

ISOTHERMIC SELF-IGNITION OF N_2F_4 WITH HYDROGEN

E. T. ALIEV, Yu. R. BEJANIAN, B. P. BOGOSLOVSKI, Yu. M. GERSHENZON,
G. G. POLITENKOVA and V. B. ROZENSHTEIN

It has been observed the isothermic self-ignition for $N_2F_4(NF_2)+H_2$ mixtures at nearly room temperature, and that for NF_2+H_2 mixtures at $T=500-800$ K. The reaction mechanism has been established, and the rate constants of branching and termination reactions have been determined. It has been shown that a branching in $N_2F_4(NF_2)+H_2$ system is realized in the reactions of NF_2 radical in a metastable electron-excited state.

ЛИТЕРАТУРА

1. Налбандян А. Б., Воеводский В. В. — Механизм окисления и горения водорода. АН СССР, М.—Л., 1949 г.
2. Налбандян А. Б., Манташян А. А. — Элементарные процессы в медленных газо-фазных реакциях. АН Арм.ССР, Ереван, 1975 г, гл. 1.
3. Балахнин В. П., Гершензон Ю. М., Налбандян А. Б. — ДАН СССР, 1966, т. 170, с. 1117.
4. Панкратов А. В. — Химия фторидов азота. М., Химия, 1973, с. 262.
5. Розенштейн В. Е., Беджанян Ю. Р., Уманский С. Я., Гершензон Ю. М. — Хим. физика, 1987, № 12.
6. Беджанян Ю. Р., Гершензон Ю. М., Кишкович О. П., Розенштейн В. Б. — Хим. физика, 1986, т. 5, № 12, с. 1639.
7. Беджанян Ю. Р., Гершензон Ю. М., Ильин С. Д., Кишкович О. П., Розенштейн В. Б. — В сб. «Химическая физика процессов горения и взрыва. Кинетика химических реакций», с. 46, Материалы III Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву, Ташкент, октябрь 1986.
8. Kuhn L. P., Wellman C. — Inorganic Chemistry, 1970, v. 9, № 3, p. 602.
9. Скачков А. Н., Соснина Г. Ф. — Хим. физика, 1986, т. 5, № 8, с. 1111.
10. Malins R. J., Setser D. W. J. Phys. Chem., 1981, v. 85, p. 1342.

Армянский химический журнал, т. 41, № 1—2, стр. 26—31 (1988 г.)

УДК 541.127

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТ СКОРОСТИ РЕАКЦИЙ РАДИКАЛОВ SH, HSO с NO_2 И РАДИКАЛА NH_2 с SO_2

В. П. БУЛАТОВ, С. И. ВЕРЕЩУК, А. А. ИОФФЕ, А. И. ПОРОЙКОВА,
В. А. ЛОЗОВСКИЙ, О. М. САРКИСОВ и В. Н. ХАБАРОВ

Институт химической физики АН СССР, Москва

Поступило 10 XI 1987

Методом импульсного фотолиза, совмещенного с методом внутривибрационной лазерной спектроскопии, изучена температурная зависимость констант скорости реакций радикалов SH, HSO с NO_2 и NH_2 с SO_2 .

Рис. 4, библиографических ссылок 13.

Интерес к изучению реакций с участием радикалов SH, HSO и NH_2 обусловлен прежде всего их важной ролью в процессах превраще-

ния серу- и азотосодержащих соединений в атмосфере H_2S , CO_2 , CS_2 , SO_2 , NO и NO_2 . Кроме того, реакция радикала NH_2 с SO_2 представляет интерес для понимания процессов очистки от окислов азота и серы в энергетических установках. Ранее [1—3] нами были детально изучены реакции SH , HSO с NO_2 и NH_2 с SO_2 при комнатной температуре. В настоящей работе изучали температурные зависимости констант скорости этих реакций, данные о которых в литературе отсутствуют.

