлении 530 *тор* и T=570°C. Указанные значения давления и температуры соответствуют области медленной реакции водорода с кислородом выше второго предела воспламенения [1,3]. Чистота водорода составляла 99,9%, кислорода—99%, остальная часть в основном приходилась на долю азота. Окись углерода приготовлялась дегидратацией муравьиной кислоты конц. H_2SO_4. Чистота окиси углерода проверялась хроматографически, она составляла 95%, остальные 5% приходились, в основном, на H_2O, а также на O_2 и N_2. Водород заранее добавлялся в газометр с окисью углерода. Газы осушались пропусканием через хлоркальциевые трубки и систему ловушек и змеевиков, погруженных в дьюары с сухим льдом. Реактором служила кварцевая трубка (l=36 *см*, d=1,8 *см*), обработанная борной кислотой. Ввиду того, что давление в реакторе было ниже атмосферного, для проведения хроматографического анализа как исходных веществ, так и продуктов реакции с помощью большого шприца (емкость 50 *мл*), соединенного с реакционной зоной вакуумным шлангом и краном, вытягивалась небольшая доля газовой смеси при рабочем давлении. Затем кран закрывался, устанавливалось атмосферное давление, после чего бралась проба на хроматографический анализ. CO, CO_2, O_2, H_2 и H_2O анализировались на хроматографе ЛХМ-7А. CO_2 анализировался на U-образной колонке длиной 3 *м* и диаметром 0,4 *см*, заполненной полисорбом-1, в изотермических условиях при 50°C. В этих же условиях на другой колонке (наполнитель—молекулярное сито Linde 5 Å) проводился анализ на H_2, газ-носитель—аргон. Анализ воды проводился на колонке с полихромом-1+5% твина [13] при 80°C (газ-носитель—гелий). В этих же условиях на колонке с наполнителем Linde 5 Å анализировались O_2, H_2 и CO.

Для обнаружения радикалов HO_2 использовался кинетический метод вымораживания радикалов в сочетании с ЭПР [14]. Для регистрации радикалов HO_2 из реактора, с давлением 530 *тор*, вытягивалась небольшая струйка прореагировавших газов через капилляр, обработанный борной кислотой (скорость струйки через капилляр 14 *см*^{3}*/мин*), и направлялась на холодный кончик кварцевого дьюара (T=77°K), помещенный в резонатор спектрометра ЭПР. Полученный спектр был идентифицирован как спектр ЭПР радикала HO_2 [4,15]. Спектр ЭПР ради-

калов HO_2 регистрировался во всем диапазоне изменения содержания водорода в смеси от 13 до 0,1% в температурном интервале 490—600°С (рис. 1). Перекись водорода накапливалась в ловушке, погруженной в дьюар с жидким азотом, и после размораживания анализировалась методом фотоэлектрической калориметрии.

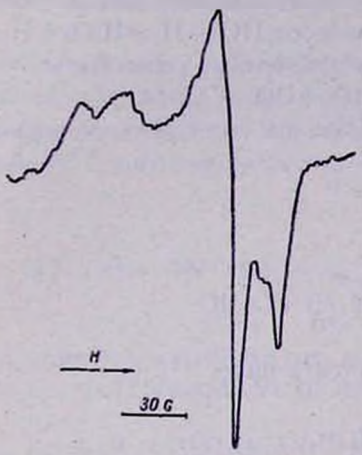

Рис. 1. Спектр ЭПР радикалов HO_2 при T=77°К.

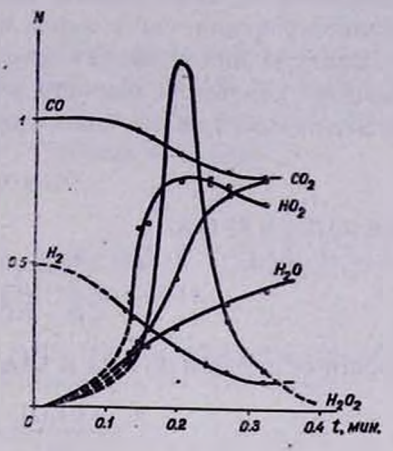

Рис. 2. Кинетика медленной реакции окисления смеси $2CO + O_2 + 0{,}8\%H_2$ при P=530 *тор*, T=570°С. $CO_2=N\cdot10^{18}$, $HO_2=2\cdot N\cdot10^{13}$, $CO_2=4\cdot N\cdot10^{18}$, $H_2O=N\cdot10^{17}$, $H_2=N\cdot10^{17}$, $H_2O_2=N\cdot10^{15}$ *част/см*^{3}.

