

КИНЕТИКА МЕДЛЕННОЙ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ОКСИ  
УГЛЕРОДА В ПРИСУТСТВИИ ВОДОРОДА

## II. ЗАВИСИМОСТЬ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

А. М. АРУСТАМЯН, И. К. ШАХНАЗАРЯН, А. Г. ПИЛИПОСЯН  
и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 2 II 1977

Изучена кинетика медленной реакции в смесях  $2\text{CO} + \text{O}_2 + X\% \text{H}_2$  при 550 и 530°C с содержанием водорода соответственно 5,7 и 8,5% при  $P_{\text{общ}} = 530 \text{ тор}$ . Проведен расчет на ЭВМ кинетических закономерностей расходования исходных и накопления промежуточных и конечных продуктов при тех же условиях. Получено совпадение опытных и расчетных данных.

Рис. 7, табл. 1, библиографических ссылок 16.

В предыдущей работе [1] была изучена кинетика медленной реакции окисления окиси углерода в присутствии водорода для смеси  $2\text{CO} + \text{O}_2 + 0,8\% \text{H}_2$  при 570°C,  $P_{\text{общ}} = 530 \text{ тор}$  и оценена константа скорости реакции  $\text{HO}_2 + \text{CO} = \text{CO}_2 + \text{OH}$  ( $K = 2,5 \cdot 10^{10} \text{ см}^3/\text{молек} \cdot \text{сек}$ ).

В настоящей работе по методике, описанной в [1], исследовались кинетические закономерности медленного окисления CO в присутствии водорода при 550 и 530° и общем давлении 530 тор для смесей  $2\text{CO} + \text{O}_2 + X\% \text{H}_2$ , содержащих 5,7 и 8,5%  $\text{H}_2$ . Установленные кинетические закономерности использованы для оценки константы скорости реакции  $\text{HO}_2 + \text{CO} = \text{CO}_2 + \text{OH}$  и нахождения ее температурной зависимости в области 530—570°.

Полученные результаты по кинетике расходования CO и  $\text{H}_2$  и накопления  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  и радикалов  $\text{HO}_2$  при 550 и 530° приведены на рис. 1 и 2. Как видим, все кривые имеют автокаталитический характер. Концентрации перекиси водорода и радикалов  $\text{HO}_2$  достигают своего максимума при одном и том же времени контакта. Образование конечных продуктов ( $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ ) начинает происходить почти одновременно, а время достижения максимальных скоростей их накопления примерно совпадает со временем контакта, при котором концентрации промежуточных продуктов максимальны. Как следует из рис. 1 и 3, при 550 и 570° после достижения максимума концентраций промежуточных продуктов рост концентрации  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  замедляется. При понижении температуры от 550 до 530° (рис. 1 и 2) время контак-

та, при котором скорости накопления промежуточных и конечных продуктов максимальны, увеличивается от 7—9 до 12—13 сек.

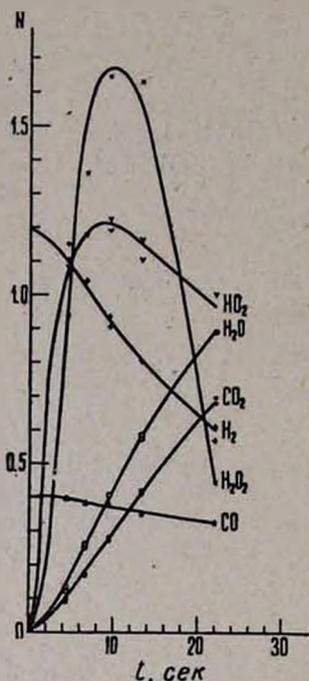


Рис. 1. Кинетические кривые расходования  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  и накопления  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  и радикалов  $\text{HO}_2$  для смеси  $2\text{CO} + \text{O}_2 + 5,7\% \text{H}_2$  при  $P_{\text{общ}} = 530 \text{ тор}$ ,  $T = 550^\circ$ .  $(\text{CO}) = N \cdot 10^{19}$ ;  $(\text{H}_2) = 3N \cdot 10^{17}$ ;  $(\text{CO}_2) = N \cdot 10^{18}$ ;  $(\text{H}_2\text{O}) = 2N \cdot 10^{17}$ ;  $(\text{HO}_2) = 2N \cdot 10^{13}$ ;  $(\text{H}_2\text{O}_2) = 2N \cdot 10^{15} \text{ част./см}^3$ .

