

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124.128

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ РЕАКТОРА С
ДИФфуЗИОННЫМ ОБЛАКОМ В ПОТОКЕ ПРИ ПОДАЧЕ
АКТИВНЫХ ЧАСТИЦ В ЦЕНТР РЕАКТОРА

Г. Н. САРГСЯН, В. В. ЗЕЛЕНОВ, Р. Т. МАЛХАСЯН,
А. Ф. ДОДОНОВ и Г. А. ХАЧИКЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 18 III 1985

В работе приводятся результаты испытаний предложенного авторами реактора с диффузионным облаком в потоке. Показано, что реактор не искажает процесса математически описываемого диффузионного смешения реагентов, заложенного в основу метода зондирования диффузионного облака в потоке.

Показано, что новый реактор позволяет изучать элементарные реакции с участием атомов (H, Cl и т. д.), электронно возбужденных молекул $O_2(^1\Delta g)$ и колебательно возбужденных молекул $H_2^*(V)$, время жизни которых составляет величину порядка 10^{-4} с и более.

Измерена константа скорости реакции $H+Cl_2$. Обнаружено образование колебательно возбужденных молекул $H_2^*(V)$ при гетерогенной рекомбинации атомов водорода на поверхности реактора, покрытого молекулами HCl.

Рис. 6, табл. 1, библиографические ссылки 12.

В последнее время проявляется большой интерес к изучению элементарных стадий газофазных реакций с участием активных частиц, в частности атомов, радикалов, колебательно возбужденных молекул [1, 2]. В связи с этим интенсивно разрабатываются методы, позволяющие изучать такие реакции в строго заданных условиях, с прямым измерением концентраций участвующих в реакции активных частиц. Таким является метод высокоразреженных диффузионных пламен, предложенный Поляни [3] и развитый в работах [4—7]. Наиболее универсальным из этих разработок является метод зондирования диффузионного облака в потоке, созданный под руководством Тальрозе в Институте химической физики АН СССР, Додоновым и др. [1, 5—7], в котором реактор с диффузионным облаком в потоке совмещен с масс-спектрометром. Метод позволил математически описать процесс строго гомогенного смешения реагентов и указать условия проведения экспериментов, обеспечивающие выполнение требований, налагаемых математической моделью. Это сделало возможным прямое определение концентраций и слежение за их изменениями не только стабильных реагентов и конечных продуктов реакции, но также и промежуточных активных частиц.

Схема реактора, используемая в этом методе, приведена на рис. 1. По широкой трубке подаются активные частицы (А) с газом-носителем (обычно He), а по капилляру—молекулы В, также разбавленные газом-

носителем. Общий поток газа движется по трубке со скоростью $V \sim 10 \text{ м/с}$. Молекулы В увлекаются внешним потоком, диффундируют в нем и вступают в реакцию с активными частицами А. У кончика капилляра образуется диффузионное облако.

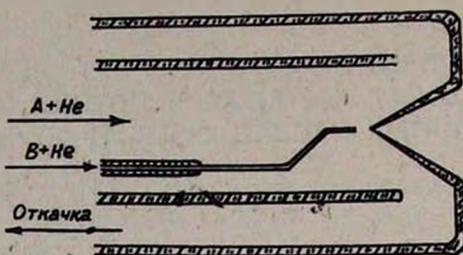


Рис. 1. Принципиальная схема реактора с диффузионным облаком в потоке.

Распределение концентрации молекул В в диффузионном облаке описывается формулой [6]:

$$n_B(x, \rho) = \frac{W}{4\pi D_B V x^2 + \rho^2} \cdot \exp \left[\frac{V \cdot x}{2D_B} - \sqrt{(x^2 + \rho^2) \frac{K[A]}{D_B} + \frac{V^2}{4D_B^2}} \right] \quad (1)$$

где W — массовая скорость подачи молекул В через капилляр, $n_B(x, \rho)$ — концентрация молекул В в диффузионном облаке в точке (x, ρ) , (x, ρ) — цилиндрические координаты зондируемой точки, D_B — коэффициент диффузии молекул В в газе-носителе, V — скорость потока газа через реактор, K — константа скорости реакции $A + B$, $[A]$ — концентрация частиц А в реакторе.

Определив из экспериментальных данных $n_B(x, \rho)$ по формуле (1), можно рассчитать константу скорости реакции.