На рис. 2 приводятся кинетические кривые накопления HO_2, H_2O_2, CO_2, H_2O и расходования H_2 и CO при 570°С и 530 *тор*. Вид кинетических закономерностей указывает на автокаталитичность процесса. Из рисунка видно, что концентрация перекиси водорода проходит через резко выраженный максимум примерно при том же значении времени контакта, при котором концентрация радикалов HO_2 достигает максимума. После прохождения через точку максимума концентрация H_2O_2 резко идет на убыль, в то время как концентрация радикалов HO_2 снижается более плавно. Образование H_2O начинает наблюдаться почти одновременно с накоплением CO_2. Накопление обоих продуктов протекает автокаталитически, причем скорость накопления воды достигает своего максимального значения примерно при том же значении времени контакта, при котором концентрации промежуточных продуктов максимальны, опережая при этом время максимальной скорости накопления CO_2. После достижения максимума скорость накопления воды замедляется. С достижением стационарного состояния приостанавливается рост концентрации CO_2 и реакция окисления CO практически полностью прекращается. Интересно заметить, что такой же ход имеет кинетика расходования водорода. Расход последнего прекращается при концентрации водорода в смеси $\simeq 1\cdot10^{16}$ *част/см*^{3}.

В общих чертах кинетическая картина медленного окисления CO в присутствии малых добавок водорода (0,8%) напоминает кинетику медленной реакции окисления водорода [4]. Однако в отличие от окисления водорода, где закономерности накопления H_2O_2 и HO_2 четко указывают на протекание реакции $HO_2+HO_2=H_2O_2+O_2$, в случае окисления CO образование H_2O_2 из радикалов HO_2 можно предположить как по вышеуказанной реакции, так и в результате процесса $HO_2+H_2=H_2O_2+H$.

Нами сделана попытка использовать полученные опытные данные для оценки константы скорости реакции $HO_2+CO=CO_2+OH$.

Считая в первом приближении, что вода в основном образуется по реакции

$$OH + H_2 = H_2O + H \qquad (1)$$

а CO_2 по двум путям:

$$CO + OH = CO_2 + H \qquad (2)$$

$$CO + HO_2 = CO_2 + OH \qquad (3)$$

скорости образования H_2O и CO_2 запишутся в виде

$$\frac{\Delta [H_2O]}{\Delta t} = K_1 [OH] [H_2]; \qquad (4)$$

$$\frac{\Delta (CO_2)}{\Delta t} = K_2 [OH] [CO] + K_3 [HO_2] [CO] \qquad (5)$$

Таблица 1

Время контакта $t_к$. *сек*	Δt, *сек*	$[H_2O]$ *част/см³*	$\Delta [H_2O]$ *част/см³*	$[CO_2]$ *част/см³*	$\Delta [CO_2]$ *част/см³*
12	4,02	$2{,}8 \cdot 10^{16}$	$7{,}8 \cdot 10^{13}$	$4{,}47 \cdot 10^{17}$	$2{,}98 \cdot 10^{17}$
16,02		$3{,}58 \cdot 10^{16}$		$7{,}45 \cdot 10^{17}$	

Используя опытные данные, приведенные в табл. 1, для левых частей уравнений (4) и (5) будем соответственно иметь $1{,}94 \cdot 10^{15}$ и $7{,}41 \cdot 10^{16}$ *част/см³·сек*. Подставляя в уравнения (4) и (5) опытные значения концентраций (*част/см³*): $[H_2] = 1{,}55 \cdot 10^{16}$, $[CO] = 3{,}31 \cdot 10^{18}$, и $[HO_2] = 1{,}6 \cdot 10^{13}$, соответствующие зоне максимальной концентрации радикалов HO_2 в указанном выше интервале времени контакта, а также используя рекомендуемые в литературе значения констант скоростей $K_1 = 3{,}6 \cdot 10^{-11} \cdot \exp(-2590/RT)$ [16] и $\lg K_2 = 10{,}83 + 3{,}94 \cdot 10^{-4}\, T$ *см³·молек⁻¹·сек⁻¹* [17] для константы скорости реакции (3) при 570°C получаем значение, равное $2{,}5 \cdot 10^{-16}$ *см³/молек·сек*. Как показали предварительные расчеты, учет других возможных путей образования H_2O и CO_2 не вносит существенной поправки в значение константы скорости. Полученная величина константы скорости согласуется со значением, определенным ранее [9,18—20].