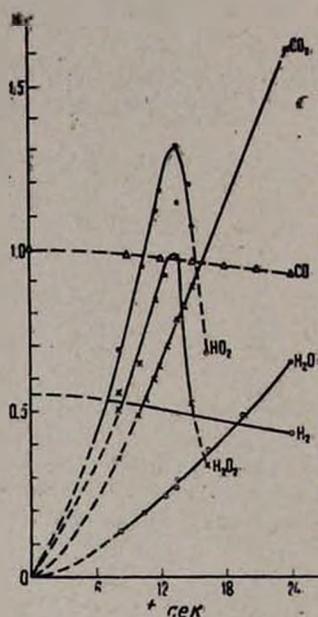


Рис. 2. Кинетические кривые расходования  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  и накопления  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  и радикалов  $\text{HO}_2$  для смеси  $2\text{CO} + \text{O}_2 + 8,5\% \text{H}_2$  при  $P_{\text{общ}} = 530 \text{ тор}$ ,  $T = 530^\circ$ .  $(\text{CO}) = 4N \cdot 10^{18}$ ;  $(\text{H}_2) = N \cdot 10^{18}$ ;  $(\text{CO}_2) = 2N \cdot 10^{17}$ ;  $(\text{H}_2\text{O}) = 2N \cdot 10^{17}$ ;  $(\text{HO}_2) = N \cdot 10^{13}$ ;  $(\text{H}_2\text{O}_2) = 2N \cdot 10^{15} \text{ част./см}^3$ .

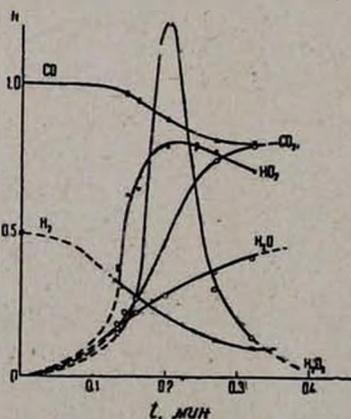
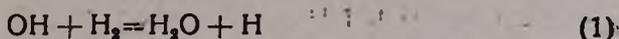
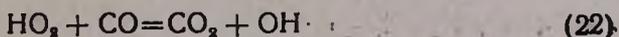


Рис. 3. Кинетические кривые расходования  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  и накопления  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  и радикалов  $\text{HO}_2$  для смеси  $2\text{CO} + \text{O}_2 + 0,8\% \text{H}_2$  при  $P_{\text{общ}} = 530 \text{ тор}$ ,  $T = 570^\circ$ .  $(\text{CO}) = 4N \cdot 10^{18}$ ;  $(\text{H}_2) = N \cdot 10^{17}$ ;  $(\text{CO}_2) = N \cdot 10^{18}$ ;  $(\text{H}_2\text{O}) = N \cdot 10^{17}$ ;  $(\text{HO}_2) = 2N \cdot 10^{13}$ ;  $(\text{H}_2\text{O}_2) = N \cdot 10^{15} \text{ част./см}^3$ .

Если считать, как и в [1], что образование воды происходит по реакции



а CO<sub>2</sub>—по реакциям



для скоростей образования H<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub> можно записать выражения:

$$\frac{\Delta(\text{H}_2\text{O})}{\Delta t} = K_1 (\text{OH})(\text{H}_2)$$

$$\frac{\Delta(\text{CO}_2)}{\Delta t} = K_{21} (\text{OH})(\text{CO}) + K_{22} (\text{HO}_2)(\text{CO})$$

На основании экспериментальных данных, приведенных в таблице, и рекомендуемых в литературе значений констант скоростей реакций (1) и (21)

$$K_1 = 3,6 \cdot 10^{-11} \exp\left(-\frac{5180}{RT}\right) \text{ см}^3/\text{молек} \cdot \text{сек} \quad [2]$$

$$\lg K_{21} = -12,95 + 3,94 \cdot 10^{-4} \cdot T \text{ см}^3/\text{молек} \cdot \text{сек} \quad [3]$$

