

КИНЕТИКА МЕДЛЕННОЙ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ОКСИ
УГЛЕРОДА В ПРИСУТСТВИИ ВОДОРОДАIV. ЗАВИСИМОСТЬ ОТ ОБЩЕГО ДАВЛЕНИЯ И СОДЕРЖАНИЯ
ВОДОРОДА В ИСХОДНОЙ СМЕСИ

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

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 2 II 1977

Исследованы кинетические закономерности медленной реакции для смеси $2\text{CO} + \text{O}_2$, содержащей различные количества водорода (5,7; 2,8 и 1,1%) при общем давлении 530 тор и 530°C . Для смеси $2\text{CO} + \text{O}_2 + 5,7\% \text{H}_2$ при 550° изучена зависимость от общего давления. Полученные с помощью ЭВМ соответствующие кинетические закономерности находятся в согласии с опытными.

Рис. 6, табл. 2, библиограф. ссылки 3.

В предыдущих работах [1—3] была выбрана наиболее полная схема окисления окиси углерода в присутствии небольших добавок водорода, хорошо описывающая как кинетику медленной реакции выше второго предела самовоспламенения при различных температурах, так и второй предел самовоспламенения в этой системе.

В настоящей работе проведено экспериментальное изучение кинетики медленной реакции при различных давлениях и составах реагирующей смеси ($2\text{CO} + \text{O}_2 + X\% \text{H}_2$). Экспериментальные данные сопоставлялись с расчетными, полученными с помощью ЭВМ, на основе схемы реакции, рассмотренной в [2].

В опытах использовалась методика, подробно описанная в [1]. Концентрация воды определялась по давлению паров при размораживании конденсата в проградуйрованный объем.

На рис. 1—3 приводятся кинетические кривые расходования исходных (H_2 , CO), накопления промежуточных (HO_2 , H_2O_2) и конечных (H_2O , CO_2) продуктов при общем давлении 530, 400 и 300 тор для смеси состава $2\text{CO} + \text{O}_2 + 5,7\% \text{H}_2$ при 550° . Как видно из рисунков, медленное окисление окиси углерода в присутствии водорода в исследуемой области изменения общего давления имеет автокаталитический характер. Концентрации промежуточных продуктов (H_2O_2 и радикалов HO_2) достигают максимального значения примерно при тех же временах контакта, при которых скорости накопления промежуточных продуктов (CO_2 и H_2O) максимальны. Этот факт позволяет

заключить, что скорость цепного разветвленного процесса лимитируется реакциями активных центров с реагентами CO и H₂.

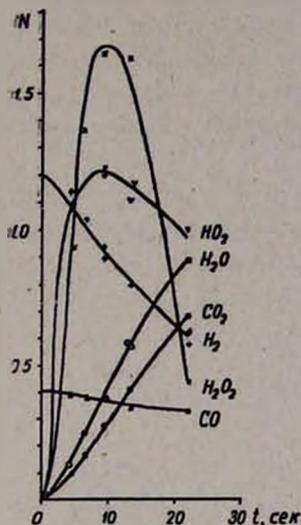


Рис. 1. Кинетические кривые расходования CO, H₂ и накопления H₂O, CO₂, H₂O₂ и радикалов HO₂ для смеси 2CO + O₂ + 5,7% H₂ при P=530 тор, T=550°C. (CO)=N·10¹⁹; (H₂)=3N·10¹⁷; (HO₂)=2N·10¹³; (CO₂)=N·10¹⁸; (H₂O)=2N·10¹⁷; (H₂O₂)=2N·10¹⁵ част/см³.

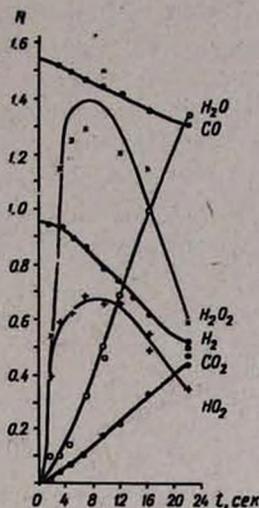


Рис. 2. Кинетические кривые расходования CO, H₂ и накопления H₂O, CO₂, H₂O₂ и радикалов HO₂ для смеси 2CO + O₂ + 5,7% H₂ при P=400 тор, T=550°C. (CO)=2N·10¹⁷; (H₂)=3N·10¹⁷; (HO₂)=3N·10¹³; (CO₂)=N·10¹⁸; (H₂O)=N·10¹⁷; (H₂O₂)=2N·10¹⁵ част/см³.