В случае быстрых реакций формула для определения константы скорости имеет вид:

$$K = \frac{\beta V}{[A]} \quad (2)$$

β — определяется из экспериментальной зависимости $\ln \frac{n^0(x, 0)}{n(x, 0)}$

от расстояния x между кончиком капилляра и вершиной напускного конуса, $n^0(x, 0)$ и $n(x, 0)$ — концентрации молекул, подающихся из капилляра в отсутствие и в присутствии реакции, соответственно.

Из выражения (2) видно, что для определения константы скорости реакции необходимо измерить абсолютную концентрацию активных частиц $[A]$. Это связано с определением чувствительности масс-спектрометрического прибора к данным частицам, что не всегда удается провести с необходимой точностью. В случае колебательно возбужденных молекул $\text{H}_2^+(V)$ имеется расчет [8], позволяющий вычислить коэффициент чувствительности, хорошо согласующийся с экспериментальными результатами.

Дальнейшим развитием реакторов с диффузионным облаком в потоке является реактор с возможностью подачи активных частиц в центр реактора [9]. В данной работе приведены результаты исследования возможностей этого реактора.

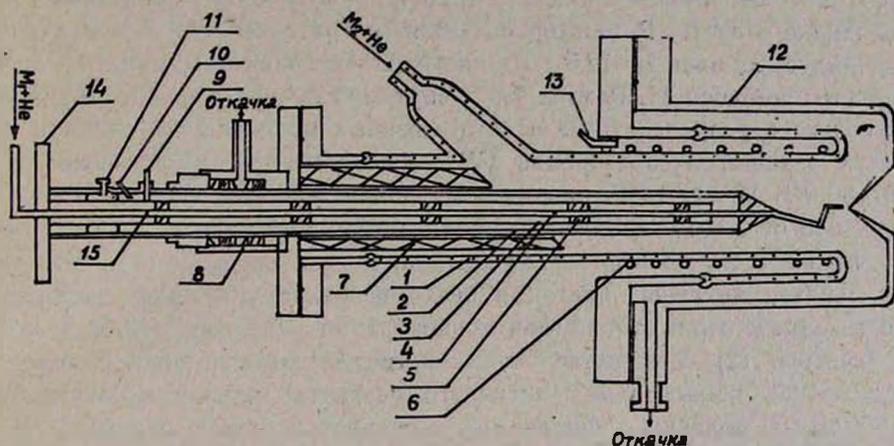


Рис. 2. Схема реактора с диффузионным облаком в потоке, когда активные частицы подаются в центр: 1 — трубка реактора, 2 — внешняя трубка резонатора. 3 — внутренняя трубка резонатора, 4 — кварцевая трубка, 5 — тefлоновые шайбы, 6 — печь, 7 — тefлоновая втулка, 8 — узел герметизации штока резонатора. 9 — ввод СВЧ мощности, 10 — подача паров жидкого азота, 11 — поршень, 12 — пробоотборник, 13 — подача паров жидкого азота, 14 — узел перемещения и вращения капилляра, 15 — разрядник.

Реактор (рис. 2) состоит из широкой трубки 1, внутри которой размещен разрядник 15 узла перемещения и вращения капилляра 14, пробоотборника 12, печи 6, намотанной на трубку реактора, приспособления для подачи паров жидкого азота 13, тefлоновой втулки 7, узла герметизации СВЧ резонатора при входе в реактор 8.

Реактор откачивается форвакуумным насосом, при этом линейная скорость потока достигает ~ 50 м/с. Газ-носитель, откачанный из реактора, проходит замкнутый цикл криогенной очистки от примесей и возвращается в реактор. Температуру в зоне реакции можно изменять в пределах 160—300°C, используя печь и пары жидкого азота.

Источником активных частиц в данном реакторе является разрядник 15, представляющий собой четвертьволновой СВЧ резонатор 9. Разрядник состоит из двух коаксиальных медных трубок 2, 3, внешние диаметры которых равны $\Phi_1 = 12$ мм, $\Phi_2 = 5$ мм.