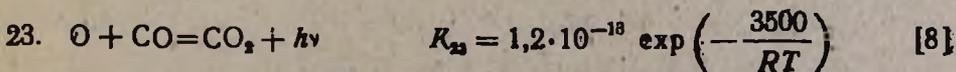
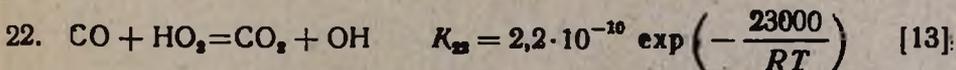
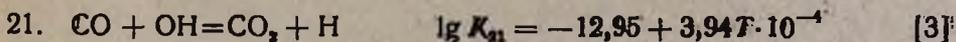
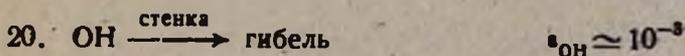
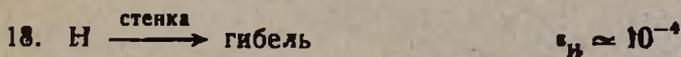
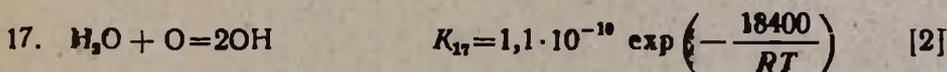
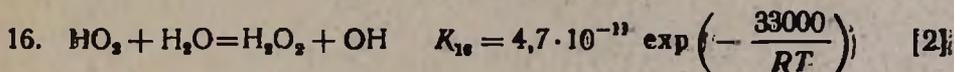
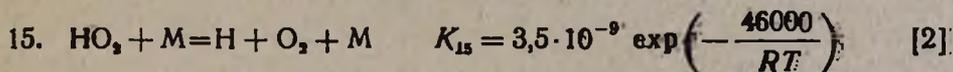
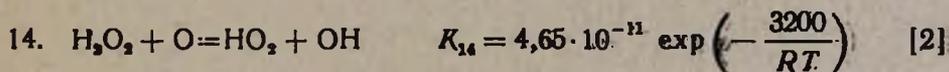
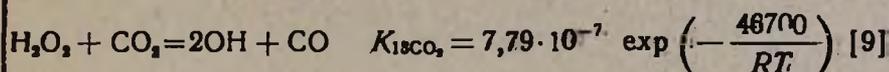
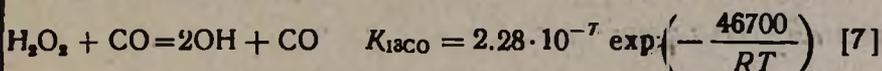
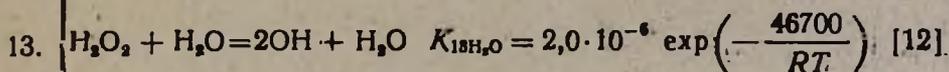
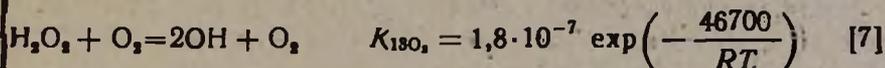
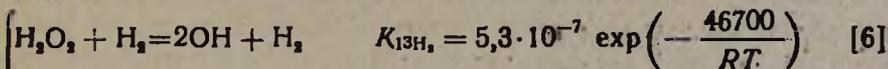
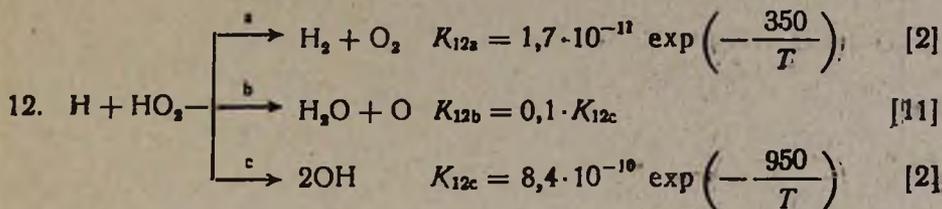
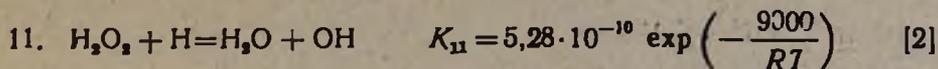
оценка константы скорости реакции (22) приводит к следующим значениям:  $1,6 \cdot 10^{16} \text{ см}^3/\text{молек} \cdot \text{сек}$  для 550° и  $1,3 \cdot 10^{16} \text{ см}^3/\text{молек} \cdot \text{сек}$  при 530°.

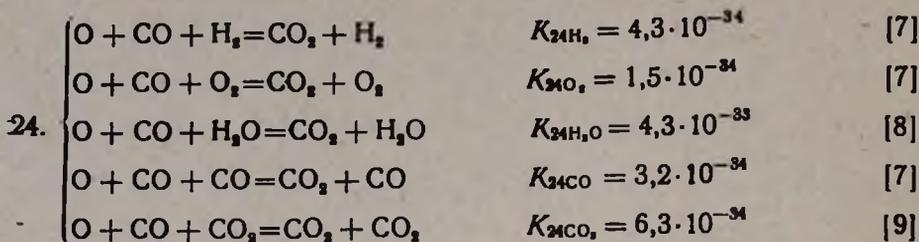
Таблица

T, °C	t <sub>2</sub> , сек	t <sub>1</sub> , сек	Δt, сек	Δ(H <sub>2</sub> O), част/см <sup>3</sup>	Δ(CO <sub>2</sub> ), част/см <sup>3</sup>	Δ(H <sub>2</sub> O), Δt част/см <sup>3</sup> ·сек	Δ(CO <sub>2</sub> ), Δt част/см <sup>3</sup> ·сек	Текущие координаты при (t <sub>к</sub> ) <sub>max</sub>		
								(H <sub>2</sub> ), част/см <sup>3</sup>	(CO), част/см <sup>3</sup>	(HO <sub>2</sub> ), част/см <sup>3</sup>
550	9,4	6,6	2,8	2,9 · 10 <sup>16</sup>	1,0 · 10 <sup>17</sup>	1,03 · 10 <sup>16</sup>	3,57 · 10 <sup>16</sup>	2,91 · 10 <sup>17</sup>	3,8 · 10 <sup>16</sup>	2,4 · 10 <sup>13</sup>
530	14,25	12,75	1,5	1,0 · 10 <sup>17</sup>	2,4 · 10 <sup>17</sup>	7 · 10 <sup>15</sup>	1,6 · 10 <sup>16</sup>	5 · 10 <sup>17</sup>	4 · 10 <sup>16</sup>	1,3 · 10 <sup>13</sup>

