

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124+546.262.3-31

О РЕАКЦИИ РАДИКАЛА  $\text{HO}_2$  С ОКИСЬЮ УГЛЕРОДА

М. С. ХАЧАТРЯН, В. В. АЗАТЯН и Н. И. ПАРСАМЯН

Институт химической физики АН СССР (Москва)

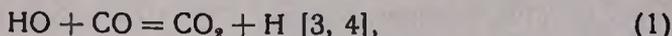
Поступило 1 XI 1971

Изучено влияние  $\text{N}_2$  и  $\text{CO}$  на второй предел воспламенения (п.в.) стехиометрической смеси  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  в интервале  $400\text{--}490^\circ$ . Обнаружено, что при замене  $\text{N}_2$  на равное количество  $\text{CO}$ , второй предел воспламенения практически не смещается во всем интервале температур. Это указывает на то, что реакция  $\text{HO}_2 + \text{CO} = \text{CO}_2 + \text{H}$  (9) протекает значительно медленнее других реакций  $\text{HO}_2$ .

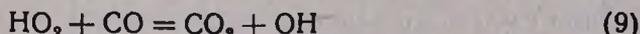
Оценена верхняя граница константы скорости реакции (9) с учетом и без учета реакций  $\text{HO}_2$  с атомами  $\text{H}$ .

Рис. 2, библиографических ссылок 15.

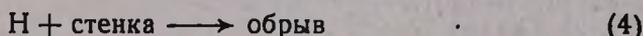
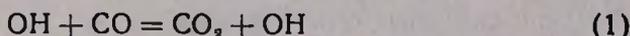
Радикал  $\text{HO}_2$  является важным промежуточным продуктом во многих процессах окисления [1,2], обуславливающим необходимость изучения кинетики его реакций. Изучение реакции радикалов  $\text{HO}_2$  с окисью углерода, также являющейся промежуточным продуктом при окислении органических соединений, представляет большой интерес, тем более, что кинетика этой реакции практически не изучена. Можно было полагать, что по аналогии с реакцией

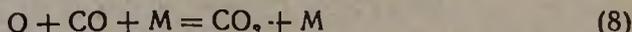
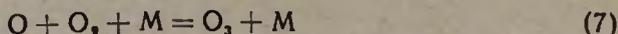
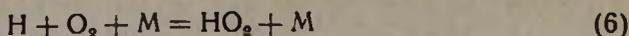
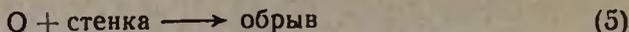


реакция



также протекает с большой скоростью. Действительно, в обеих реакциях отрывается атом кислорода и образуется  $\text{CO}_2$ . Причем реакция (9) значительно эндотермичнее вследствие более слабой разрываемой связи. Однако, основные закономерности горения смесей  $\text{CO}$  и  $\text{O}_2$  в присутствии примесей, например  $\text{H}_2$ , в непосредственной близости второго предела воспламенения объясняются следующим механизмом реакции [5,7]:



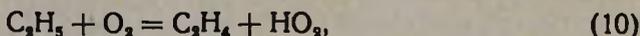


Принято считать, что образующийся в реакции (6) радикал  $\text{HO}_2$  рекомбинирует на стенках реакционного сосуда и, таким образом, (6) является обрывом цепей.

При температурах, далеких от температуры мыса полуострова воспламенения вблизи второго предела, роль реакций (4) и (5) не существенна. Однако, взаимодействие атомов  $\text{H}$  и  $\text{O}$  с  $\text{HO}_2$  может играть заметную роль.

Благодаря большой величине константы скорости реакции (1) и относительно большому содержанию  $\text{CO}$  радикалы  $\text{OH}$  вступают практически только в реакцию (1), являющуюся продолжением цепей. Поэтому реакция (6) не может быть обрывом цепей в той мере, в которой радикалы  $\text{HO}_2$  реагируют по (9). В частности, если бы константа скорости реакции (9) была близка по величине к константе скорости реакции (1), то согласно этой схеме, подобно радикалам  $\text{OH}$ , все радикалы  $\text{HO}_2$  реагировали бы с  $\text{CO}$ , и второй предел воспламенения практически не наблюдался бы. Между тем хорошо известно [5,7], что второй предел воспламенения смесей  $\text{CO}$  с  $\text{O}_2$  даже заметно ниже, чем второй предел смесей  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$ .