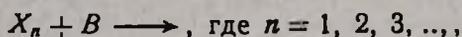
Через внутреннюю трубку 3 проходит кварцевый капилляр 4, который после трубки резонатора удлиняется еще на 7 см. С целью предотвращения утечки мощности из конца резонатора внешний проводник 2 сделан длиннее внутреннего проводника на 1,5 см, что составляет запредельный волновод круглого сечения, по длине которого поле быстро затухает. Для герметизации в конце широкой медной трубки размещен медный конус с отверстием в вершине. Капилляр проходит через это отверстие и уплотняется в вершине конуса клеем К-400. Вся коаксиальная линия находится при атмосферном давлении. Чтобы ста-

блилизировать температуру в зоне реакции, в пространство между коаксильными трубками подаются пары жидкого азота. В этом же зазоре в местах минимума напряженности поля установлены тефлоновые шайбы с круглыми отверстиями в боковых стенках. Шайбы предназначены для обеспечения соосности трубок, а отверстия пропускают пары жидкого азота. Резонатор питается генератором «Луч-58» с длиной генерируемых волн $\lambda = 12,5$ см и настраивается короткозамкнутым дроссельным поршнем 11. Разряд горит внутри кварцевой трубки, откуда полученные в разряде атомы и возбужденные молекулы попадают в область реакции. Используемая СВЧ мощность обычно не превышала 30—50 Вт. Испытания разрядника показали, что при давлениях в реакторе от 0,1 до 10 тор получается стабильный разряд, а температура кончика не превышает комнатную.

Подача активных частиц в центр реактора устраняет необходимость определения абсолютной концентрации активного реагента, т. к. в формуле (2) для вычисления константы скорости реакции вместо абсолютной концентрации активного реагента входит концентрация стабильных молекул, подаваемых по широкой трубке реактора.

Отметим, что при экспериментальных исследованиях реакций в описываемом реакторе измеряется относительное изменение активного реагента. Поэтому присутствие других активных частиц, идущих из капилляра, не осложняет определения константы скорости.

Использование реактора такого типа позволяет одновременно исследовать параллельные реакции типа:



как первичные реакции, если обеспечиваются условия, при которых активные частицы X_n не являются продуктами других параллельных реакций. Если подавать активные частицы и по широкой трубке реактора, то в новом реакторе можно исследовать реакции активных частиц атомов, радикалов и возбужденных молекул с такими же активными частицами.

Прямое масс-спектрометрическое исследование таких реакций позволяет изучать роль внутренней энергии в процессе атомно-молекулярных столкновений.

При исследовании реактора было установлено, что из капилляра эффективно генерируются активные частицы: атомы (H, Cl, ... и т. д.), электронно возбужденные метастабильные молекулы ($O_2(^1\Delta g)$ и т. д.) а также колебательно возбужденные молекулы ($H_2^*(V)$ и т. д.). Исходные газы H_2 , Cl_2 , O_2 подавались в капилляр в смеси с гелием в соотношениях $\frac{[Cl]}{[He]} = 0,01$, $\frac{[H_2]}{[He]} = 0,4$, $\frac{[O_2]}{[He]} = 0,15$, выходы атомов Cl и H составили 27 и 14%, соответственно. Отметим, что для уменьшения гетерогенной рекомбинации активных частиц в случаях Cl_2 и O_2 стенки капилляра были покрыты тефлоновой пленкой, а в случае H_2 — борной кислотой.

При подаче молекул кислорода атомы кислорода почти полностью погибали на стенках капилляра, так что в конечном итоге из капил-

ляра выходили только $O_2(^1\Delta g)$ и кислород в основном состоянии. Наличие $O_2(^1\Delta g)$ подтверждается сравнением кривых эффективности ионизации (КЭИ) молекул кислорода, получаемых без разряда и в присутствии разряда.

На рис. 3 приведены КЭИ O_2 в основном состоянии (кр. 1) и разность КЭИ O_2 с разрядом и без разряда (кр. 2) вблизи порога ионизации. Видно, что кривая 2 идет в порог $O_2(^3\Sigma g^-)$, который смещен на шкале энергии от порога $O_2(^1\Delta g)$ на 0,982 эВ. Давление в реакторе $P_p = 11,47$ тор. Количество $O_2(^1\Delta g)$ составляет 20% от общего количества кислорода.

Нами были проведены специальные исследования для обнаружения колебательно возбужденных молекул (КВМ) H_2 из СВЧ разряда. Исследования показали, что их количество сильно зависит от состава газа, подаваемого в СВЧ разряд, и давления в реакторе. Измерения проводились при энергиях ионизирующих электронов на 0,3 эВ ниже порога ионизации $H_2(V=0)$. Результаты приведены в таблице.

