

Определение констант скорости реакций атомарного водорода с молекулами этанола и кислорода и скорости расходования ингибитора

Г.Б. Брауэр, Д.В. Пугачев, В.В. Азатян

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения
Российской академии наук
E-mail: gbr@ism.ac.ru

Продемонстрирована возможность определения абсолютных величин констант скорости реакций активных промежуточных частиц с различными функциональными группами молекул путем измерения макрокинетических характеристик горения. Определены аррениусовские параметры константы скорости реакции атомарного водорода с метиленовой группой этанола и с молекулярным кислородом в интервале температур 830 – 970 К. Обсуждаются причины различия констант скорости реакций с метиленовой и метильной группами молекулы этанола с привлечением термохимических данных. Полученные величины энергий активации и предэкспоненциальных множителей констант скорости находятся в хорошем согласии с литературными данными, относящимися к области более низких температур. Рассмотрен вопрос о расходе ингибитора при отсутствии воспламенения.

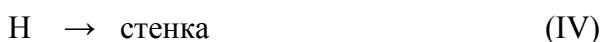
Ключевые слова: нижний предел воспламенения, разветвление цепей, ингибитор, константа скорости ингибирования, этанол, функциональная группа, расход ингибитора

В настоящее время известно, что газофазные процессы горения и взрыва протекают по разветвленно-цепному механизму не только при крайне низких давлениях и изотермических условиях, как это принято было считать ранее, но также при атмосферном давлении и повышенных давлениях, в условиях значительного саморазогрева реагирующего газа [1, 2]. Совместная реализация цепной лавины и саморазогрева обуславливают специфические закономерности горения, для выяснения которых необходимо знание не только соответствующих элементарных реакций, но также и констант их скоростей.

Настоящая работа посвящена определению константы скорости реакции атомарного водорода с молекулой этанола. Атомарный водород является ведущей активной частицей в процессах горения водородсодержащих соединений. В силу высокой химической активности этих частиц изучение кинетики их реакций связано с большими осложнениями: атомы водорода легко вступают в разные параллельные реакции и имеют очень короткое время жизни. Использование струевых методик в сочетании с ЭПР-

спектроскопией сложно при температурах горения. В данной работе для определения констант скорости использовался метод пределов самовоспламенения, который обходит указанные трудности, не требует проведения скоростных измерений во времени, не ограничен требованием измерения концентраций атомов и радикалов. Нами использовался первый предел воспламенения, что имеет ряд преимуществ по сравнению с работой на втором пределе. А именно: механизм процесса проще, за счет того, что практически отсутствуют тримолекулярные реакции. Также малы искажения, связанные с расходом веществ в ходе подготовки к испытанию, шире температурный интервал, в котором можно использовать первый предел. Особенно удобно рассчитывать константы скорости в диффузионной области, т. к. значения коэффициентов диффузии хорошо известны, а воспроизводимость результатов измерений и их точность значительно выше по сравнению с кинетической областью.

Известно [3, 4] что вблизи первого предела самовоспламенения основными реакциями окисления водорода являются:



Условия воспламенения определяются конкуренцией размножения и гибели ведущих активных промежуточных частиц. В работе [5] показано, что реакциями (I) и (III) можно пренебречь вследствие больших скоростей реакций радикалов OH и атомов O с H₂.

Диффузия в диффузионной области ($\lambda/d \ll 1$) определяется константой k_4 , которая для цилиндрического реактора диаметром d равна:

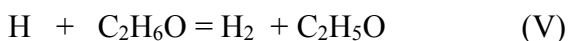
$$k_4 = (23.2/d^2)D(T/293)^{1.6}(10^5/P) \quad (1)$$

(T – температура, P – давление, D – коэффициент диффузии, для атомов водорода $D_{\text{H}} = 2.4 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$ [6]), что позволяет, зная критические P и T , определить константу k_2 реакции $\text{H} + \text{O}_2$ при этих температуре и давлении. Первый предел воспламенения гремучей смеси достигается при равенстве скорости размножения атомов H, равной $2k_2[\text{O}_2][\text{H}]$ и скорости гетерогенной гибели этих атомов на стенках реактора $k_4[\text{H}]$:

$$2k_2[\text{H}][\text{O}_2] = k_4[\text{H}] \quad (2)$$

Концентрацию $[\text{O}_2]$ несложно рассчитать, зная температуру T и давление P .

