

А. И. РОЗЛОВСКИЙ, А. С. МАЛЬЦЕВА, Ю. Е. ФРОЛОВ

О КИНЕТИКЕ РЕАКЦИИ В ПЛАМЕНИ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ХЛОРА С ВОДОРОДОМ

(Представлено академиком Я. Б. Зельдовичем 20 VIII 1974)

Вопрос о закономерностях нормального горения хлороводородных смесей нельзя считать во всем решенным, хотя для определенных режимов удалось вычислить скорости пламени, достаточно согласующиеся с экспериментальными⁽¹⁾. Для смесей с избытком хлора значения нормальной скорости пламени u_n , вычисляемые на основе теории⁽²⁾ в обоих альтернативных предположениях — об установлении равновесной диссоциации хлора в пламени, или о полном торможении диссоциации — в равной степени согласуются с экспериментальными данными⁽³⁾. Для смесей с умеренным избытком водорода и стехиометрических вычисляемые и экспериментальные значения u_n в принципе не противоречили друг другу.

Сами экспериментальные u_n оказываются спорными. Для смесей с избытком водорода, помимо данных⁽⁴⁾, отличающихся неоднозначностью, имеются сведения о горении смесей $H_2 + Cl_2 + N_2$ ^(5, 6). Добавки азота служили для варьирования температуры горения T_b и определения эффективной энергии активации A_{eff} ; авторы⁽⁶⁾ получили A_{eff} , уменьшающееся с понижением T_b до 10 ккал/моль. Однако гораздо эффективнее определение абсолютных скоростей реакций в пламени. Мы сопоставили измеренные⁽³⁾ и⁽⁶⁾ значения u_n с вычисляемыми в соответствии с теорией⁽²⁾; методы расчета и используемые сведения о кинетических характеристиках и теплопроводности смесей λ приведены в работе⁽⁴⁾.

Принимаем, что активные центры — атомы хлора — генерируются при двойных соударениях молекул хлора с любой другой молекулой в узкой зоне, для которой температура близка к T_b (в избытке — водород); при более низких температурах мало число активных соударений, а по другую сторону этой зоны — весь свободный хлор израсходован. Результаты вычислений целесообразно характеризовать отношением δ : экспериментального значения u_n к расчетному (для данного механизма). Зависимость δ от T_b представлена на рис. 1; результаты обобщены для серий опытов, в которых остается постоянной γ — доля хлора в бинарной смеси ($H_2 + Cl_2$).

Как следует из графика, отношение δ действительно в основном определяется температурой горения. Значительно слабее влияние соотношения исходных содержаний H_2 и Cl_2 : по мере удаления этого соотношения от стехиометрического различие обоих значений u_n несколько возрастает. Для опытов⁽⁶⁾ при $T_b > 1700^\circ K$ различие обоих u_n в среднем не превосходит двукратного. При $T_b < 1600^\circ K$ отношение δ резко возрастает, достигая для данных⁽⁶⁾ 13, а⁽³⁾ 55. Аномально высокие u_n в опытах⁽⁵⁾ при низких T_b делают эти данные сомнительными. Результаты опытов⁽⁶⁾, по существу, вполне согласуются с данными⁽³⁾, хотя авторы⁽⁶⁾ и не усмотрели такого соответствия.

По мере понижения T_b принятая кинетическая схема, очевидно, все меньше соответствует действительности. Этому можно дать только одно объяснение. При высоких температурах активные центры в основном генерируются в двойных соударениях



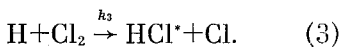
(k_i — соответствующая константа скорости, k_i^0 — ее предэкспонента, A_i —

ее энергия активации). По мере понижения T_b скорость этой реакции ввиду высокой $A_1=57,5$ ккал/моль быстро уменьшается. С нею начинает конкурировать реакция разветвления цепи, имеющая значительно меньший температурный коэффициент (см. ниже), роль которой относительно мала при более высокотемпературном режиме. В силу большого различия A , различие u_n , вычисляемых для обоих механизмов, быстро возрастает. Оценим, исходя из принципов (2), u_n для смесей с большим избытком водорода при обоих предполагавшихся механизмах разветвлений: «энергетическом» и тримолекулярном.