Для проверки обоснованности пренебрежения другими возможными реакциями, могущими привести к образованию воды и CO<sub>2</sub>, рассмотрим наиболее полную схему окисления CO в присутствии H<sub>2</sub>, представляющую собой общепринятый механизм окисления водорода [12], дополненный известными в литературе реакциями с участием CO [4].

Реакции	Константы скорости	Литература
0. $\text{H}_2 + \text{O}_2 = \text{HO}_2 + \text{H}$	$K_0 = 9,1 \cdot 10^{-11} \exp\left(-\frac{58200}{RT}\right)$	[2]
0'. $\text{CO} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{O}$	$K'_0 = 3,73 \cdot 10^{-13} \exp\left(-\frac{60000}{RT}\right)$	[5]
1. $\text{OH} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	$K_1 = 3,6 \cdot 10^{-11} \exp\left(-\frac{5180}{RT}\right)$	[2]
2. $\text{H} + \text{O}_2 = \text{OH} + \text{O}$	$K'_2 = 3,7 \cdot 10^{-10} \exp\left(-\frac{16900}{RT}\right)$	[2]
3. $\text{O} + \text{H}_2 = \text{OH} + \text{H}$	$K_3 = 3,0 \cdot 10^{-14} \exp\left(-\frac{8960}{RT}\right)$	[2]
4. $\left\{ \begin{array}{l} \text{H} + \text{O}_2 + \text{H}_2 = \text{HO}_2 + \text{H}_2 \\ \text{H} + \text{O}_2 + \text{O}_2 = \text{HO}_2 + \text{O}_2 \\ \text{H} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O} \\ \text{H} + \text{O}_2 + \text{CO} = \text{HO}_2 + \text{CO} \\ \text{H} + \text{O}_2 + \text{CO}_2 = \text{HO}_2 + \text{CO}_2 \end{array} \right.$	$K_{\text{H}_2} = 1,38 \cdot 10^{-32} \exp\left(\frac{1300}{RT}\right)$	[6]
	$K_{\text{O}_2} = 0,483 \cdot 10^{-32} \exp\left(\frac{1300}{RT}\right)$	[7]
	$K_{\text{H}_2\text{O}} = 1,38 \cdot 10^{-31} \exp\left(\frac{1300}{RT}\right)$	[8]
	$K_{\text{CO}} = 1,0074 \cdot 10^{-32} \exp\left(\frac{1300}{RT}\right)$	[7]
	$K_{\text{CO}_2} = 2,028 \cdot 10^{-32} \exp\left(\frac{1300}{RT}\right)$	[9]
	5. $\text{HO}_2 \xrightarrow{\text{стенка}} \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} + \frac{3}{4} \text{O}_2$	$\epsilon_{\text{HO}_2} < 10^{-4}$
6. $\text{HO}_2 + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}$	$K_6 = 1,2 \cdot 10^{-12} \exp\left(-\frac{18800}{RT}\right)$	[2]
6a. $\text{HO}_2 + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$	$K_{6a} = 1,6 \cdot 10^{-13} \exp\left(-\frac{24000}{RT}\right)$	[8]
7. $\text{HO}_2 + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$K_7 = 1,41 \cdot 10^{-11} \exp\left(-\frac{1000}{RT}\right)$	[2]
8. $\text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{стенка}} \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2$	$\epsilon_{\text{H}_2\text{O}_2} < 10^{-6}$	[10]
9. $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$	$K_9 = 1,7 \cdot 10^{-12} \exp\left(-\frac{1820}{RT}\right)$	[2]
10. $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} = \text{H}_2 + \text{HO}_2$	$K_{10} = 2,81 \cdot 10^{-12} \exp\left(-\frac{1900}{RT}\right)$	[2]





Для констант скорости большинства реакций в таблице приведены значения, рекомендованные в справочнике [2]. Отметим, что отличие абсолютных значений этих констант скорости и использованных ранее в работе [12] в исследуемом интервале температур несущественно.

Для оценки скоростей процессов 9, 11, 12, 23, 24 и их вклада в образование конечных продуктов на основе рассматриваемой схемы аналитически рассчитаны концентрации активных центров Н, О и ОН в точке максимума при 550° с использованием рекомендованных в литературе значений констант скоростей всех элементарных актов.

