

## ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ МЕДЛЕННОЙ РЕАКЦИИ  
ОКИСЛЕНИЯ ОКИСИ УГЛЕРОДА  
В ПРИСУТСТВИИ ВОДОРОДАV. УЧЕТ РЕАКЦИИ РАДИКАЛЬНОГО ГЕТЕРОГЕННОГО РАСПАДА  
ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДАА. М. АРУСТАМЯН, И. К. ШАХНАЗАРЯН, А. Г. ПИЛИПОСЯН и  
А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 11 VII 1979

Проведен расчет на ЭВМ вторых пределов самовоспламенения для смеси  $2\text{CO} + \text{O}_2 + X\% \text{H}_2$  (где  $X=1$ ; 3 и 5,7) в предположении однопроцентного гетерогенного радикального распада образующейся по ходу реакции перекиси водорода. Получено удовлетворительное совпадение опытных и расчетных значений вторых пределов самовоспламенения при значении константы гетерогенного распада перекиси водорода, равном  $2,2 \cdot 10^4 \exp(-7800/RT) \text{ сек}^{-1}$ .

Рис. 3, библиографические ссылки 6.

В наших предыдущих работах [1—4] было получено совпадение опытных и рассчитанных на ЭВМ кинетических закономерностей медленной реакции окисления окиси углерода в присутствии небольших добавок водорода над вторым пределом и значений вторых пределов самовоспламенения в этой системе. Полученное совпадение позволило заключить, что наиболее полная схема окисления окиси углерода в присутствии водорода, рассчитываемая на ЭВМ, с использованием единого оптимального набора констант скорости ее элементарных актов правильно описывает как кинетику медленной реакции, так и возникновение вторых пределов самовоспламенения.

Отмечалось, что установленный оптимальный набор констант скорости представлял совокупность рекомендуемых в литературе значений для констант скорости всех элементарных реакций, кроме двух:  $\text{CO} + \text{O} = \text{CO}_2 + h\nu$  (23), больше влияющей на медленную реакцию ( $K_{23}$  была уменьшена в 3 раза) и  $\text{H} + \text{HO}_2 = 2\text{OH}$  (12с) действующей, главным образом, на второй предел самовоспламенения ( $K_{12с}$  была увеличена в 3,7 раза).



Рассчитанные на ЭВМ значения вторых пределов для смесей  $2\text{CO} + \text{O}_2 + X\% \text{H}_2$  ( $X=1; 3$  и  $5,7$ ) с использованием для  $K_{12c}$  рекомендуемого в литературе значения (рис. 1—3, кр. 3) оказались примерно в 2 раза ниже опытных (рис. 1—3, кр. 1). Увеличением  $K_{12c}$  в 3,7 раза удалось приблизить расчетные значения вторых пределов к опытным (рис. 1—3, кр. 4), практически не воздействуя при этом на медленную реакцию.

В последнее время в ИХФ АН Арм. ССР было открыто явление радикального гетерогенного распада перекиси водорода с переходом части активных центров—радикалов  $\text{HO}_2$ , с поверхности в объем [5]. Недавно появилась работа по распаду перекиси водорода [6], в которой авторы, в частности, утверждают, что с поверхности в объем переходят радикалы  $\text{OH}$ . Можно было допустить, что, учитывая процесс гетерогенного распада  $\text{H}_2\text{O}_2$  в рассчитываемом на ЭВМ механизме реакции окисления  $\text{CO}$  в присутствии водорода и варьируя значением его константы скорости, можно повысить расчетные значения вторых пределов до опытных, не увеличивая при этом известное в литературе значение для  $K_{12c}$ . Для проверки такой возможности рассмотренная схема [2] была дополнена реакцией гетерогенного распада перекиси водорода на два радикала  $\text{OH}$ ; в машинной программе были сделаны соответствующие изменения в допущении, что на каждом шаге интегрирования 1% перекиси водорода распадается гетерогенно по реакции  $\text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{стенка}} 2\text{OH}$  (13'). Предполагается, что в дальнейшем радикалы  $\text{OH}$ , участвуя в реакции продолжения цепи, приводят к образованию радикалов  $\text{HO}_2$ .