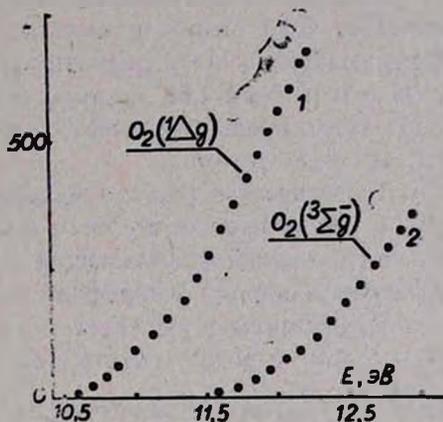


Рис. 3. Кривые эффективности ионизации: 1— $O_2(^1\Delta g)$, 2— $O_2(^3\Sigma g^-)$ вблизи порога ионизации.

Результаты приведены в таблице.

Таблица

Выход атомов Н и колебательно возбужденных молекул $H_2^*(V)$ (%) из СВЧ разряда в смесях $H_2 + He$, $H_2 + Ar$, $H_2 + Kr$, $H_2 + Ar + Kr$ и в чистом водороде

| P , тор | Мощность СВЧ, Вт | Состав смеси, % | Выход атомов | Выход КВМ, %, если считать $V=1$ |
|-----------|------------------|--------------------------|--------------|----------------------------------|
| 0,5 | 50 | 90 Ar + 10 H_2 | 0,1 | нет |
| 0,5 | 30 | — | 0,033 | нет |
| 5,4 | 30 | — | 0,160 | нет |
| 0,4 | 30 | 90 Kr + 10 H_2 | 0,054 | 0,85 |
| 4,4 | 30 | — | 0,120 | 0,47 |
| 8,5 | 30 | 80 Ar + 10 H_2 + 10 Kr | 0,044 | 0,25 |
| 0,5 | 30 | 99 Kr + 1 H_2 | 0,300 | 7,8 |
| 11 | 30 | — | 0,080 | 4,25 |
| 10 | 40 | 100 H_2 | нет | нет |

Как видно из таблицы, выход КВМ H_2 меняется в зависимости от давления, например, от 7,8% при $P=0,5$ тор до 4,25% при $P=11$ тор. Видно также, что добавка инертного газа Kr приводит к резкому возрастанию количества КВМ H_2^* . Специальных исследований по определению распределения колебательного состояния $H_2^*(V)$ не проведено. В

таблице приведены оценки в предположении, что $V=1$, но более вероятно, что в концентрацию H_2 дают вклад более высокие уровни $V=1, 2, 3, 4, \dots$

Как видно из таблицы, кроме случая подачи чистого водорода в СВЧ разряд, из капилляра генерируется значительное количество атомов водорода.

Поскольку источником активных частиц в исследуемом реакторе является СВЧ разряд в капилляре, то он был изготовлен из кварца. Наименьший внешний диаметр капилляра, который удалось изготовить, оказался равным 1,86 мм толщиной стенки 0,3 мм. Расширение капилляра могло привести к искажению профиля скоростей в потоке реактора, что недопустимо.

Теоретическое рассмотрение влияния конечных размеров капилляра на распределение скорости потока изложено в работе [10], где получена формула, указывающая условия, при соблюдении которых нарушение капилляром профиля скорости в реакторе минимально.

Из формулы (1) следует, что при постоянстве скорости по оси реактора, при строго гомогенно протекающей реакции зависимость $\ln \frac{n^0}{n} = f(x)$ представляет собой прямую линию, идущую в начало координат [6]. Эта зависимость была построена при $Q_* = Q_*^{экс} = 472 \text{ см}^3 \cdot \text{тор}/\text{с}$ в случае реакции $H + Cl_2$ (рис. 4), где Q_* скорость потока из капилляра. Получилась прямая, которая идет в начале координат, откуда следует, что поток из капилляра после некоторого расстояния успевает выпрямить профиль скорости, нарушенный капилляром, и остается постоянным по всей длине реактора.