На первой стадии развития цепи образуется атомарный водород:



При наличии энергетических разветвлений другая, экзотермическая реакция развития цепи дает возбужденную молекулу HCl^* :



Далее возможны процессы:



Реакция (5) требует активации (A_5), дезактивация HCl^* происходит при соударениях с вероятностью ϵ или спонтанно, с константой скорости ω . Если считать $k_5' = k_5^0$, при квазистационарном режиме

$$[\text{HCl}^*] = k_3[\text{H}][\text{Cl}_2] / (\omega + \epsilon k_5^0 [\text{M}]). \quad (I)$$

Спектроскопические данные позволяют оценить порядок величин ϵ и ω . Согласно (7), время жизни колебательно-возбужденных молекул HCl^* в отсутствие соударений $\tau = 10^{-3} - 10^{-1}$ сек., образование более короткоживущих ($\tau = 10^{-6} - 10^{-8}$ сек.) электронно-возбужденных молекул здесь маловероятно (8). Дезактивация HCl^* при столкновениях происходит гораздо быстрее спонтанной, здесь при 1 ат. и 1300° К $\tau = 5 \cdot 10^{-7}$ сек. (9), т. е. $\omega \ll \epsilon k_5^0 [\text{M}]$. Однако молекула HCl^* и в соударениях достаточно стабильна. Если принять, что $k_5^0 \approx k_1^0 = 2 \cdot 10^{-8}$ см³/сек (см. (1)), дезактивация HCl^* требует $6 \cdot 10^4$ столкновений ($1/\epsilon$). Задаемся михельсоновским распределением температуры вдоль координаты x при условии: $x = -\infty$, $T = T_0$ (исходная смесь); $x = 0$, $T = T_b$ (бесконечно узкая зона тепловыделения); постулируем подобие полей температуры и концентрации недостающего компонента исходной смеси — хлора и пренебрегаем тепловым расширением (только вблизи зоны реакции!). Максимальная концентрация активных центров $[\text{Cl}]_m = [\text{Cl}]$ ($x = 0$); при этом

$$[\text{Cl}] = [\text{Cl}]_m \exp(xu/D), \quad [\text{Cl}_2] = [\text{Cl}_2]_0 [1 - \exp(xu/D)], \quad (II)$$

где D — коэффициент диффузии (и температуропроводность); $[\text{Cl}_2]_0 = \gamma p / RT_b$ — концентрация хлора в нагретой исходной смеси, p — общее давление смеси $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$.

Составляя баланс активных центров, запишем:

$$u[\text{Cl}]_m = \int_{-\infty}^0 2k_5^0 \exp(-A_5/RT) [\text{HCl}^*][\text{Cl}_2] dx. \quad (III)$$

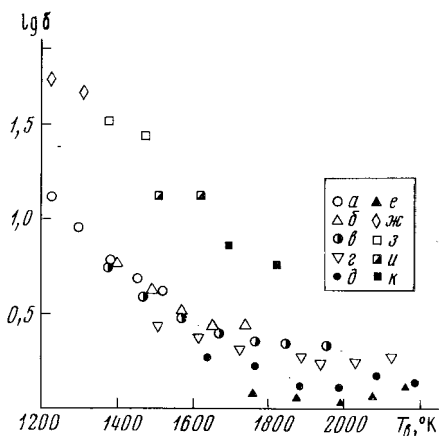


Рис. 1. Относительная скорость пламени при генерировании активных центров в соударениях $\text{Cl}_2 + \text{M}$. а — $\gamma = 0,25$; б — $\gamma = 0,30$; в — $\gamma = 0,35$; г — $\gamma = 0,40$; д — $\gamma = 0,45$; е — $\gamma = 0,50$ (6); ж — $\gamma = 0,30$; з — $\gamma = 0,35$; и — $\gamma = 0,40$; к — $\gamma = 0,472$ (5)

Определяем величину HCl^* из (I), с учетом того, что при квазистационарности $[\text{H}] = [\text{Cl}] (k_2/k_3) ([\text{H}_2]/[\text{Cl}_2])$. Для избыточного компонента в зоне реакции $[\text{H}_2] \approx (1-2\gamma)p/RT_b$, принимая $k_2^0 = k_3^0$, получим

$$u = [2(1-2\gamma)\gamma p k_2^0 / \varepsilon RT_b] \int_{-\infty}^{\infty} \exp(xu/D) [1 - \exp(xu/D)] \exp(-A_p/RT) dx, \quad (\text{IV})$$