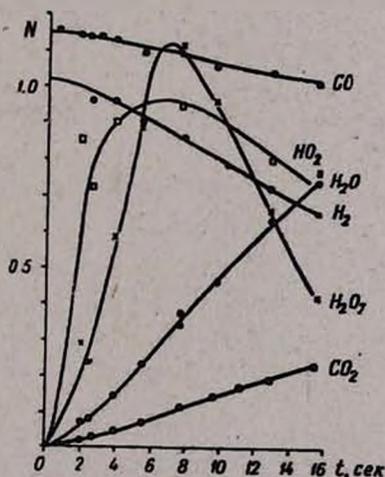


Рис. 3. Кинетические кривые расходования CO, H₂ и накопления H₂O, CO₂, H₂O₂ и радикалов HO₂ для смеси 2CO + O₂ + 5,7% H₂ при P=300 тор, T=550°C. (CO)=2N·10¹⁸; (H₂)=2N·10¹⁷; (HO₂)=3N·10¹³; (CO₂)=N·10¹⁸; (H₂O)=N·10¹⁷; (H₂O₂)=2N·10¹⁵ част/см³.

Из рисунков видно также, что образование конечных продуктов начинается почти одновременно. После достижения максимума скорость их накопления, как и скорость расходования водорода, замедляется. Из сравнения рисунков следует, что с уменьшением общего давления реагирующей смеси в диапазоне 530—300 *тор* происходит понижение максимальных концентраций перекиси водорода и радикалов HO_2 и уменьшение максимальных скоростей расходования водорода и накопления конечных продуктов.

Для установления влияния содержания водорода в исходной смеси на кинетику медленной реакции окисления окиси углерода исследовалась смесь состава $2\text{CO} + \text{O}_2 + X\% \text{H}_2$ при общем давлении 530 *тор* и температуре 550°.

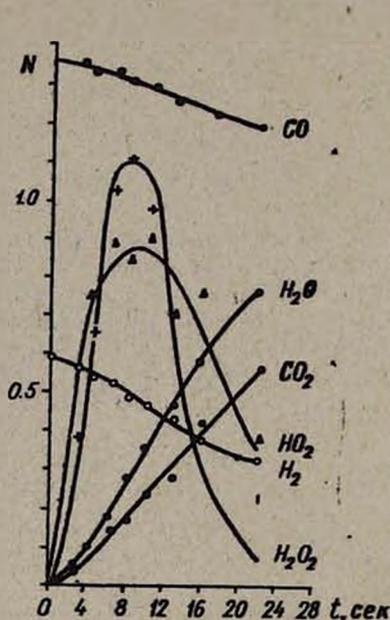


Рис. 4. Кинетические кривые расходования CO , H_2 и накопления H_2O , CO_2 , H_2O_2 и радикалов HO_2 для смеси $2\text{CO} + \text{O}_2 + 2,8\% \text{H}_2$ при $P=530 \text{ тор}$, $T=550^\circ\text{C}$. $(\text{CO})=3\text{N}\cdot 10^{18}$; $(\text{H}_2)=3\text{N}\cdot 10^{17}$; $(\text{HO}_2)=2\text{N}\cdot 10^{13}$; $(\text{CO}_2)=\text{N}\cdot 10^{18}$; $(\text{H}_2\text{O})=\text{N}\cdot 10^{17}$; $(\text{H}_2\text{O}_2)=2\text{N}\cdot 10^{15} \text{ част/см}^3$.

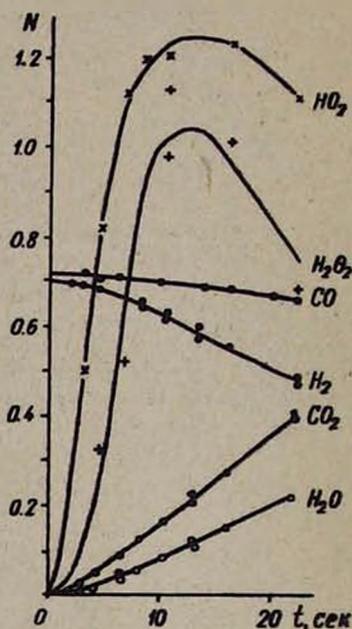


Рис. 5. Кинетические кривые расходования CO , H_2 и накопления H_2O , CO_2 , H_2O_2 и радикалов HO_2 для смеси $2\text{CO} + \text{O}_2 + 1,1\% \text{H}_2$ при $P=530 \text{ тор}$, $T=550^\circ\text{C}$. $(\text{CO})=6\text{N}\cdot 10^{18}$; $(\text{H}_2)=\text{N}\cdot 10^{17}$; $(\text{HO}_2)=\text{N}\cdot 10^{13}$; $(\text{CO}_2)=\text{N}\cdot 10^{18}$; $(\text{H}_2\text{O})=\text{N}\cdot 10^{17}$; $(\text{H}_2\text{O}_2)=\text{N}\cdot 10^{15} \text{ част/см}^3$.