В работе [8] установлено, что ингибирующее действие этана на воспламенение смесей  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  не меняется от присутствия  $\text{CO}$ : образующиеся при горении этильные радикалы вступают в реакцию



объясняющую ингибирование; роль реакции  $\text{HO}_2$  с  $\text{CO}$  при этом незначительна. Предполагается, что при вступлении этильных радикалов в реакцию (10) верхняя граница константы скорости реакции (9), определенная в работе [8], равна  $10^{-15} \text{ см}^3 \cdot \text{молек}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$  при  $943^\circ\text{K}$ . Более полные сведения о кинетике реакции (9) можно получить изучением влияния  $\text{CO}$  на второй предел воспламенения  $\text{H}_2$  с  $\text{O}_2$ .

В настоящей работе влияние  $\text{CO}$  исследовалось на примере стехиометрической смеси  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$ . Механизм горения этой смеси в непосредственной близости предела представляется реакциями (2)—(4)\*, (6), а также



Если константа скорости реакции (9) соизмерима с константами скорости основных стадий горения  $\text{H}_2$ , то добавки  $\text{CO}$  должны умень-

\* И в этом случае роль реакции (4) незначительна при температурах, заметно превышающих температуру мыса полуострова воспламенения. О взаимодействии атомов  $\text{H}$  с  $\text{HO}_2$  см. ниже.

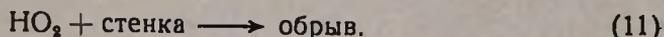
шить скорость обрыва цепей, в результате чего второй предел должен повышаться.

Наряду со вторыми пределами воспламенения смеси  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ , содержащей различные количества  $\text{CO}$ , измерялись также вторые пределы этой смеси, содержащей вместо окиси углерода равные ей количества азота. Выбор  $\text{N}_2$  в качестве заменителя  $\text{CO}$  обусловлен близкими кинетическими характеристиками этих газов. На основе приведенного выше механизма горения  $\text{H}_2$  при температурах с незначительной ролью реакции (4), получается следующее выражение второго предела воспламенения в случае добавок  $\text{N}_2$ :

$$(M)^{\text{N}_2} = \frac{2K_2}{K_6^{\text{N}_2}}, \quad (I)$$

где  $K_i$  — константы скорости соответствующих реакций.

В случае добавок  $\text{CO}$  наряду с реакцией (9) следует учитывать также реакцию



В этом случае из критического условия самовоспламенения [10] получаем для второго предела:

$$(M)^{\text{CO}} = \frac{2K_2}{K_6^{\text{CO}}} \left[ 1 + \frac{K_9(\text{CO})}{K_6} \right]. \quad (II)$$

Индекс  $\text{CO}$  указывает, что в водородо-кислородную смесь добавлена окись углерода.

При получении (I) и (II) считается, что суммарное влияние реакций:



и



на предел воспламенения не существенно.

Из I и II следует, что различие в величинах пределов воспламенения смесей с добавками  $\text{N}_2$  и  $\text{CO}$  должно служить показателем величины  $K_9(\text{CO})/K_{11}$ .

Опыты проводились на статической вакуумной установке. Поверхность цилиндрического кварцевого сосуда с диаметром 3 см обрабатывалась плавиковой кислотой с целью уменьшения эффективности гетерогенного обрыва цепей. Все газы тщательно очищались перед впуском в установку и составлением рабочих смесей. Предел определялся методом впуска из перепускного объема. Методика проведения опытов и вакуумная установка в основном описаны ранее [7,9]. Пределы воспламенения измерялись в интервале  $400\text{--}490^\circ$ . После впуска смеси в реакционный сосуд в непосредственной близости предела наблюдался период

индукции, превышающий 1,5 сек. Результаты измерений воспроизводились с точностью 2%. Использовались смеси  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ , содержащие 20, 30, 40 и 50%  $\text{CO}$  или  $\text{N}_2$ . Значения измеренного нами предела воспламенения смеси  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ , а также отношение  $K_2/K_6$  и разность энергий активации реакций (2) и (6), определенные из этих значений пределов, согласуются с литературными данными [3,11].