Не располагая данными относительно константы скорости реакции радикального гетерогенного распада перекиси водорода на поверхности, обработанной борной кислотой, основываясь на значении константы гетерогенного распада надуксусной кислоты на этой же поверхности, оцененной в работе [7], и варьируя значением этой константы, удалось получить совпадение расчетных и опытных значений вторых пределов с максимальным отклонением в среднем на 10% при  $K_{13'} = 2,2 \cdot 10^4 \exp(-7800/RT) \text{сек}^{-1}$ .

На рис. 1—3 рядом с опытными (кр. 1) приводятся значения вторых пределов самовоспламенения для смесей  $2\text{CO} + \text{O}_2$ , содержащих соответственно 5,7; 3 и 1%  $\text{H}_2$ , рассчитанные на ЭВМ с учетом реакции гетерогенного распада перекиси водорода (кр. 2).

Из сравнения кр. 1 и 2 всех трех рисунков видно, что значения вторых пределов самовоспламенения, рассчитанные на ЭВМ, с учетом гетерогенного распада перекиси водорода с выбранным значением константы скорости практически совпадают с опытными, определенными при различных температурах. В полном согласии с опытом и в этом случае предел повышается и смещается в область низких температур с увеличением содержания водорода в реагирующей смеси  $2\text{CO} + \text{O}_2$ .

Таким образом, настоящим исследованием показана принципиальная возможность описания второго предела самовоспламенения с учетом гетерогенного радикального распада перекиси водорода при сохранении



литературного значения константы скорости реакции  $H + HO_2 = 2OH$ . Впоследствии при экспериментальном определении константы скорости гетерогенного распада перекиси водорода возникнет необходимость дополнительных расчетов.

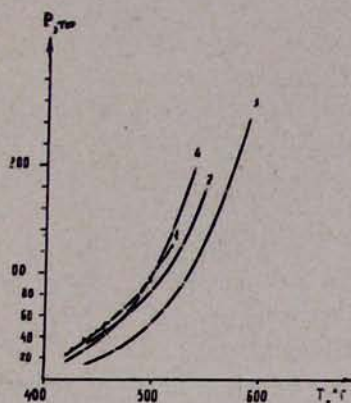


Рис. 1. Второй предел самовоспламенения смеси  $2CO + O_2 + 5,7\% H_2$ ; 1 — измеренный экспериментально; 2 — рассчитанный на ЭВМ с учетом реакции гетерогенного радикального распада перекиси водорода; 3 — рассчитанный на ЭВМ при значении  $K_{12c}$ , рекомендуемой в литературе; 4 — рассчитанный на ЭВМ с  $K_{12c}$ , увеличенной в 3,7 раза.

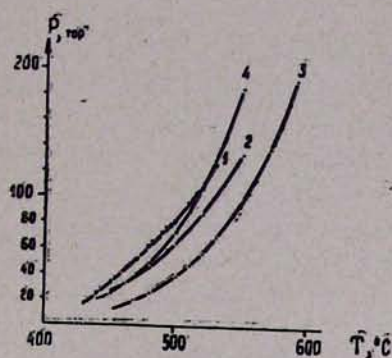


Рис. 2. Второй предел самовоспламенения смеси  $2CO + O_2 + 3\% H_2$ ; 1 — измеренный экспериментально; 2 — рассчитанный на ЭВМ с учетом реакции гетерогенного радикального распада перекиси водорода; 3 — рассчитанный на ЭВМ при значении  $K_{12c}$ , рекомендуемой в литературе; 4 — рассчитанный на ЭВМ с  $K_{12c}$ , увеличенной в 3,7 раза.