Кинетические закономерности расходования исходных и накопления промежуточных и конечных продуктов для смесей, содержащих различные количества водорода (5,7; 2,8 и 1,1%), представлены на рис. 1, 4 и 5. Из рисунков видно, что при уменьшении содержания водорода в смеси автокаталитичность процесса сохраняется. Он сопровождается понижением максимальных концентраций H_2O_2 и радикалов HO_2 , а также уменьшением максимальных скоростей расхода-

ния H₂ и накопления H₂O и CO₂ с одновременным небольшим смещением $(t_x)_{max}$ в сторону больших значений.

Чтобы выяснить, объясняет ли рассматриваемая нами схема [2] вышеописанные экспериментальные данные на ЭВМ были рассчитаны кинетические закономерности расходования исходных реагентов и накопления промежуточных и конечных продуктов при 550° для смеси 2CO+O₂+5,7% H₂ при общем давлении 530, 400 и 300 тор, а также для смеси 2CO+O₂, содержащей 2,8 и 1,1% H₂ при P_{общ} = 530 тор.

В расчетах был использован тот же набор констант скоростей элементарных реакций, который приводил к правильному описанию экспериментальных данных, приведенных в [2. 3].

Расчетные кинетические кривые для смеси 2CO+O₂+5,7% H₂ при 530 тор и 550° приводятся на рис. 6. Из сравнения рис. 1 и 6 видим, что расчет дает такую же кинетическую картину процесса, что и опыт.

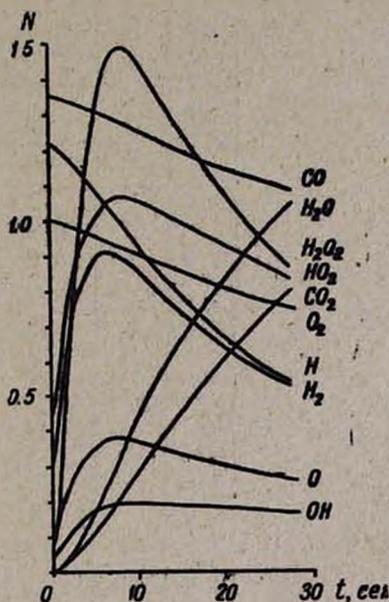


Рис. 6. Кинетические кривые расходования CO, H₂, O₂ и накопления H₂O, CO₂, H₂O₂, атомов H, O и радикалов HO₂, OH, полученные на ЭВМ для смеси 2CO + O₂ + 5,7% H₂ при P = 530 тор, T = 550°C. (CO) = 3N · 10¹⁸; (O₂) = 2N · 10¹⁸; (H₂) = 3N · 10¹⁷; (H₂O) = 2N · 10¹⁷; (H₂O₂) = 2N · 10¹⁸; (CO₂) = = N · 10¹⁸; (H) = (O) = (OH) = N · 10¹¹; (HO₂) = = 2N · 10¹³ част/см³.

Максимальные значения концентраций радикалов HO₂ и перекиси водорода, скоростей накопления H₂O и CO₂ и расходования H₂, а также соответствующие им времена контакта, полученные при различных давлениях и составах реагирующей смеси, приводятся в табл. 1 и 2.

Как видим, экспериментальные и расчетные значения хорошо согласуются друг с другом. Расчет на ЭВМ в полном согласии с опытом указывает на понижение максимальных концентраций радикалов HO₂ и H₂O₂, максимальных скоростей накопления H₂O и CO₂ и расходования H₂ как с уменьшением общего давления реагирующей смеси, так и с понижением процентного содержания водорода в ней. При этом точка максимума во втором случае сдвинута в сторону больших времен контакта. Как видно из табл. 1, в расчетах наблюдается

$P_{\text{общ. тор}}$	$(t_k)_{\text{max}}$ сек		$(\text{NO}_2)_{\text{max}} \cdot 10^{12}$ част./см ³		$(\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{max}} \cdot 10^{15}$ част./см ³	
	эксп.	расч.	эксп.	расч.	эксп.	расч.
530	7—9	8,0	2,4	2,13	3,3	2,97
400	7—9	8—7	2,0	1,83	2,8	2,70
300	7—9	4—6	1,9	1,65	2,2	2,00

