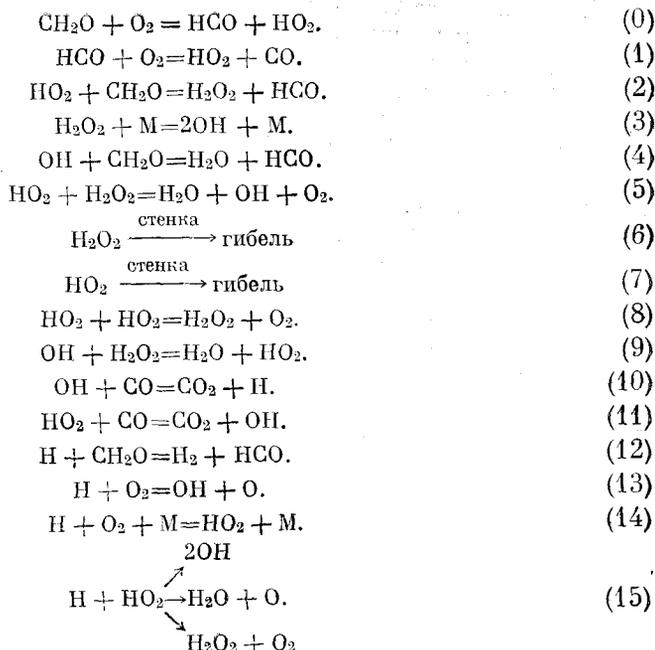


И. А. ВАРДАНЯН, Т. М. ДАНГЯН, Г. А. САЧЯН,
академик АН АрмССР А. Б. НАЛБАНДЯН

КОНСТАНТА СКОРОСТИ РЕАКЦИИ $\text{HO}_2 + \text{CO} = \text{CO}_2 + \text{OH}$

Ранее при помощи нового принципа изучения медленных газофазных реакций ⁽¹⁾ удалось в процессе высокотемпературного окисления формальдегида обнаружить большие концентрации радикалов HO_2 ⁽²⁾ изучить кинетику их накопления в зависимости от различных параметров и предложить детальный механизм, хорошо описывающий все опытные результаты.

В настоящей работе приведены результаты исследований по влиянию добавок окиси углерода на реакцию окисления формальдегида с целью определения константы скорости реакции $\text{HO}_2 + \text{CO} = \text{CO}_2 + \text{OH}$. В этом случае механизм реакции может быть записан в виде совокупности элементарных актов:



Подставляя значения констант скорости соответствующих реакций ⁽⁴⁾, можно видеть, что при малых выгораниях CH_2O скорость реакции (4) много больше скорости реакции (9), и скорость реакции (12) больше скоростей реакций (13) — (15). Можно отметить также, что в реагирующем газе CH_2O составляет всего лишь 1%, а CO — 40%, скорость реакции (4) во много раз больше скорости реакции (10). Из схемы следует, что скорость образования CO_2 равна

$$d(\text{CO}_2) / dt = K_{10}(\text{OH}) + K_{11}(\text{HO}_2)(\text{CO}).$$

Для оценки вклада реакции (10) в суммарную скорость образования CO_2 необходимо только знание концентрации радикалов OH , так как значение K_{10} известно ⁽⁴⁾, а CO задается опытом.

В предыдущей работе было установлено, что на начальных стадиях реакции окисления формальдегида отношение $[HO_2] / [OH]$ в широком интервале температур больше или равно 10^4 . Если в первом приближении принять, что это соотношение сохраняется и в случае, когда в реагирующей формальдегид-воздушной смеси часть азота заменена на СО и $[OH] = [HO_2] / 10^4$, то легко оценить $[OH]$, зная $[HO_2]$, определяемую из опыта. Опыты по определению суммарной скорости образования CO_2 и концентрации радикалов HO_2 , как и ранее (², ³), проводились в струе при атмосферном давлении. В реагирующей смеси, состоящей из 1% CH_2O и воздуха, часть азота была заменена на СО. В одной из серии опытов

Таблица 1

Т-ра, °К	Время $\Delta\tau$ ($t_2 - t_1$)	ΔCO_2 , тор	$[HO_2]_{\text{средн.}}$ частиц/см ³	K_1 , см ³ /молек·сек
878	$1,54 \cdot 10^{-2}$	0,126	$7 \cdot 10^{13}$	$4,16 \cdot 10^{-16}$
927	$7 \cdot 10^{-3}$	0,2	$1,05 \cdot 10^{14}$	$9,7 \cdot 10^{-16}$
952	$7 \cdot 10^{-3}$	0,3	$1,28 \cdot 10^{14}$	$11,2 \cdot 10^{-15}$

Примечание. Парциальное давление СО — 280 тор.