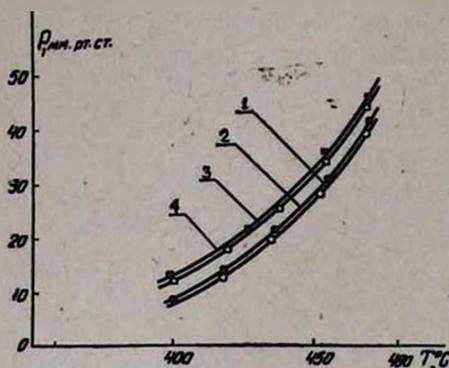


Рис. 1. Температурная зависимость второго предела воспламенения смесей: 1 —  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 30\%$   $\text{CO}$ ; 2 —  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 30\%$   $\text{N}_2$ ; 3 —  $2\text{H}_2 + 40\%$   $\text{CO}$ ; 4 —  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 40\%$   $\text{N}_2$ . Для удобства кривые 3 и 4 смещены по оси ординат вверх на 2,5 мм рт. ст.

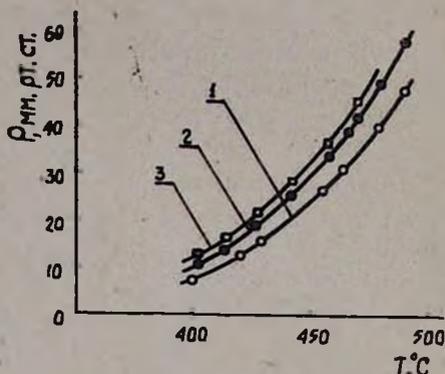
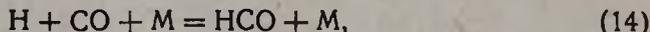
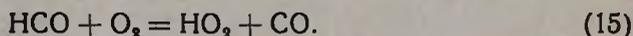


Рис. 2. Температурная зависимость второго предела воспламенения смесей: 1 —  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ ; 2 —  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 50\%$   $\text{CO}$ ; 3 —  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 50\%$   $\text{N}_2$ .

Как видно из рисунков 1 и 2, замена  $\text{N}_2$  на равное количество  $\text{CO}$  в смеси  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$  не приводит к повышению второго предела во всем интервале температур наших опытов. Это означает, что роль реакции (9) незначительна. Наблюдаемое небольшое понижение предела при замене  $\text{N}_2$  на  $\text{CO}$  можно объяснить, по-видимому, большей эффективностью  $\text{CO}$  в качестве третьей частицы в реакции (6) по сравнению с  $\text{N}_2$  или протеканием реакции



за которой следует быстрая реакция



Необходимо отметить, что отсутствие промотирующего действия  $\text{CO}$  на воспламенение  $\text{H}_2$  нельзя объяснить взаимной компенсацией реакций (9) и (14), так как в силу (15), протекающей с большой скоростью [1], (14) может быть обрывом цепей лишь в той мере, в какой  $\text{HO}_2$  не реагирует с  $\text{CO}$ . Кроме того, реакция (9) бимолекулярна, в то время как (14) — тримолекулярна, т. е. зависимость их скоростей от давления и температуры различна. Между тем, как это видно из рисунков 1 и 2, во всем интервале температур давления на втором пределе воспламенения сме-

сей  $\text{H}_2\text{—O}_2\text{—N}_2$  и  $\text{H}_2\text{—O}_2\text{—CO}$  с одинаковым содержанием  $\text{N}_2$  и  $\text{CO}$  практически одинаковы.