Расчет методом квазистационарных концентраций приводит к следующим выражениям для активных центров:

$$(H) = - \frac{c_1(b_2 d_2 - b_2 d_2) + b_1(c_2 d_2 + c_2 d_2)}{a_1(b_2 d_2 + b_2 d_2) + b_1(a_2 d_2 - a_2 d_2)},$$

$$(O) = \frac{a_1}{b_1} (H) + \frac{c_1}{b_1},$$

$$(OH) = \frac{a_2}{d_2} (H) + \frac{b_2}{d_2} (O) + \frac{c_2}{d_2},$$

где

$$a_1 = K_2(O_2) + K_{12b}(HO_2);$$

$$a_2 = K_2(O_2) + K_{11}(H_2O_2) + 2K_{12c}(HO_2);$$

$$a_3 = [K_2 + K_{4H_2}(H_2) + K_{4O_2}(O_2) + K_{4H_2O}(H_2O) + K_{4CO}(CO) + K_{4CO_2}(CO_2)](O_2) + (K_{10} + K_{11})(H_2O_2) + (K_{12a} + K_{12b} + K_{12c})(HO_2) + K_{13};$$

$$b_1 = K_3(H_2) + K_{14}(H_2O_2) + K_{17}(H_2O) + K_{23}(CO) + K_{19} + K_{24H_2}(H_2)(CO) + K_{24O_2}(O_2)(CO) + K_{24H_2O}(H_2O)(CO) + K_{24CO}(CO)^2 + K_{24CO_2}(CO_2)(CO);$$

$$b_2 = K_3(H_2) + K_{14}(H_2O_2) + 2K_{17}(H_2O);$$

$$b_3 = K_3(H_2);$$

$$c_1 = K_0(CO)(O_2);$$

$$c_2 = K_{6a}(HO_2)(H_2) + 2K_{13H_2}(H_2O_2)(H_2) + 2K_{13O_2}(H_2O_2)(O_2) + 2K_{13H_2O}(H_2O_2)(H_2O) + 2K_{13CO}(H_2O_2)(CO) + 2K_{13CO_2}(H_2O_2)(CO_2) + K_{19}(HO_2)(H_2O) + K_{22}(CO)(HO_2);$$

$$c_3 = K_0(H_2)(O_2) + K_6(HO_2)(H_2) + K_{15}(HO_2)(M);$$

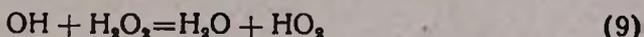
$$d_2 = K_1(H_2) + K_9(H_2O_2) + K_{21}(CO) + K_{20};$$

$$d_3 = K_1(H_2) + K_{21}(CO).$$

Подставляя в полученные выражения измеренные на опыте при 550° исходные концентрации реагентов (CO, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>), концентрации промежуточных (HO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) и конечных продуктов (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O) при  $(t_k)_{max} = 8,0$  сек и значения констант скоростей реакций для концентраций активных центров, получим следующие величины:

$$(H) = 8,0 \cdot 10^{10}, \quad (O) = 2,0 \cdot 10^{10}, \quad (OH) = 1,8 \cdot 10^{10} \text{ част/см}^3.$$

Располагая найденными значениями концентраций H, O и OH, можно оценить вклад следующих возможных реакций в образование воды



и реакций

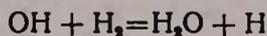


в образование CO<sub>2</sub>.

Сравнивая рассчитанные и экспериментально определенные значения скоростей образования воды

$$\frac{W_{H_2O}^{экс.}}{W_{H_2O}^{(1)}} = 1,27; \quad \frac{W_{H_2O}^{экс.}}{W_{H_2O}^{(11)}} = 20; \quad \frac{W_{H_2O}^{экс.}}{W_{H_2O}^{(12b)}} = 2,06 \cdot 10^2; \quad \frac{W_{H_2O}^{экс.}}{W_{H_2O}^{(9)}} = 31.$$

видим, что принятая в первом приближении реакции (1)



является основной реакцией, приводящей к образованию воды.

Из сопоставления экспериментальной скорости образования CO<sub>2</sub> с рассчитанными значениями скоростей по путям (23) и (24)

$$\frac{W_{CO_2}^{экс.}}{W_{CO_2}^{(23)}} = 35, \quad \frac{W_{CO_2}^{экс.}}{W_{CO_2}^{(24)}} = 1,73 \cdot 10^2$$

следует, что роль последних незначительна.

Из логарифмической зависимости значений констант скорости реакции  $HO_2 + CO = CO_2 + OH$ , рассчитанных на основе первого приближения, от обратной температуры (рис. 4) находим энергию актива-

ции этого процесса, оказавшуюся равной  $23 \pm 2,0$  ккал. Общее выражение константы скорости запишется в виде

$$K_{22} = (1,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-10} \exp \left( -\frac{23000 \pm 2000}{RT} \right)$$

что хорошо согласуется с данными работ [7, 13—16].