Экспериментальная часть

В работе использовали метод импульсного фотолиза, совмещенный с методом внутрирезонаторной лазерной спектроскопии (ВРЛС) [4—6]. Спектрометр ВРЛС на основе лазера с ламповой накачкой на красителе родамин 6Ж аналогичен используемому в [4]. Длительность генерации лазера составляла 15—20 *мкс* (спектральный диапазон генерации 5700—6000 Å). Длительность фотолизирующего импульса на полувысоте 30—40 *мкс*. Спектры поглощения радикалов HSO и NH_2 регистрировали фотографически и методом фотоэлектрической регистрации с использованием оптического многоканального анализатора на базе ПЭВМ «АГАТ» [7]. В результате обработки спектров поглощения определяли величину Y , пропорциональную концентрации радикалов:

$$Y = \frac{l}{L} \cdot \epsilon \cdot [C_R] c \cdot \tau_r,$$

где $\frac{l}{L}$ — отношение длины реакционной кюветы к длине резонатора лазера L , ϵ — коэффициент экстинкции радикала, $[C_R]$ — концентрация радикалов, c — скорость света, τ_r — длительность генерации лазера на красителе. Опыты проводили в кварцевой реакционной кювете диаметром 1,1 см и длиной 23 см. Фотолиз газовой смеси проводили двумя ксеоновыми лампами. Радикалы SH образовывались в результате фотолиза сероводорода, а радикалы NH_2 — аммиака ($\lambda > 190$ нм). Через заданное время задержки после фотолизирующего импульса подавался зондирующий импульс лазера. Температуру реакционной кюветы в интервале 170—295 К меняли, продувая пары жидкого азота между двойными стенками реакционной кюветы и измеряли медь-константовой термомпарой, а в интервале 295—363 К — прокачивая воду из термостата. В опытах использовали газы, предварительно очищенные 2—3-кратной дистилляцией под вакуумом. Спектры радикалов HSO регистрировали при следующих условиях: H_2S —0,2—0,3, NO_2 —0,02—0,03 Торр, общее давление за счет разбавления аргоном составляло 15 Торр, энергия фотолизирующего импульса—30—50 Дж. Спектры радикалов NH_2 — NH_3 —28,8—36,5, SO_2 —1,0—1,44 Торр, газом-разбавителем был либо азот при давлении 370—690 Торр, либо CO_2 при давлении 560 Торр. Энергия фотолизирующего импульса составляла 4,5 Дж.

Обсуждение результатов

I. Реакция SH и HSO с NO₂.

На рис. 1 приведены кинетические кривые образования и гибели радикалов HSO при фотолизе системы H₂S—NO₂ в интервале 170—300 К.

Механизм фотоокисления H₂S двуокисью азота можно представить следующей схемой [2]:

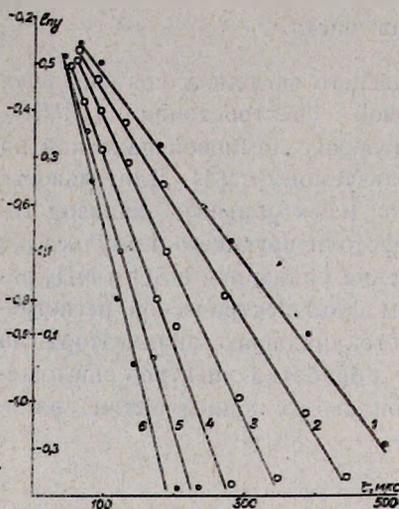
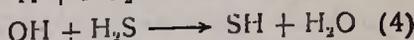
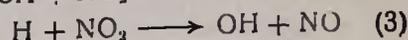
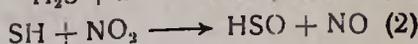
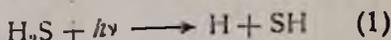


Рис. 1. Кинетические кривые гибели радикалов HSO (1—3) и H₂S (4—6) при различных температурах (К): 1 — 170, 2 — 210, 3 — 300, 4 — 363, 5 — 323, 6 — 295.

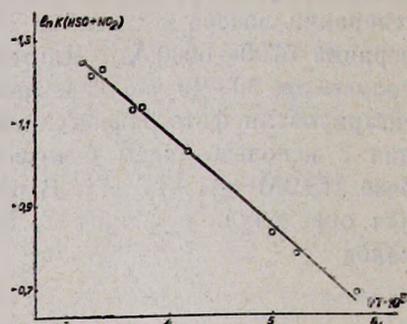


Рис. 2. Зависимость константы скорости реакции (5) от обратной температуры.