ԱՇԽԱՆՆԻ ՕՔՍԻԴԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ՋՐԱԾՆԻ ԱՌԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

I. HO_2 ՌԱԴԻԿԱԼՆԵՐԻ ՀԱՅՏՆԱԲԵՐՈՒՄԸ ԵՎ $HO_2 + CO \rightarrow CO_2 + OH$ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ՀԱՍՏԱՏՈՒՆԻ ԳՆԱՀԱՏՈՒՄԸ

Ա. Մ. ԱՌՈՒՍՏԱՄՅԱՆ, Ի. Կ. ՇԱՀՆԱԶԱՐՅԱՆ, Գ. Ա. ՍԱՉՅԱՆ և Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ածխածնի օքսիդի օքսիդացման դանդաղ ռեակցիայի կինետիկան ջրածնի առկայությամբ։ Հայտնաբերված են HO_2 ռադիկալներ։ Գնահատվել է $HO_2 + CO \rightarrow CO_2 + OH$ ռեակցիայի արագության հաստատունը 570°-ում, որը հավասար է $2{,}5 \cdot 10^{-16}$ սմ³/մոլեկուլ · վրկ.։

STUDIES ON THE KINETICS OF THE SLOW OXIDATION OF CO IN THE PRESENCE OF H_2

I. IDENTIFICATION OF HO_2 RADICALS AND THE EVALUATION OF THE RATE CONSTANT OF THE REACTION $HO_2 + CO = CO_2 + OH$

A. M. ARUSTAMIAN, I. K. SHAHNAZARIAN, G. A. SACHIAN and A. B. NALBANDIAN

The kinetics of the slow oxidation of carbon monoxide in the presence of H_2 has been studied and HO_2-radicals identified. The rate constant of the reaction $HO_2 + CO \rightarrow CO_2 + OH$ at $T = 570°C$ has been evaluated to be equal to $2{,}5 \cdot 10^{-16}$ *cm³/mol·sec*.

ЛИТЕРАТУРА

1. *А. Б. Налбандян, В. В. Воеводский*, Механизм окисления и горения водорода, Изд. АН СССР, М.-Л., 1949.
2. *Б. Льюис, Г. Эльбе*, Горение, пламя и взрывы в газах, Изд. «Мир», М., 1968.
3. *R. R. Baldwin, L. Mayor*, Trans. Far. Soc., 56, 80, 90, 103 (1960); *R. R. Baldwin, D. Jackson, R. W. Walker, S. J. Webster*, Trans. Far. Soc., 63, 1665, 1676 (1967).
4. *I. K. Shakhnazaryan, G. A. Sachyan, A. G. Philipossyan, A. B. Nalbandyan*, Intern. Jour. of Chem. Kinetics, VI, 693 (1974).
5. *В. Н. Кондратьев*, Спектроскопическое изучение химических газовых реакций, Изд. АН СССР, М., 1944.
6. *Н. С. Ениколопян, А. Б. Налбандян*, Сб. Кинетика цепных реакций окисления, Изд. АН СССР, М., 1950, стр. 38.
7. *E. J. Buckler, R. G. Norrish*, Proc. Roy Soc. (London), A167, 292, 318 (1938).
8. *В. В. Азатян, В. В. Воеводский, А. Б. Налбандян*, ДАН СССР, 132, 864 (1960); Кин. и кат., 2, 340 (1961).
9. *R. R. Baldwin, D. Jackson, A. Melvin, B. N. Rossiter*, Intern. Jour. of Chem. Kin., 4, 277 (1972).
10. *А. Б. Налбандян*, Химическая кинетика и цепные реакции, Сб. ст. к 70-летию академика Н. Н. Семенова, Изд. «Наука». М., 1966, стр. 175.
11. *G. Hadman, H. W. Thompson, C. N. Hinshelwood*, Proc. Roy. Soc., A137, 87 (1932).

12. *В. Н. Цветкова, Н. Н. Чирков, В. В. Воеводский*, Сб. Цепные реакции окисления углеводородов в газовой фазе, Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 161.
13. *Р. В. Паронян, В. К. Саркисян* ЖАХ, 29, 604 (1974).
14. *Т. А. Гарибян, Г. Л. Григорян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян*, ДАН СССР, 176, 866 (1967); *Т. А. Гарибян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян*, ДАН СССР, 186, 1144 (1969); *Г. С. 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).
15. *F. J. Adrian, E. L. Cochran, V. A. Bowers*, J. of Chem. Phys., 46, 5141 (1967).
16. *D. L. Baulch, D. D. Drysdale, D. G. Horne, A. G. Yloyd*, Evaluated Kinetic Data for high Temperature Reaction, vol. 1, 1972, Univ. of Leeds.
17. *D. L. Baulch, D. D. Drysdale* (Leeds, England) Comb. and Flame, 23, 215 (1974).
18. *И. А. Варданян, Т. М. Дангян, Г. А. Сачян, А. Б. Налбандян*, ДАН СССР, 205, 619 (1972); *I. A. Vardanyan, G. A. Sachyan, A. B. Nalbandyan*, Intern. Jour. of Chem. Kin., 7, 23 (1975).
19. *М. С. Хачатрян, В. В. Азатян, Н. И. Парсамян*, Арм. хим. ж., 25, 5 (1972).
20. *Alan C. Lloyd*, Intern. Jour. of Chem. Kin., 6, 169 (1974).