Для количественного описания кинетики медленной реакции  $2\text{CO} + \text{O}_2$  на основе наиболее полной схемы реакции, включающей 24 основных элементарных процесса, мы использовали ЭВМ «Раздан-3». Нами применялся метод Рунге-Кутты численного интегрирования систем дифференциальных уравнений. Программа решения задачи была составлена на алгоритмическом языке «АЛГОЛ-60». Относительная

погрешность расчетов не превышала  $10^{-6}$ . Задача решалась следующим образом: до значения  $t = 10^{-4}$  сек решалась полная система дифференциальных уравнений с интервалом  $10^{-5}$  сек. После этого значения приравнивались к нулю следующие уравнения:

$$\frac{d(\text{H})}{dt} = \frac{d(\text{O})}{dt} = \frac{d(\text{OH})}{dt} = 0$$

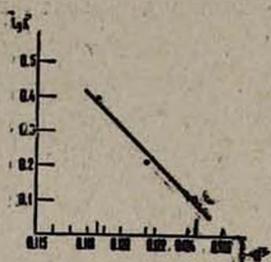


Рис. 4. Зависимость  $\lg K$  от  $\frac{1}{T}$ .

Выражения для концентраций  $\text{OH}$ ,  $\text{H}$  и  $\text{O}$  через  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{HO}_2$ , найденные из этих алгебраических уравнений,

подставлялись на каждом шаге интегрирования в оставшиеся дифференциальные уравнения.

Как показали расчеты, решения на ЭВМ с использованием всех приведенных выше значений констант скорости находились в неплохом согласии с опытом для смесей, содержащих 5,7 и 8,5%  $\text{H}_2$  соответственно при 550 и 530°, и заметно отличались от экспериментальных данных в случае смеси  $2\text{CO} + \text{O}_2 + 0,8\%$   $\text{H}_2$  при 570°.

Чтобы добиться согласия между результатами расчета и опытными данными для всех температур в допустимых пределах варьировались константы скорости ряда важнейших элементарных актов. Анализ показал, что уменьшением лишь одной константы скорости реакции (23) в 3 раза удается получить хорошее совпадение расчетных и опытных данных как при 530 и 550°, так и при 570°. Было установлено также, что результаты расчета практически не зависят от изменения константы скорости  $K_{12c}$  в пределах  $(0,84 - 3,1) \cdot 10^{-9} \cdot \exp(-950/T)$  см<sup>3</sup>/молек·сек, и поэтому можно брать для нее значение  $K_{12c} = 3,1 \cdot 10^{-9} \cdot \exp(-950/T)$  см<sup>3</sup>/молек·сек вместо приведенного выше в схеме. Такой выбор этой константы, как будет показано в следующей работе, диктовался необходимостью более точного описания экспериментальных данных, связанных с положением второго предела самовоспла-

менения. Укажем также, что изменение  $K_0$  в пределах  $1.6 \cdot 10^{-13} \exp(-5700/RT)$  [12] —  $9,1 \cdot 10^{-11} \exp(-5820/RT)$  [2] не сказывалось на результатах расчета.

Расчетные кинетические кривые для 550, 530 и 570° приводятся на рис. 5—7. Из их сопоставления с экспериментальными данными, приведенными на рис. 1—3, следует, что рассчитанные кинетические кривые так же, как и опытные, имеют автокаталитический характер. Вычисленные значения максимальных концентраций промежуточных продуктов Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub> и НО<sub>2</sub>, а также максимальной скорости накопления конечных СО<sub>2</sub> и Н<sub>2</sub>О согласуются с опытными.

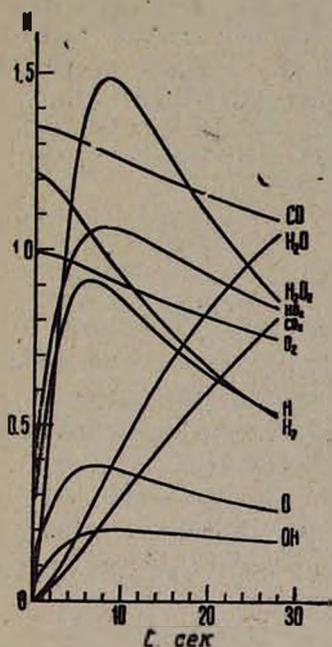


Рис. 5. Кинетические кривые расходования СО, Н<sub>2</sub>, О<sub>2</sub> и накопления Н<sub>2</sub>О, СО<sub>2</sub>, Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub>, радикалов НО<sub>2</sub>, ОН и атомов Н и О, полученные на ЭВМ для смеси 2СО + О<sub>2</sub> + 5,7% Н<sub>2</sub> при  $P_{\text{общ}}=530 \text{ тор}$ ,  $T=550^\circ$ .  $(\text{CO})=N \cdot 10^{18}$ ;  $(\text{O}_2)=N \cdot 10^{19}$ ;  $(\text{H}_2)=3N \cdot 10^{17}$ ;  $(\text{CO}_2)=N \cdot 10^{18}$ ;  $(\text{H}_2\text{O})=2N \cdot 10^{17}$ ;  $(\text{HO}_2)=2N \cdot 10^{13}$ ;  $(\text{H}_2\text{O}_2)=2N \cdot 10^{15}$ ;  $(\text{H})=N \cdot 10^{11}$ ;  $(\text{O})=N \cdot 10^{12}$ ;  $(\text{OH})=N \cdot 10^{11} \text{ част/см}^3$ .