Возрастание концентрации радикалов HSO определяется скоростью реакции (2), а падение концентрации HSO зависит от скорости процесса их гибели по реакции (5). По спаду кинетической кривой определяли константу скорости гибели HSO на NO₂. На рис. 2 приведена температурная зависимость k_5 в аррениусовых координатах. Константа скорости реакции (5) в интервале 170—300 К возросла примерно в 1,7 раза:

$$k_5(170) = (2.1 \pm 0.3) \cdot 10^{-12}, \quad k_5(300) = (3.6 \pm 0.4) \cdot 10^{-12} \text{ см}^3 \cdot \text{молек.} \cdot \text{с.}$$

В рамках предполагаемого механизма фотоокисления сероводорода в присутствии NO₂ кинетическое уравнение для радикалов HSO имеет вид:

$$\frac{d[\text{HSO}]}{dt} = k_2[\text{SH}][\text{NO}_2] - k_5[\text{HSO}][\text{NO}_2]. \quad (I)$$

Радикалы SH реагируют только с NO₂, концентрация которой в ходе опыта остается практически постоянной. Поэтому для концентрации радикалов SH справедливо выражение:

$$[\text{SH}] = [\text{SH}]_0 \exp(-k_2[\text{NO}_2]t) \quad (II)$$

Начальная кондентация $[\text{SH}]_0 = 2\alpha\text{H}_2\text{S}$, где α —степень фотолиза сероводорода, равная в наших опытах $5 \cdot 10^{-3}$. Решая уравнение (1), получаем зависимость концентрации радикалов HSO от времени:

$$[\text{HSO}] = 2\alpha\text{H}_2\text{S} \frac{k_2}{k_3 - k_2} [\exp(-k_2 [\text{NO}_2] t) - \exp(-k_3 [\text{NO}_2] t)]. \quad (\text{III})$$

Расчет по уравнению (III) с учетом экспериментально полученных значений концентрации HSO и определенной k_5 дает величину $k_2 = (2,7 \pm 0,4) \cdot 10^{-11}$ см³/молек·с в исследуемом интервале температур 170—300 К.

Таким образом, в исследуемом интервале температур 170—300 К не была обнаружена зависимость $k_2(\text{SH} + \text{NO}_2)$ от температуры и определена эффективная энергия активации, равная $2,0 \pm 0,5$ кДж/моль для реакции (5).

$$k_2 = (8,0 \pm 2) \cdot 10^{-12} \exp\left(-\frac{2,0 \pm 0,5}{RT}\right),$$

При столь слабой зависимости от температуры констант скорости изученных реакций предлагаемый нами механизм окисления H_2S и COS можно считать единым во всей толще тропосферы.

II. Реакция NH_2 с SO_2 .

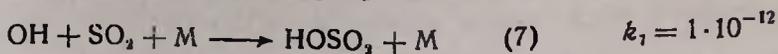
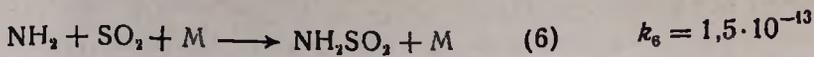
В работе [3] нами было показано, что реакция радикала NH_2 с SO_2 протекает путем рекомбинации:



При этом значение k_6 перестает зависеть от давления при $P > 200$ Торр и достигает своего предельного значения $k_{6\infty}(300\text{K}) = (1,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-13}$ см³/молек·с. При повышении температуры давление, при котором k_6 достигает своего предельного значения, будет увеличиваться. На рис. 3 приведена зависимость от давления k_6 при 363 К. Видно, что k_6 перестает зависеть от давления при $P > 500$ Торр. Это также подтверждается тем, что при замене N_2 на более эффективный релаксатор CO_2 величина k_6 не изменяется. При этом $k_{6\infty}(363\text{K}) = (1,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-13}$, что свидетельствует о слабой отрицательной температурной зависимости k_6 . На рис. 1 приведены типичные кинетические кривые в координатах $\ln y - t$ радикалов NH_2 при различных температурах и давлениях, при которых $k_6 = k_{6\infty}$. Условия, в которых получены кинетические зависимости, показанные на этом рисунке, выбраны таким образом, что концентрации NH_3 и SO_2 были одинаковы во всем температурном интервале. Из тангенса угла наклона таких зависимостей определяли $k_{6\infty}$ при различных температурах. На рис. 4 приведена температурная зависимость $k_{6\infty}$, которая хорошо аппроксимируется выражением