смесь содержала 1% CH_2O , 40% СО и 39% N_2 . Реактором служила кварцевая трубка ($l = 17$ см, $d = 0,14$ см.), обработанная борной кислотой для сведения к минимуму гетерогенной гибели радикалов HO_2 (³, ⁸). По-прежнему на вымораживание продуктов реакции направлялась через капилляр ($l = 2$ см, $d = 5 \cdot 10^{-3}$ см) лишь небольшая часть потока. Для уменьшения гибели радикалов HO_2 на поверхности капилляра его также обрабатывали борной кислотой. Расчеты показали, что в этих условиях на поверхности капилляра рекомбинирует менее 1% всех радикалов, прошедших через него.

Методика опытов подробно описана в работах (², ³). Для поглощения непрореагировавшего формальдегида продукты реакции направлялись в два последовательно установленных барботера, заполненные водой, насыщенной солью. По выходе из барботеров газы проходили через емкости объемом 300, 600 или 2000 см³ в зависимости от условий опыта. Каждый опыт проводился в течение времени, необходимого для многократного обмена газа в указанных емкостях. Содержание CO_2 в прореагировавшем газе определялось путем медленной откачки и вымораживания жидким азотом конденсируемых продуктов из указанных емкостей с последующим размораживанием CO_2 в заранее проградуированный объем. В табл. 1 приведены значения концентраций CO_2 и радикалов HO_2 , найденные в опытах со смесью, содержащей 40% СО, при различных температурах и временах контакта. Последние подбирались для каждой из температур так, чтобы количество прореагировавшего CH_2O составляло не более 10% от исходного. Пользуясь значениями $[HO_2]$, приведенными в табл. 1, была рассчитана $[OH]$ и затем скорость реакции (10) при заданных промежутках времени $\Delta\tau$ и концентрации СО. Расчеты показали, что при 952° К (наиболее благоприятные условия образования CO_2 по реакции (10)) вклад реакции (10) в суммарную скорость образования CO_2 составляет всего лишь 3—4% количества CO_2 , обнаруженной в опыте. Это означает, что главным поставщиком CO_2 в условиях наших опытов является реакция (11) $HO_2 + CO = CO_2 + OH$. Прямым экспериментальным подтверждением малого вклада реакции (10) является хроматографический анализ продуктов реакции на водород. Установлено, что при 952° К количество водорода по крайней мере на порядок меньше CO_2 . Если бы реакция (10) играла доминирующую роль, то $[H_2]$ была бы равна $[CO_2]$, так как каждый атом водорода, возникающий в реакции (10), вступая в реакцию с исходным формальдегидом, должен привести к образованию одной мо-

лекулы водорода. Отсюда можно приближенно записать $d(\text{CO}_2)/dt \simeq K_{11}(\text{HO}_2)(\text{CO})$. По количеству образовавшейся CO_2 при данных Δt , CO и радикалов HO_2 были определены значения K_{11} для разных температур (табл. 1). На рис. 1 дана зависимость $\lg K_{11}$ от $1/T$. Из наклона полученной прямой и отрезка, отсекаемого ею на оси ординат, получено

$$K_{11} = 2,2 \cdot 10^{-10} \exp(-23000 \pm 3000/RT) \text{ см}^3/\text{молекул} \cdot \text{сек.}$$

Из данных Болдуина и др. ⁽⁵⁾ по сенсibilизированному окисью углерода термическому распаду H_2O_2 при 440°C , в реакторе, обработанном борной кислотой, для K_{11} получается выражение: $K_{11} = 9 \cdot 10^{-11} \exp[-23000 \pm 3000/RT] \text{ см}^3/\text{молек} \cdot \text{сек}$, т. е. величина, близкая определенной в данной работе.