Полученные данные позволяют определить верхнюю границу величины константы скорости реакции (9). В случае, если роль (14) несущественна, величина предела определяется уравнением (II). Комбинируя последнее с выражением (1), получаем:

$$\frac{(M)^{\text{CO}}}{(M)^{\text{N}_2}} \cdot \frac{K_6^{\text{CO}}}{K_6^{\text{N}_2}} = 1 + \frac{K_9(\text{CO})}{K_{11}} \quad (\text{III})$$

Величина  $(M)^{\text{CO}}/(M)^{\text{N}_2}$  постоянна и практически равна единице (с точностью 4%) во всем интервале температур (рис. 1, 2). Кроме того, поскольку  $K_6^{\text{CO}}$  и  $K_6^{\text{N}_2}$  — константы скорости реакции (6) (когда к смеси добавлены  $\text{CO}$  и  $\text{N}_2$  соответственно), величина  $K_6^{\text{CO}}/K_6^{\text{N}_2}$ , то есть левая часть (III), практически не меняется при изменении температуры. Величина же  $K_9(\text{CO})/K_{11}$  сильно растет с температурой, так как при этом увеличивается второй предел. Но поскольку левая часть практически неизменна во всем интервале температур наших опытов, то величина  $K_9(\text{CO})/K_{11}$  должна быть намного меньше единицы, т. е.  $K_9(\text{CO})/K_{11} \leq 1/15$ . Вычисляя по известным выражениям [1; 12] наибольшее возможное значение  $K_{11}$ , соответствующее диффузионной области реакции (11), получаем для  $470^\circ$ :

$$K_9 \leq 3,5 \cdot 10^{-17} \text{ см}^3 \text{ молек}^{-1} \text{ сек}^{-1}.$$

Таким образом, верхняя граница  $K_9$ , оцененная на основе приведенной выше схемы, в  $10^4$  раза меньше, чем  $K_1$ . При этой оценке считалось, что суммарное влияние реакций (12) и (13) на предел воспламенения не существенно (например, в результате компенсации их действия [13]), но, как указано в работах [14, 15], в механизме процесса следует учитывать реакции (12) и (13).

В наблюдаемом равенстве пределов воспламенения в случаях добавок  $\text{N}_2$  и  $\text{CO}$  (рис. 1, 2) величины  $K_1$  и  $K_9$  могут быть близкими лишь в том случае, если другие реакции радикалов  $\text{HO}_2$  протекают со значительно большей скоростью, чем реакция (11). Реакции (12) и (13) могут играть роль быстрых реакций лишь при условии, если концентрация атомов  $\text{H}$  достигает больших значений. В этом случае для отношения пределов воспламенения вместо выражения (III) с большой точностью получается:

$$\frac{(M)^{\text{CO}}}{(M)^{\text{N}_2}} \cdot \frac{K_6^{\text{CO}}}{K_6^{\text{N}_2}} = 1 + \frac{K_9(\text{CO})}{K_{11} + (K_{12} + K_{13})(\text{H})}$$

При изменении содержания  $\text{CO}$  от 20 до 50% левая часть этого уравнения остается постоянной и практически равной единице во всем интервале температур (рис. 1, 2). Это означает, что второй член в правой части значительно меньше единицы. Пользуясь известными в литера-

туре [3] значениями  $K_{12}$  и  $K_{13}$  и рассчитав возможно наибольшее значение  $K_{11}$  при  $470^\circ$ , получаем:

$$K_9 \leq 3,5 \cdot 10^{-17} + 3,5 \cdot 10^{-29} (H). \quad (IV)$$

Согласно литературным данным [3], величина  $K_1$  равна  $3,0 \cdot 10^{-13}$  см<sup>3</sup> · молек<sup>-1</sup> сек<sup>-1</sup> при  $470^\circ$ . Для того, чтобы при величине  $K_9$ , близкой к этому значению, предел воспламенения не поднимался при замене N<sub>2</sub> на CO, необходимо, согласно (IV), чтобы (H) была больше  $10^{16}$  атомов/см<sup>3</sup>. Это означало бы, что на пределе воспламенения больше 27% N<sub>2</sub> диссоциирует на атомы. Вместе с тем не исключается некоторая роль реакций (12) и (13) вблизи второго предела.