$$k_{6\infty}(T) = k_{6\infty}(300) \left(\frac{T}{300}\right)^{-(1,3 \pm 0,3)}$$

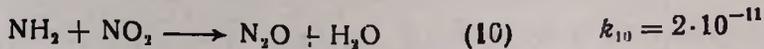
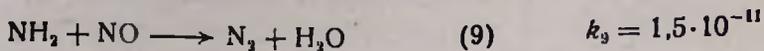
Измеренная величина k_6 позволяет оценить относительный вклад реакции (6) в суммарную скорость увода SO_2 в атмосфере по каналам:



Радикалы NH_2 образуются в нижних слоях атмосферы по реакции:



Их гибель обусловлена реакциями:



Полагая концентрацию NH_2 в тропосфере стационарной, получаем:

$$[\text{NH}_2] = \frac{k_8 [\text{NH}_3] [\text{OH}]}{k_9 [\text{NO}] + k_{10} [\text{NO}_2] + k_{11} [\text{O}_3]} \quad (IV)$$

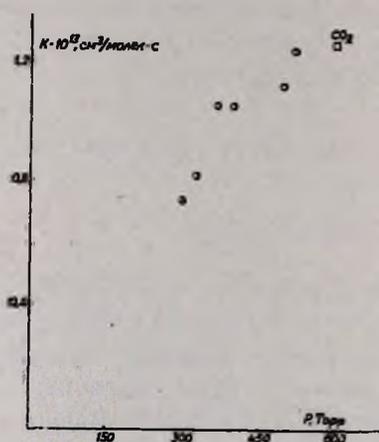


Рис. 3. Зависимость k_6 константы скорости реакции (6) от давления при 363 К.

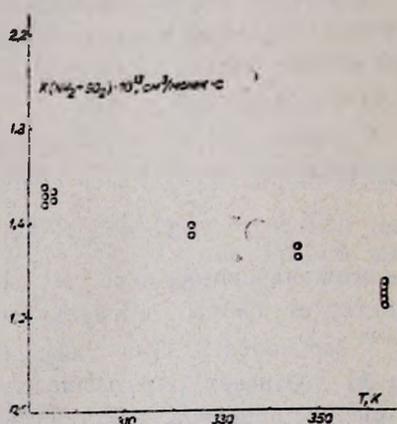


Рис. 4. Температурная зависимость константы скорости реакции (6) в диапазоне температур 295–363 К.

Сравним скорости увода SO_2 по каналам (6) и (7). Будем считать, что канал (6) эффективен, если его доля равна 10% от общей скорости увода, т. е. $\frac{W_7}{W_6} = 9$. Используя (IV), получаем, что это будет иметь место при концентрациях аммиака, равных:

$$[\text{NH}_3] = \frac{1}{9} \left(\frac{k_7 \cdot k_9}{k_{11} \cdot k_8} [\text{NO}] + \frac{k_7 \cdot k_{10}}{k_{11} \cdot k_8} [\text{NO}_2] + \frac{k_7}{k_8} [\text{O}_3] \right) \quad (V)$$

Типичные значения концентрации NO , NO_2 , O_3 и NH_3 в фоновых районах равны соответственно 10^{10} [8], $6 \cdot 10^9$ [9], $7 \cdot 10^{11}$ [10], $1,5 \cdot 10^{11}$ с.м^{-3} [11]. Концентрация NH_3 , рассчитанная по уравнению (V), составляет $1,7 \cdot 10^{12}$ с.м^{-3} , что много выше фоновой. Однако наши данные позволяют разумно объяснить имеющиеся в литературе сведения о падении кон-

центрации SO_2 в атмосфере в присутствии повышенного фона аммиака [12]. Полученное значение k_6 также объясняет данные [13] о независимости эффективности „ $E_{\text{ХХОН}}$ “ процесса от сернистости топлив, использующихся в энергетических установках.