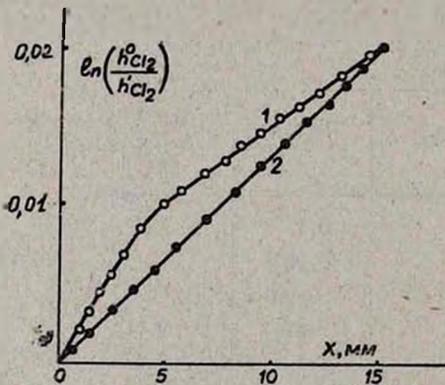


Рис. 4. Зависимость логарифма отношения концентраций Cl_2 с подачей атомов H ($h^o Cl_2$) и без подачи H ($h^o Cl_2$) в реактор, в зависимости от расстояния x между кончиком капилляра и пробоотборником: 1 — при $Q_*^{расч} \neq Q_*^{экс}$, 2 — $Q_*^{расч} \approx Q_*^{экс}$.

При другой же подаче $Q_* \neq Q_*^{экс} = 80 \text{ см}^3 \cdot \text{тор}/\text{с}$ видно, что поток из капилляра не успевает выпрямить профиль скорости и линейной зависимости не получается.

Распределение скорости потока по оси реактора экспериментально определялось также по радиальному распределению концентрации молекул газа, подаваемых через капилляр.

В отсутствие реакции уравнение (1) принимает вид:

$$n_0(B) = \frac{W}{4\pi D_B \sqrt{x^2 + \rho^2}} \exp\left(-\frac{V}{2D_B}(\sqrt{x^2 + \rho^2} - x)\right) \quad (3)$$

Измерив распределение концентрации частиц по радиусу при фиксированных значениях $x = x_0$, из зависимости

$$\ln \frac{n_0(x_0, \rho) x_0}{n_0(x_0, \rho = 0) \sqrt{x^2 + \rho^2}} \text{ от } \sqrt{x^2 + \rho^2} - x,$$

можно определить значение $\frac{V}{2D_B}$.

Значения коэффициентов диффузии молекул D_B — He в газе-носителе (He) определялись по формуле [10]:

$$D_{B-\text{He}} = W \frac{h_B^0(\infty)}{h_B^0 4\pi x} \quad (4)$$

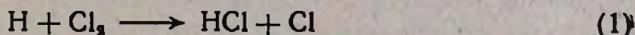
где (∞) означает, что капилляр находится в максимальном отдалении от напускного конуса. В ходе опытов измерялось распределение концентрации молекул кислорода, подаваемых из капилляра (в смеси с гелием $[O_2]/[He] = 1,2 \cdot 10^{-1}$) по радиусу реактора, при фиксированном значении потока через капилляр.

$Q_k = 390 \text{ см}^3 \cdot \text{тор}/\text{с}$, $P_p = 10,5 \text{ тор}$,
 $Q_{\text{He}} = 70 \text{ л} \cdot \text{тор}/\text{с}$.

Результаты обработки данных по определению профиля скорости приведены на рис. 5. Видно, что уже при $x \geq 4 \text{ мм}$ скорость потока стабилизируется

$\frac{V}{2V_{\text{ср}}} = 1$ с точностью до 10%.

Для исследования возможностей нового реактора нами была измерена константа скорости реакции атомов водорода с молекулами хлора:



двумя способами:

1) когда атомы водорода получались в ВЧ разряде и подавались по широкой трубке реактора (как «атмосферный» газ); 2) когда эти атомы получались в СВЧ разряде и подавались в центр диффузионного облака.

Реакция (1) исследовалась многими авторами, например в [11], надежно установлено значение константы скорости, равное $K = (2,19 \pm \pm 0,32) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$.

Случай 1). Условия проведения эксперимента следующие: давление в реакторе $P = 10,1 \text{ тор}$, концентрация атомов водорода в зоне реакции $[\text{H}] = 5,4 \cdot 10^{13} \text{ молек}/\text{см}^3$; молекулы Cl_2 подавались из капилляра со скоростью объемного расхода $Q = 551 \text{ см}^3 \cdot \text{тор}/\text{с}$, в составе 1% $\text{Cl}_2 + 99\% \text{ He}$. Реакция исследовалась при $T = 298 \text{ К}$.