где $A_p = A_5 + A_2$. Разлагая в ряд показатели экспонент, выполняем интегрирование. Учитывая, что $D = \lambda RT_b (T_b - T_0) / \gamma q p$, где q — тепловой эффект реакции на моль недостающего компонента, приходим к выражению

$$u_n = \alpha_p (T_0/T_b) \sqrt{2(1-2\gamma)(1-2\alpha_p)k_2^0 \lambda (T_b - T_0) \exp(-A_p/RT_b) / \varepsilon q}, \quad (\text{V})$$

где $\alpha_p = RT_b^2 / A_p (T_b - T_0)$.

Минимальное значение A_5 равно тепловому эффекту реакции (5), который составляет 15,1 ккал/моль (при 1600° K), при условии, что весь тепловой эффект реакции (3) израсходован на возбуждение молекулы HCl^* ; принимаем $A_2 = 6,8$ ккал/моль (см. (1)). Уравнение (V) следует применять к смесям с $T_b < 1600^\circ \text{K}$, для которых скорость генерирования активных центров по реакции (1) недостаточна, т. е. среди рассматривавшихся, для $\gamma = 0,25$. Исходя из экспериментальных u_n , можно вычислить следующие значения ε :

$[\text{N}_2], \%$	20	25	30	35	40
$T_b, ^\circ \text{K}$	1513	1450	1385	1295	1225
$\varepsilon \cdot 10^2$	2,5	2,3	1,8	1,0	0,61

Наблюдаемые скорости пламени согласуются с представлениями о генерировании активных центров при «энергетических» разветвлениях. Вычисляемое значение ε достаточно стабильно во всей серии опытов, если учесть, что активные центры генерируются и по реакции (1). Найденные значения ε подтверждают сравнительную устойчивость HCl^* . Если величина A_p в уравнении (V) больше 15 ккал/моль, вычисляемые ε окажутся еще меньше, но не намного: увеличение A_p на 5 ккал/моль приведет к уменьшению ε в 5–8 раз.

При тримолекулярном механизме разветвлений по реакции



скорость пламени описывается уравнением, аналогичным (V), в котором множитель $2k_2^0/\varepsilon$ в подкоренном выражении заменен на $3k_i^0/RT_b$, а A_p на $A_p' = A_4 + A_2 - A_3$. По аналогии с предыдущим $A_5 = A_4$, судя по данным (10), $A_3 = 2,5$ ккал/моль. Расчеты дают $k_i^0 \cdot 10^{28} = 1,2-3,6$ см⁶/сек, что на 3–4 порядка выше, чем для большинства процессов рекомбинации атомов. Наличие сил взаимодействия в реагирующем комплексе $\text{H} + 2\text{Cl}_2$ может увеличить время его существования*. Однако, поскольку спектроскопические характеристики дают еще меньшие ε для HCl^* , чем полученные здесь, энергетический механизм разветвлений представляется более вероятным.

Авторы (6) наблюдали ускорение горения смесей $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$ малыми добавками — порядка десятых процента — различных продуктов, в первую очередь хлорпроизводных**. Эффект максимален уже при содержании добавки 0,3–0,5%. Ясного, а тем более количественного его объяснения в этой и последующей (11) работах дано не было. Эффект легко объяснить на базе развитых представлений. Для смесей с избытком водорода кон-

* Наблюдались константы скорости рекомбинации до $10^{-30}-10^{-29}$ см⁶/сек (10).