Авторы работ ^(6, 7) из данных по нижнему и верхнему пределам самовоспламенения H_2 с O_2 в присутствии CO для верхнего предела K_{11} при 470 и 672°C получили соответственно $4 \cdot 10^{-17}$ и $10^{-15} \text{ см}^3/\text{молек} \cdot \text{сек}$. Рассчитанная нами по этим двум значениям энергия активации реакции (11) оказалась равной $22,6 \text{ ккал/моль}$, что практически совпадает с определенной из опытов по окислению CH_2O в присутствии CO . Имея в распоряжении обсужденную

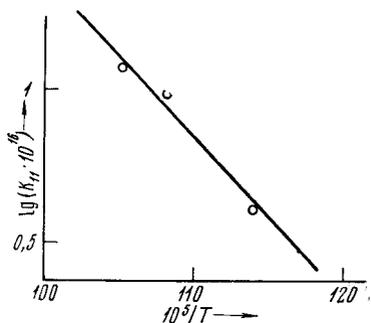


Рис. 1. Зависимость $\lg K_{11}$ от $1/T$

выше схему окисления CH_2O в присутствии CO и значения всех констант скорости отдельных элементарных реакций, входящих в нее, мы поставили задачу проверки выводов иным путем. С этой целью при указанных выше температурах было проведено численное интегрирование при помощи ЭВМ «Раздан-3» системы дифференциальных уравнений, описывающих изменение во времени концентрации CH_2O , промежуточных продуктов (H_2O_2 , HO_2 , OH и др.) и конечных продуктов ($\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Чтобы определить долю CO_2 , образующейся по реакциям (10) и (14) в отдельности, в систему уравнений были введены еще два: $d[\text{CO}_2]/dt = K_{10}[\text{OH}][\text{CO}]$ и $d[\text{CO}_2]/dt = K_{11}[\text{HO}_2][\text{CO}]$, описывающие кинетику образования CO_2 по обоим реакциям. Анализ полученных данных показал, что на начальных стадиях окисления при малых превращениях CH_2O для всех температур ($878, 927, 952^\circ\text{K}$) отношение $[\text{CO}_2]_{11}/[\text{CO}_2]_{10} \simeq 10$. Это означает, что только $\sim 9\%$ (вместо пайдекого ранее $3-4\%$) CO_2 образуется по реакции (10). Следовательно, в полном согласии с выводами настоящей работы основным поставщиком CO_2 является реакция (14). Расчеты показали, что при 952°K $[\text{HO}_2]/[\text{OH}] = 3 \cdot 10^3$, а при 927 и $878 - 4 \cdot 10^3$ и $7 \cdot 10^3$, соответственно. Отношение $[\text{OH}_2]/[\text{OH}]$ несколько меньше, чем было принято в наших расчетах. Это понятно, поскольку в присутствии CO концентрация радикалов OH равна: $\text{OH} = (2K_3[\text{H}_2\text{O}_2][\text{M}] + K_{11}[\text{HO}_2][\text{CO}]) / (K_4[\text{CH}_2\text{O}] + K_{10}[\text{CO}])$, что в несколько раз больше устанавливающейся на начальных стадиях реакции в отсутствие CO .

Лаборатория химической физики
Академии наук АрмССР
Ереван

Поступило
9 II 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Б. Налбандян, Вестн. АН СССР, № 11, 46 (1969). ² И. А. Варданян, Г. А. Сачян, А. Б. Налбандян, ДАН, 191, № 1, 130 (1970). ³ И. А. Варданян, Г. А. Сачян, А. Б. Налбандян, ДАН, 193, № 1, 123 (1970). ⁴ В. Н. Кондратьев, Константы скорости газофазных реакций, «Наука», 1970. ⁵ R. R. Baldwin, R. W. Walker, S. J. Webster, Comb. and Flame, 15, 167 (1970). ⁶ В. В. Азатян, ДАН, 196, № 3, 617 (1971). ⁷ В. В. Азатян, Н. И. Парсмян, М. С. Хачатрян, Тез. II Всесоюз. конфер. по кинетике и механизму газофазных реакций, Тбилиси, 1971, стр. 42. ⁸ D. E. Hoare, G. V. Peacock, G. R. Ruxton, Trans. Farad. Soc., 63, 2498 (1967).