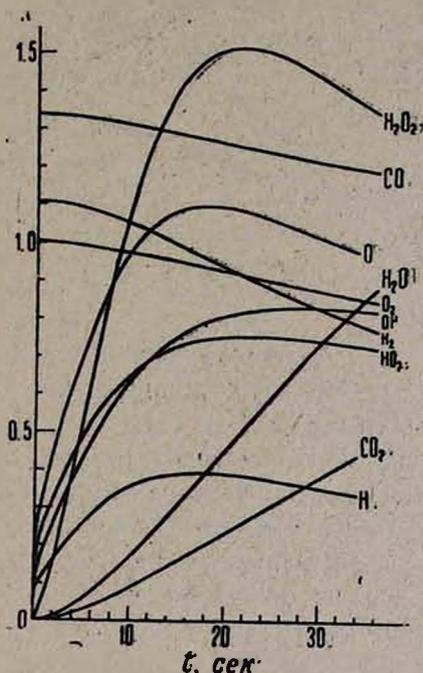


Рис. 6. Кинетические кривые расходования СО, О<sub>2</sub>, Н<sub>2</sub> и накопления Н<sub>2</sub>О, СО<sub>2</sub>, Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub>, радикалов НО<sub>2</sub>, ОН и атомов О и Н для смеси 2СО + О<sub>2</sub> + 8,5% Н<sub>2</sub> при  $P_{\text{общ}}=530 \text{ тор}$ ,  $T=530^\circ$ , полученные на ЭВМ.  $(\text{CO})=3N \cdot 10^{18}$ ;  $(\text{O}_2)=2N \cdot 10^{18}$ ;  $(\text{H}_2)=5N \cdot 10^{17}$ ;  $(\text{CO}_2)=N \cdot 10^{18}$ ;  $(\text{H}_2\text{O})=2N \cdot 10^{17}$ ;  $(\text{HO}_2)=2N \cdot 10^{13}$ ;  $(\text{H}_2\text{O}_2)=2N \cdot 10^{15}$ ;  $(\text{H})=N \cdot 10^{11}$ ;  $(\text{O})=N \cdot 10^{12}$ ;  $(\text{OH})=N \cdot 10^{11} \text{ част/см}^3$ .

Так же, как и на опыте, рассчитанная концентрация Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub> достигает своего максимального значения при том же времени контакта, при котором наблюдается максимум концентрации радикалов НО<sub>2</sub>. Вычисленное значение этого времени контакта  $(t_x)_{\text{max}}$  практически

совпадает с опытным при 550°, превышает его в 1,5 раза при 530° и меньше опытного в 2 раза при 570°. На всех представленных рисунках приводятся также полученные расчетным путем кинетические кривые накопления радикалов OH, атомов O и H.

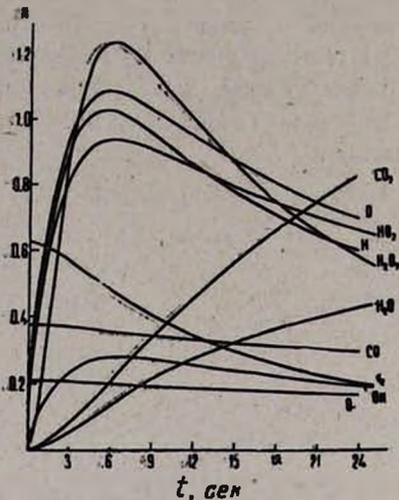


Рис. 7. Кинетические кривые расхода CO, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> и накопления H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, радикалов HO<sub>2</sub>, OH и атомов O и H для смеси 2CO + O<sub>2</sub> + 0,8% H<sub>2</sub> при P<sub>общ</sub> = 530 тор, T = 570°, полученные на ЭВМ. (CO) = N · 10<sup>10</sup>; (O<sub>2</sub>) = N · 10<sup>10</sup>; (H<sub>2</sub>) = N · 10<sup>17</sup>; (CO<sub>2</sub>) = N · 10<sup>10</sup>; (H<sub>2</sub>O) = 2N · 10<sup>17</sup>; (HO<sub>2</sub>) = 2N · 10<sup>13</sup>; (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) = N · 10<sup>13</sup>; (H) = N · 10<sup>11</sup>; (O) = N · 10<sup>11</sup>; (OH) = N · 10<sup>11</sup> част/см<sup>3</sup>.