SH, HSO ՌԱԴԻԿԱԼՆԵՐԻ NO_2 ՀԵՏ ԵՎ NH_2 ՌԱԴԻԿԱԼԻ SO_2
 ՀԵՏ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ՀԱՍՏԱՏՈՒՆՆԵՐԻ
 ԶԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ԿԱԽՎԱԾՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

Վ. Պ. ԲՈՒԼԱՏՈՎ, Ս. Ի. ՎԵՐԵՇՉՈՒԿ, Ա. Ա. ԻՈՖՖԵ, Ա. Ի. ՊՈՐՈՅԿՈՎԱ,
 Վ. Ա. ԼՈՋՈՎՍԿԻ, Օ. Մ. ՍԱՐԿԻՍՈՎ Լ Վ. Ն. ԽԱԲԱՐՈՎ

Նախկինում հեղինակների կողմից ուսումնասիրված էին SH, HSO ռադիկալների ռեակցիան NO_2 հետ և NH_2 ռադիկալի ռեակցիան SO_2 հետ սենյակային ջերմաստիճանում: Ներկա աշխատանքում ուսումնասիրված է նշված ռեակցիաների արագությունների հաստատունների ջերմաստիճանային կախվածությունը: Հետաքրքրությունն այս ռեակցիաների նկատմամբ պայմանավորված է նրանց կարևոր դերով ծծումբ և ազոտ պարունակող միացությունների մթնոլորտում փոխարկման պրոցեսներում:

TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE RSTES CONSTANTS OF
 THE REACTION OF SH, HSO RADICALS WITH NO_2 AND NH_2
 RADICAL WITH SO_2

V. P. BULATOV, S. I. VERESHCHUK, A. A. IOFFE, A. I. POROYKOVA,
 V. A. LAZOVSKI, O. M. SARKISOV and V. N. KHABAROV

A temperature dependence of the rates constants of the reaction of SH, HSO radicals with NO_2 and NH_2 radical with SO_2 has been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Булатов В. П., Иоффе М. А., Козлинер М. З., Саркисов О. М. — Хим. физика, 1984, т. 3, № 7, с. 988.
2. Булатов В. П., Козлинер М. З., Саркисов О. М. — Хим. физика, 1984, т. 3, № 9, с. 1308.
3. Ioffe A., Bulatov V. P., Lozovscy B. A. — Abstr. XII-th Int. Conf. of Photochem. Budapest. 1987, v. II, p. 326.
4. Саркисов О. М., Ческис С. Г., Свириденков Э. А. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, № 11, с. 2612.
5. Саркисов О. М., Свириденков Э. А., Ударцев Л. Н. и др. — ДАН СССР, 1977, т. 233, № с. 431.
6. Беликова Т. П., Свириденков Э. А., Сучков А. Ф. — Квантовая электроника, 1974, т. 1, № 3, с. 830.
7. Булатов В. П., Иоффе А. А., Лозовский В. А. и др. — Микропроцессорные средства и системы, 1987, № 6, с. 135.
8. Logan J. A. — J. Geoph. Res., 1981, v. 86, p. 7210.
9. Ровинский Ф. Я., Егоров В. И., Пастухов П. А. — Мониторинг фонового загрязнения природной среды. Л., Гидромет, 1982.
10. Rohntier S., Dennet R., Devis D. D. — J. Geoph. Res., 1980, v. 85, p. 7307.
11. Levine I. S., Vay S. A. — Geoph. Res. Lett., 1985, v. 12, № 6, p. 401.
12. Glover G. M., Henley P. G., Kallend A. S. — Comm. Eur. Commun. [Rep.] EUR-1984, EUR 9436, Phys. Chem. Behav. Atm. Pollut., p. 517.
13. Musio L. J., Maloae K. L., Araud J. K. — EPRI Report, № 7, p. 253, 1976.