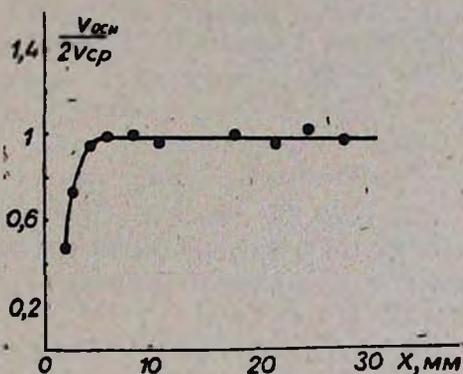
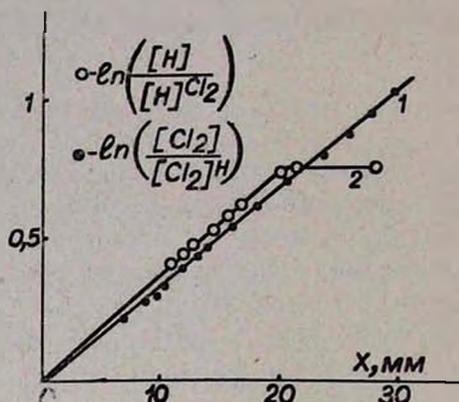


Рис. 5. Распределение скорости потока вдоль оси реактора.

На рис. 6 построена зависимость логарифма отношений концентрации Cl_2 при подаче и без подачи атомов H в реактор (кр. 1). Видно, что получается прямая, идущая в начало координат, что согласуется с теорией диффузионного облака в потоке. Из этой зависимости вычисляется константа скорости реакции (1) по формуле (2). Значение константы скорости реакции (1) получилось равным $K = 2,3 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$.

Энергетическое состояние продукта реакции (1) HCl нами не исследовалось.

Рис. 6. Относительное понижение концентрации атомов H от расстояния x (между кончиком капилляра и пробоотборником) в системе $\text{H} + \text{Cl}_2$. \circ — в случае, когда атомы H получают и подаются в центр реактора, \bullet — в случае, когда атомы H подаются по широкой трубке реактора.



Случай 2). Реакция (1) исследовалась при давлении в реакторе $P = 8,8 \text{ тор}$, скорость потока из капилляра $Q_k = 254 \text{ см}^3 \cdot \text{тор}/\text{с}$, концентрация молекул $[\text{Cl}_2] = 7,9 \cdot 10^{11}$, температура в зоне реакции $T = 298 \text{ К}$.

На рис. 6 представлены результаты измерения.

Кривая 2 представляет зависимость логарифма отношения концентрации атомов водорода без подачи и с подачей в реактор молекул Cl_2 от расстояния x .

Величина константы скорости реакции (1), измеренная вторым способом, вычисляется по той же формуле (2), однако вместо абсолютной концентрации активных частиц (атомов водорода) в нее входит абсолютная концентрация стабильных молекул Cl_2 . Она оказалась равной $K = 2,5 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$, что хорошо совпадает с литературным значением.

Совпадение значений констант скоростей при подаче активных частиц (в данном случае атомов водорода) как в «атмосферный» газ, создающий поток по широкой трубке, так и в центр диффузионного облака в этом потоке, указывает, что в данном реакторе, действительно, можно исследовать реакции одних активных частиц с другими активными частицами различной природы.

Из полученных результатов следует, что предложенный нами реактор является новым усовершенствованием методики масс-спектрометрического зондирования диффузионного облака в потоке со значительным ускорением процесса измерения и повышением точности полученных результатов, ввиду отсутствия необходимости калибровки при определении интенсивности активных частиц.

В ходе исследования реакции (1) нами был обнаружен факт образования КВМ H_2^+ при рекомбинации атомов H на поверхности реактора, покрытого молекулами HCl. Если в разрядную трубку вместе с молекулами водорода H_2 подается на короткое время Cl_2 , то после прекращения подачи Cl_2 в спектре обнаруживаются только молекулы H_2 , $H_2^+(V)$, HCl и очень незначительное количество атомов H. При этом концентрация КВМ $H_2^+(V)$ в 2—3 раза больше, чем без подачи Cl_2 в трубку реактора. Затем в течение одного часа количество HCl и $H_2^+(V)$ уменьшается, а количество H растет до первоначального значения.

Между изменениями H и $H_2^+(V)$ существует удовлетворительное согласие.