При машинном решении при малых временах контакта (0,1—0,3 сек) обнаружено нарушение S-образности формы кинетической кривой для всех активных центров во всех исследуемых случаях, что, по-видимому, связано с тем, что не учтены некоторые акты инициирования цепей, специфичные для системы CO—O<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>.

Таким образом, полученное совпадение экспериментальных данных с расчетными позволяет утверждать, что выбранная полная схема хорошо описывает кинетику окисления окиси углерода в изученном интервале температур.

**ԱՄԻԱՍԵՆԻ ՕՔԱՒԻԴԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՌԻՍՈՒՄԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԶՐԱՍԵՆԻ ԱՌԿԱՑՈՒԹՅԱՄԲ**

**II. ԶԵՐՄԱՑՆԻՃԱՆԱՑԻՆ ԿԱԵՎԱՍՈՒԹՅՈՒՆԸ**

Ա. Մ. ԱՌՈՒՍԱՄՑԱՆ, Ի. Կ. ՇԱՀԱԶԱՐՅԱՆ, Ա. Գ. ՓԻՒՊՈՍՅԱՆ  
և Ա. Բ. ՆԱԻՐԱՆԻՅԱՆ

2CO + O<sub>2</sub> + X% H<sub>2</sub> խառնուրդի համար ուսումնասիրված է դանդաղ ռեակցիայի կինետիկան P = 530 տոր ճնշման տակ T = 550 և 530°C շերտաստիճաններում ջրածնի համապատասխանաբար 5,7 և 8,5% առկայությամբ: Նույն պայմաններում էՂՄ-ի օգնությամբ կատարված է ելանյութերի սպառման, միջանկյալ և վերջնային նյութերի կուտակման կինետիկ օրինաչափությունների հաշվարկի:

Ստացված փորձնական և հաշվարկային տվյալները համընկնում են:

## INVESTIGATION OF THE SLOW OXIDATION REACTION KINETICS OF CARBON MONOXIDE IN THE PRESENCE OF HYDROGEN

## II. TEMPERATURE DEPENDENCE

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

The slow reaction kinetics has been investigated for the mixture  $2\text{CO} + \text{O}_2 + X\% \text{H}_2$  at  $T = 550$  and  $530^\circ\text{C}$  at a pressure of 530 torr, with hydrogen contents of 5.7 and 8.5 per cent, respectively.

Calculation of the kinetic regularities of the expense of initial compounds and of the accumulation of intermediate and final products has been made by a computer under the same conditions. Experimental data and calculated results have been found to coincide.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. М. Арустамян, И. К. Шахназарян, Г. А. Сачян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 29, 287 (1976).
2. D. L. Baulch, D. D. Drysdale, D. G. Horne, A. G. Lloyd, Evaluated Kinetic Data for high Temperature Reactions, vol. 1, Leeds, 1972.
3. D. L. Baulch, D. D. Drysdale, Comb. and Flame, 23, 215 (1974).
4. Б. Льюис, Г. Эльбе, Горение, пламя и взрывы в газах, Изд. «Мир», М., 1968; Н. С. Ениколопян, А. Б. Налбандян, сб. «Кинетика цепных реакций окисления», Изд. АН СССР, М., 1950; R. R. Baldwin, D. Jackson, E. W. Walker, S. J. Webster, X International Symp. on Combustion., 1965, p. 423.
5. C. H. Jang, A. L. Berlad, J. Chem. Soc., 9, 1661 (1974).
6. R. R. Baldwin, D. Jackson, E. W. Walker, S. J. Webster, Trans. Far. Soc., 63, 1665, 1667 (1967).
7. R. R. Baldwin, D. Jackson, A. Melvin, B. N. Rossiter, Int. J. Chem. Kin., vol. 4, 277 (1972).
8. В. Н. Кондратьев, Константы скорости газофазных реакций, Справочник, Изд. «Наука», М., 1970.
9. А. Б. Налбандян, Б. В. Вовводский, Механизм окисления и горения водорода, Изд. АН СССР, 1949.
10. D. E. Hoare, G. B. Peacock, G. R. D. Ruxton, Trans. Far. Soc., 63, 2498 (1967).
11. R. R. Baldwin, M. E. Fuller, J. S. Hillman, D. Jackson, R. W. Walker, J. Chem. Soc., Faraday Transaction I, 4, 635 (1974).
12. I. K. Shakhnazaryan, G. A. Sachyan, A. G. Philipossyan, A. B. Nalbandyan, Int. J. Chem. Kin., vol. 6, 693 (1974).
13. И. А. Варданян, Т. М. Дангян, Г. А. Сачян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 205, 619 (1972).
14. М. С. Хачатрян, В. В. Азатян, Н. И. Парсамян, Арм. хим. ж., 25, 5 (1972).
15. Alan G. Lloyd, Int. J. Chem. Kin., 6, 169 (1974).
16. В. В. Азатян, ДАН СССР, 196, 617 (1971).