Величина  $K_{14}$ , оцененная при допущении, что наблюдаемое небольшое занижение предела при замене добавок N<sub>2</sub> на CO вызвано только реакцией (14), равна  $3,4 \cdot 10^{-34}$  см<sup>3</sup> молек<sup>-2</sup> · сек<sup>-1</sup>.

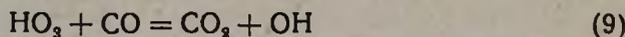
Роль саморазогрева при воспламенении вблизи предела нами изучается.

### ԱՄԵԱՄՆԻ ՕՔՍԻԴԻ ՀԵՏ HO<sub>2</sub> ՌԱԴԻԿԱԼԻ ՌԵԱԿՑԻՅԻ ՄԱՍԻՆ

Մ. Ս. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ, Վ. Վ. ԱԶԱՏՅԱՆ և Ն. Ի. ՊԱՐՍԱՄՅԱՆ

#### Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է ածխածնի օքսիդի ազդեցությունը ջրածնի այրման օրինաչափությունների վրա: Ցույց է տրված, որ H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> խառնուրդում ազոտը հավասար քանակով ածխածնի օքսիդով փոխարինելիս բռնկման երկրորդ սահմանը չի փոխվում: Այդ տվյալների հիման վրա գնահատված է



ռեակցիայի արագության հաստատունի մեծության վերին սահմանը՝

$$K_9 \leq 1,5 \cdot 10^{-17} + 3,5 \cdot 10^{-29} (H) \text{ սմ}^3 \cdot \text{մոլեկ}^{-1} \cdot \text{վրկ}^{-1}$$

$470^\circ$ -ում,

Քննարկվում է նաև H + CO + M = HCO + M ռեակցիայի դերը բռնկման ժամանակ:

### ON THE REACTION OF HO<sub>2</sub> RADICAL WITH CARBON MONOXIDE

M. S. KHACHATRIAN, V. V. AZATIAN and N. I. PARSAMIAN

The influence of nitrogen and carbon monoxide on the second ignition limit of stoichiometric H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> mixture at 400—490° has been

studied. It has been found that the replacement of nitrogen by equal amount of carbon monoxide does not affect the second ignition limit for the entire temperature range. It follows that the rate of



is much lower than that of other reactions with HO<sub>2</sub>.

In two cases the upper limits of reaction rate constants have been evaluated.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. Н. Семенов, «О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности», Изд. АН СССР, М., 1958.
2. Б. Льюис, Г. Эльбе, «Горение, пламя и взрывы в газах», Изд. «Мир», М., 1968.
3. В. Н. Кондратьев, Спр. «Константы скорости газофазных реакций», Изд. «Наука», М., 1970.
4. N. R. Greiner, J. Chem. Phys., 51, 5049 (1969).
5. В. Н. Кондратьев, «Спектроскопическое изучение химических газовых реакций», Изд. АН СССР, М., 1944.
6. E. J. Bickler, R. G. W. Norrish, Proc. Roy Soc., A 167, 318 (1938).
7. Н. С. Ениколопян, А. Б. Налбандян, Сб. «Кинетика цепных реакций окисления», Изд. АН СССР, М., 1950, стр. 38.
8. В. В. Азатян, ДАН СССР, 198, 825 (1971).
9. В. В. Азатян, В. В. Воеводский, А. Б. Налбандян, Кин. и кат., 2, 340 (1962).
10. Н. Н. Семенов, Цепные реакции, Госхимиздат, Л., 1934.
11. А. Б. Налбандян, В. В. Воеводский, «Механизм окисления и горения водорода», Изд. АН СССР, М., 1948.
12. В. В. Азатян, Канд. дисс. ИХФ АН СССР, М., 1963.
13. А. Ф. Додонов, Г. К. Лавровская, В. Л. Тальрозе, Кин. и кат. 10, 701 (1969).
14. В. В. Азатян, Н. Н. Семенов, Кин. и кат., 13, № 1 (1972).
15. В. В. Азатян, А. И. Поройкова, ДАН СССР (в печати).