Отсюда следует, что мы снова встречаемся с ситуацией [12], когда при исследовании гомогенных реакций поверхность покрывается продуктами этих реакций, которые, в свою очередь, могут приводить к образованию новых активных центров в реакционной смеси. Так, в нашем случае активные атомы водорода заменялись стенкой колебательно-возбужденными активными молекулами водорода. Надо отметить, что разрядная трубка и реактор изготовлены из кварцевого и молибденового стекла, соответственно и покрыты тефлоновой пленкой.

Резюмируя вышеизложенное, можно утверждать, что созданная методика, в отличие от известных аналогов, имеет следующие преимущества:

а) При исследовании реакций активных частиц с молекулами для вычисления константы скорости отпадает необходимость определения абсолютной концентрации активного реагента, что приводит к значительному повышению точности определения и сокращает длительность эксперимента.

б) Становится возможным исследование элементарных актов с участием двух активных частиц.

в) Так как при подаче активных частиц в центр они не соприкасаются со стенками реактора, становится возможным изготовление реактора из произвольного материала, в том числе и металлического, что делает создание и эксплуатацию этих реакторов более практичными. Использование цельнометаллических реакторов позволяет расширить температурный интервал исследования зависимости константы скорости исследуемых реакций.

г) Близкое расположение источника активных частиц (СВЧ разряда) к реакционной зоне позволяет исследовать реакции с участием частиц (атомы, радикалы, колебательно и электронно возбужденные частицы), время жизни которых более 10^{-4} с.

В качестве недостатков следует указать, что в ряде случаев возникает необходимость охлаждения области СВЧ разряда, помещенной вблизи реакционной зоны.

ՀՈՍՔՈՒՄ ԴԻՖՈՒԶԻՈՆ ԱՄՊՈՎ ՌԵԱԿՏՈՐԻ ՀՆԱՐԱՎՈՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ ԱԿՏԻՎ ՄԱՍՆԻԿՆԵՐԻ ՌԵԱԿՏՈՐԻ ԿԵՆՏՐՈՆ
ՄԱՏՈՒՑՄԱՆ ԴԵՊՔՈՒՄ

Գ. Ն. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Վ. Վ. ԶԵԼԵՆՈՎ, Ռ. Տ. ՄԱԼԽԱՍՅԱՆ,
Ա. Յ. ԴՈՒՆՈՎ և Գ. Ա. ԽԱԿԻԱՆ

Աշխատանքում բերված են հեղինակների կողմից առաջարկված ռեակտորի փորձարկման արդյունքները: Ցույց է տրված, որ ռեակտորը չի աղճատում մաթեմատիկորեն նկարագրվող ռեագենտների դիֆուզիոն խառնումը: Ցույց է տրված նաև, որ նոր ռեակտորը հնարավորություն է ընձեռնում հետազոտելու տարրական ռեակցիաներ, ատոմների (H, Cl և այլն), էլեկտրոնային զրգույթված մոլեկուլների ($O_2(^1\Delta g)$) և տատանողական զրգույթված մոլեկուլների $H_2^*(V)$ մասնակցությամբ, որոնց կյանքի տևողությունը գերազանցում է 10^{-4} վրկ:

Չափված է $H + Cl_2$ ռեակցիայի արագության հաստատունը, դիտված է տատանողական զրգույթված ջրածնի մոլեկուլների ստացումը ռեակտորի պատերին ջրածնի ատոմների հետերոգեն ռեկոմբինացիայից, երբ այն պատված է HCl մոլեկուլներով:

A STUDY OF THE REACTOR BY A METHOD OF DIFFUSION
CLOUD IN THE FLOW SYSTEM WHERE ACTIVE PARTICLES
ARE GENERATED AND INJECTED IN ITS CENTRE

G. N. SARGSIAN, V. V. ZELENOV, R. T. MALKHASSIAN, A. F. DODONOV,
and G. A. KHACHIKIAN

Experimental results obtained in a reactor proposed by the authors have been presented. It has been demonstrated that the diffusion mixing of the reagents described mathematically is not disturbed by the reactor. It has been shown also that the new reactor renders possible to investigate elementary reactions with the participation of atoms (H, Cl and So on), electron excited molecules [$O_2(\Delta g)$] and vibrationally excited ones $H_2^*(V)$ whose life period exceeds 10^{-4} seconds.