% H_2	$(t_k)_{\text{max}}$ сек		$(\text{NO}_2)_{\text{max}} \cdot 10^{12}$ част./см ³		$(\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{max}} \cdot 10^{15}$ част./см ³	
	эксп.	расч.	эксп.	расч.	эксп.	расч.
5,7	7—9	8,0	2,4	2,13	3,3	2,97
2,8	8—10	10,0	1,7	1,59	2,2	1,88
1,1	10—14	17,0	1,2	1,00	1,0	0,86

Таблица 1

$(W_{H_2O})_{\max} \cdot 10^{16}$, част/см ³ ·сек		$(W_{CO_2})_{\max} \cdot 10^{16}$, част/см ³ ·сек		$(W_{H_2})_{\max} \cdot 10^{16}$, част/см ³ ·сек	
эксп.	расч.	эксп.	расч.	эксп.	расч.
1,03	1,03	3,57	3,40	1,10	1,05
0,70	0,81	2,5	2,50	0,63	0,83
0,60	0,73	1,7	1,97	0,58	0,74

Таблица 2

$(W_{H_2O})_{\max} \cdot 10^{16}$, част/см ³ ·сек		$(W_{CO_2})_{\max} \cdot 10^{16}$, част/см ³ ·сек		$(W_{H_2})_{\max} \cdot 10^{16}$, част/см ³ ·сек	
эксп.	расч.	эксп.	расч.	эксп.	расч.
1,03	1,03	3,57	3,4	1,10	1,05
0,47	0,42	2,90	2,8	0,45	0,39
0,10	0,10	2,00	1,9	0,13	0,10

небольшое уменьшение $(t_x)_{max}$ с понижением общего давления, что, естественно, должно иметь место при приближении ко второму пределу. В пределах ошибок эксперимента это уменьшение на опыте заметить не удалось.

Совпадение экспериментальных и расчетных данных в совокупности с результатами наших предыдущих исследований [2, 3] позволяет заключить, что рассмотренная полная схема окисления окиси углерода в присутствии небольших добавок H₂ с использованием единственного оптимального набора констант скорости ее элементарных актов правильно описывает кинетику медленной реакции выше второго предела самовоспламенения и второй предел самовоспламенения в этой системе.

ԱՄԽԱՄՆԻ ՕՔՍԻԴԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՌԻՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ՋՐԱՄՆԻ ԱՌԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

IV. ԿԱԿՎԱՅՈՒԹՅՈՒՆԸ ԸՆԴՀԱՆՈՒՐ ՃԵՇՈՒՄԻՑ ԵՎ ՋՐԱՄՆԻ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՒԹՅՈՒՆԻՑ

Ա. Մ. ԱՌՈՒՍԱՄՅԱՆ, Ի. Կ. ՇԱՀՆԱՋԱՐՅԱՆ Ե Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴԱՆ

Ուսումնասիրված է ածխածնի օքսիդի օքսիդացման դանդաղ ռեակցիայի կինետիկան շրաժնի 1,1, 2,8 և 5,7% պարունակությամբ P=530 տոր, T=550°C պայմաններում:

2CO+O₂+5,7% H₂ խառնուրդի համար ուսումնասիրված է կախվածությունը ընդհանուր ճնշումից T=550°C շերտաստիճանում:

էՆՄ-ի օգնությամբ ստացված կինետիկ օրինաչափությունները համընկնում են փարձնականի հետ:

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

IV. ITS DEPENDENCE ON THE TOTAL PRESSURE AND HYDROGEN CONTENT IN THE INITIAL MIXTURE

A. M. ARUSTAMIAN, I. A. SHAHNAZARIAN and A. B. NALBANDIAN

The slow oxidation reaction kinetics of carbon monoxide has been studied in the presence of 1.1, 2.8 and 5.7 per cent of hydrogen at $P_{tot} = 530 \text{ torr}$ and $T = 550^\circ\text{C}$. Its dependence on the total pressure has been studied for the mixture $2\text{CO} + \text{O}_2 + 5.7\% \text{H}_2$ at $T = 550^\circ\text{C}$. The kinetic regularities obtained by means of a computer are in agreement with the experimental ones.

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 (1967).
2. А. М. Арустамян, И. К. Шахназарян, А. Г. Пилипосян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 31, 3 (1978).
3. А. М. Арустамян, И. К. Шахназарян, А. Г. Пилипосян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 31, 14 (1978).