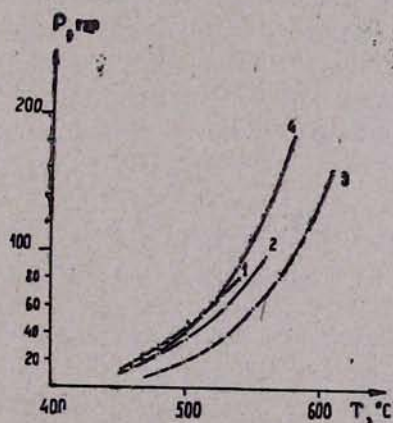


Рис. 3. Второй предел самовоспламенения смеси  $2CO + O_2 + 1\% H_2$ ; 1 — измеренный экспериментально; 2 — рассчитанный на ЭВМ с учетом реакции гетерогенного радикального распада перекиси водорода; 3 — рассчитанный на ЭВМ при значении  $K_{12c}$ , рекомендуемой в литературе; 4 — рассчитанный на ЭВМ с  $K_{12c}$ , увеличенной в 3,7 раза.

ԱՄԽԱՄՆԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ  
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԶՐԱՄՆԻ ԱՌԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

V. ԶՐԱՄՆԻ ՊԵՐՕՔՍԻԻԻ ԷՆՏԵՐՈՂԵՆ ՌԱԴԻԿԱԼԱՅԻՆ ՔԱՅՔԱՑՄԱՆ  
ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՀԱՇՎԱՌՈՒՄԸ

Ա. Ս. ԱՌՈՒՍԱՄՅԱՆ, Ի. Կ. ՇԱՀՆԱԶԱՐՅԱՆ, Ա. Գ. ՓԻԼԻՊՈՍՅԱՆ  
և Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴԻԱՆ

էշՄ-ի օգնությամբ կատարված է  $2\text{CO} + \text{O}_2 + X\% \text{H}_2$  (որտեղ  $X=1,0;3,0$   
և  $5,7$ ) խառնուրդի ինքնաբոցավառման երկրորդ սահմանների հաշվարկը,  
ենթադրելով, որ ռեակցիայի ընթացքում առաջացած ջրածնի պերօքսիդի  
1%-ը քայքայվում է հետերոգեն ռադիկալային ճանապարհով, ջրածնի պերօք-  
սիդի հետերոգեն քայքայման հաստատունի  $2,2 \cdot 10^4 \exp(-7800/RT)$  վրկ<sup>-1</sup>  
արժեքի դեպքում: Ստացված է ինքնաբոցավառման երկրորդ սահմանների  
փորձնական և հաշվարկային արժեքների բավարար համընկնում:

INVESTIGATION OF THE SLOW OXIDATION REACTION  
KINETICS OF CARBON MONOXIDE IN THE PRESENCE  
OF HYDROGEN

V. ON THE HETEROGENEOUS FREE RADICAL DECOMPOSITION OF  
HYDROGEN PEROXIDE

A. M. ARUSTAMIAN, I. K. SHAKHNAZARIAN, A. G. PILIPOSIAN  
and A. B. NALBANDIAN

Calculations of the second limits of self-ignition for mixtures of  
 $2\text{CO} + \text{O}_2 + X\% \text{H}_2$  (where  $X=1.0, 3.0$  and  $5.7$ ) have been carried out  
on computers assuming 1% heterogeneous free radical decomposition of  
the hydrogen peroxide formed during the process. Good coincidence of  
experimental and calculated values in the second limits of self-ignition  
was obtained when a value of  $2,2 \cdot 10^4 \exp(-7800/RT) \text{ sec}^{-1}$  was used  
for the heterogeneous decomposition constant of hydrogen peroxide.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. М. Арустамян, И. К. Шахназарян, Г. А. Сачян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 29, 287 (1976).
2. А. М. Арустамян, И. К. Шахназарян, А. Г. Пилипосян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 31, 3 (1978).
3. А. М. Арустамян, И. К. Шахназарян, А. Г. Пилипосян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 31, 16 (1978).
4. А. М. Арустамян, И. К. Шахназарян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 31, 20 (1978).
5. Г. Л. Григорян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 235, 381 (1977).
6. Michel Carlier, Krikor Sahetchian, Louis-Rene Sochet C. R. Acad. Sc. Paris, t. 286, Serie C-123 (1978).
7. Г. О. Багдасарян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 224, 359 (1975).