The rate constant of the reaction $H + Cl_2$ has been measured and the formation of vibrationally excited hydrogen molecules the heterogeneous recombination of hydrogen atoms on the walls of the reactor when coated with HCl molecules has been observed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Ф. Додонов, Б. В. Кудров, В. В. Зеленов, В. В. Разников, В. Л. Тальрозе, Кинетическая масс-спектрометрия и ее аналитические применения, Изд. «Наука», М., 1975, стр. 47.
2. Тезисы докладов II Всесоюз. конференции по «Кинетической масс-спектрометрии», М., 1984.
3. M. Polanyi, Atomic Reaction, et Williams and Norgatte. 1932. London.
4. V. L. Talroze, V. F. Strunin, A. F. Dodonov, G. K. Lourovskaya, Free Radicals Advances in Mass-Spectrom., 3, 899 (1964).
5. J. F. Reed, R. S. Rabinovich, J, Phys. Chem., 59, 261 (1955).

6. А. Ф. Додонов, Г. К. Лавровская, В. П. Струнин, В. Л. Тальрозе, Кин. и кат., 7, 385 (1966).
7. V. L. Telroze, A. F. Dodonov, I. O. Lelpunsky, I. I. Morozov, J. Mass. Spectrom. Ion. Phys., 7, 363 (1971).
8. Г. Н. Саргсян, Сечения ионизации колебательно возбужденных молекул Н электронами низких энергий, VIII ВКЭС, Изд. «ЛИЯФ», Л., 1981.
9. Р. Т. Малхасян, Г. А. Хачикян, А. Ф. Додонов, Авт. свид. СССР № 842551, Бюлл. изобр. № 11 (1979).
10. А. Ф. Додонов, В. В. Зеленков, В. П. Струнин, В. Л. Тальрозе, Кин. и кат., 22, 888 (1981).
11. P. P. Vetand, A. A. Cline, J. Chem. Faraday Trans. II, 73, 394 (1977).
12. А. Б. Налбандян, Кин. и кат., 21, 175 (1980).

Армянский химический журнал, т. 38, № 11, стр. 685—688 (1985 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.412.113 : 542.945.947

СРАВНЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ АКТИВНОСТЕЙ РАЗЛИЧНЫХ ПАВ ПРИ ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИИ 3,4-ДИХЛОР-1-БУТЕНА В ХЛОРОПРЕН ЕДКИМ НАТРОМ

Л. А. ХАЧАТРЯН, Р. А. КАЗАРЯН, В. О. КИРАКОСЯН, Э. М. АСАТРЯН,
А. Ц. МАЛХАСЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 20 VII 1984

Изучено дегидрохлорирование 3,4-дихлор-1-бутена (3,4-ДХБ-1) в хлоропрен едким натром в присутствии катионных, анионных и неионогенных ПАВ. Установлено, что каталитическая активность изученных ПАВ уменьшается в ряду: катионные > неионогенные > анионные.

Табл. 1, библиографические ссылки 7.

Катионные ПАВ в качестве катализаторов межфазного переноса в реакции водно-щелочного дегидрохлорирования 3,4-ДХБ-1 в хлоропрен изучены достаточно тщательно [1]. Применение же анионных и неионогенных ПАВ описано лишь в работах [2—4], причем в литературе отсутствует сравнительный анализ различных ПАВ для подбора оптимальной каталитической системы дегидрохлорирования.

С целью оценки каталитических активностей различных ПАВ в настоящей работе изучено дегидрохлорирование 3,4-ДХБ-1 в хлоропрен едким натром.

В качестве катионных ПАВ использовали $(\text{CH}_3)_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)(\text{C}_{10}-\text{C}_{18}\text{-алкил})\text{N}^+\text{Cl}^-$ (катамин АБ) [5] и $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}(\text{C}_{10}\text{-алкил})\text{COO}^-$ (BCN), анионных — $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{SO}_3\text{Na}$ (Е-30), $\text{C}_{19}\text{H}_{39}\text{COOH}$ (канифоль), $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{SO}_3\text{Na}$, $n=12+16$ (волгонат) и неионогенных — $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{C}_6\text{H}_4\text{O} \cdot (\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m\text{H}$, $n=8+10$, $m=6+7$ (ОП-7), $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H}$, $n=18$, $m=20$ (ОС-20), октиловый и дециловый спирты, полиэфир дибензо-18-краун-6. Реакция проведена при относительно низкой температуре (50°) для более четкой оценки каталитических активностей ПАВ. Данные приведены в таблице.