** Действие добавок неожиданно: можно было ожидать торможения ими реакции в пламени.

центрация активных центров в зоне реакции мала, в отличие от смесей с $\gamma > 0,5$. Добавки галоидпроизводных могут поставлять активные центры в количествах, соизмеримых с теми, что дает реакция (1), это и ускоряет горение. Изученные добавки CHCl_3 (¹²) и CCl_4 (¹³) распадаются по первому порядку ($\text{RCI} \rightarrow \text{R}^* + \text{Cl}$) с константой скорости k_6 , соответственно равной $6,8 \cdot 10^8 \exp(-37200/RT)$ и $2,16 \cdot 10^{12} \exp(-55100/RT)$ сек⁻¹. Если этот процесс заменяет реакцию (1), отношение u_n для аналогичных смесей, содержащих (u_A) и не содержащих (u_0) добавку

$$\left(\frac{u_A}{u_0}\right)^4 = \frac{2D^2 k_2^0 k_6^0 [\text{RCI}] \alpha_2^2 \alpha_6^2 \exp[-(A_2 + A_6)/RT_b]}{2D^2 k_1^0 k_2^0 [\text{Cl}_2]_0 [\text{M}] \alpha_1^2 \alpha_2^2 \exp[-(A_1 + A_2)/RT_b]}. \quad (\text{VI})$$

Для смесей с $[\text{RCI}] = 0,3\%$, близких к максимуму u_n , наблюдалось следующее: 1) CCl_4 , $\gamma = 0,40$, $[\text{N}_2] = 30\%$, $u_A/u_0 = 1,65$; 2) CCl_4 , $\gamma = 0,40$, $[\text{N}_2] = 45\%$, $u_A/u_0 = 1,64$; 3) CHCl_3 , $\gamma = 0,40$, $[\text{N}_2] = 30\%$, $u_A/u_0 = 1,68$. Уравнение (VI) дает для отношения u_A/u_0 соответственно 0,867; 0,908 и 1,28*. Таким образом, скорости генерирования центров в обоих процессах приблизительно эквивалентны и при одновременном действии обоих факторов u_n заметно возрастает, что подтверждает предложенное объяснение. При больших концентрациях галоидпроизводных эффект будет уменьшаться ввиду изменения теплового режима зоны реакции и расходования активных центров во вторичных реакциях, например $\text{H} + \text{RCI} \rightarrow \text{R} + \text{HCl}$. Заметим, что влияние добавок C_2H_2 (для усиления свечения пламени) было, возможно, причиной завышения u_n в опытах (⁴).

Выражаем благодарность за ценные замечания акад. Я. Б. Зельдовичу, А. А. Овчинникову, Е. Е. Никитину, С. Я. Уманскому.

Поступило
19 VII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. И. Розловский, А. С. Мальцева, Ю. Е. Фролов, ДАН, т. 212, 918 (1973);
² Я. Б. Зельдович, Кинетика и катализ, т. 2, 305 (1961). ³ А. И. Розловский, ЖФХ, т. 30, 2489, 2713 (1956). ⁴ E. Bartolome, Zs. Elektrochem., В. 53, 191 (1949); В. 54, 169 (1950). ⁵ P. J. Sootmaekers, A. Van Tiggelen, Bull. Soc. chim. Belg., v. 67, 135 (1958).
⁶ R. Corbeels, K. Scheller, X Symp. Combustion, 1965, p. 65. ⁷ С. С. Пеннер, Количественная молекулярная спектроскопия и излучательная способность газов, ИЛ, 1963.
⁸ K. F. Anlauf, P. E. Kuntz et al., Disc. Farad. Soc., № 44, 183 (1967). ⁹ Б. Ф. Гордиец, А. И. Осипов и др., УФН, т. 108, 655 (1972). ¹⁰ В. Н. Кондрачев, Константы скорости газозафазных реакций, «Наука», 1970. ¹¹ R. L. Tischer, K. Scheller, Chem. Abstr., v. 72, 68833r (1970). ¹² G. P. Semeluk, R. B. Bernstein, J. Am. Chem. Soc., v. 75, 46 (1957). ¹³ А. Е. Шилов, Р. Д. Сабирова, ЖФХ, т. 33, 1365 (1959).

* Значительная часть добавки распадается в пламени. Время реакции в пламени шириной λ/cv равно $\tau_r = \lambda/cv$, откуда степень распада $\beta = k_6 \tau_r = k_6 \lambda_0 RT_0 / Cv$. Это дает практически полный распад в случаях 1) и 2) и 15% распада в случае 3). Очевидно, что добавки, значительно более или значительно менее устойчивые, чем рассмотренные, были бы неэффективны: первые не успевали бы поставлять заметные количества активных центров, вторые — распадались бы до входа в зону основной реакции.