В присутствии небольших концентраций (1 – 3%) паров этилового спирта, кроме гибели на стенках реактора со скоростью $k_4[\text{H}]$, атомы H вступают также в реакцию:



Образующийся радикал практически не участвует в цепном процессе горения водорода и, таким образом, пары спирта являются ингибитором. Поэтому, уравнение предела запишется в следующем виде:

$$2 k_2[O_2] = k_4 + k_{ing}[Ing] \quad (3)$$

что также позволяет определить константу ингибирования путем измерения характеристик первого предела воспламенения при различных концентрациях этилового спирта.

Методика измерений

Пределы воспламенения определялись на установке, схематически представленной на рис. 1. Основным элементом установки является печь 1 с терморегулятором 7, обеспечивающая постоянство температуры в реакционном сосуде 2. Откачка проводилась форвакуумным насосом. Имеется возможность в случае необходимости улучшения вакуума за счет использования ловушек и подключения диффузионного насоса. Давление контролировалось при помощи мембранного датчика МС2000 с точностью до 10 н/м^2 . Температура измерялась термопарой 8, помещенной между реакционным сосудом и печкой. Для изучения кинетики горения и определения пределов воспламенения применялся способ напуска. В заранее нагретый реакционный сосуд 2 из перепускного объема 6 быстрым поворотом крана впускали исследуемую газовую смесь. Воспламенение определялось по наличию или отсутствию вспышки хемиллюминесценции, определяемой глазом через кварцевое стекло 9. После регистрации начального и конечного давлений сосуд откачивали и затем впускали смесь при другом начальном давлении. Предел определялся как среднее арифметическое между двумя соседними конечными давлениями, при одном (большем) из которых возникает вспышка хемиллюминесценции, а при другом – нет. Необходимо обратить внимание на то, что начальное давление смеси в следующих друг за другом опытах при необходимости можно с хорошей точностью изменять на малую величину, что достигается за счет того, что объем резервуара рабочей части намного больше перепускного объема 6.

Результаты и обсуждение

Результаты измерений приведены на рис. 2.

Если в (3) концентрации заменить на соответствующие парциальные давления, умножить все члены выражения на давление P и учесть (1), несложно получить следующее выражение, удобное для обработки данных:

$$Pp_{O_2} = k_4' / 2k_2 + (k_{ing} / 2k_2) Pp_{ing} \quad (4)$$

$$\text{где } k_4' = k_4 P / T^{1.6} \quad (5)$$

На рис. 3 данные рис. 1 представлены в виде зависимостей P_{rO_2} от $P_{r_{ing}}$ для температур 880К и 920К. Аналогичные графики получены и для других температур. То, что эти зависимости представляют собой прямые, позволяет сделать вывод о правильности представлений, содержащихся в формулах (I - V) и (1 - 5) и в частности, о том, что спирт практически не участвует в других реакциях, кроме реакции (V). Также, тот факт, что молекулы спирта в условиях наших опытов не выступают в роли горючего, следует из отсутствия воспламенения при небольшом изменении концентрации спирта (рис. 2).

Из коэффициентов этих прямых (4) можно вычислить значения кинетических констант k_{ing} и k_2 . На рис. 4 а, б) приведены графики в координатах $\ln k - 1/T$. Из них находим выражения для интересующих констант в аррениусовской форме:

$$k_{ing} = 8.1 \cdot 10^{-12} \exp(-2100/T); \quad k_2 = 5 \cdot 10^{-10} \exp(-8370/T); \quad (6)$$

Обе константы находятся в хорошем согласии с литературными данными [7, 8]. На рис. 5 приведены полученные в этой работе значения константы скорости реакции (V), в сравнении с [8]. Отмечаем, что данных для константы k_{ing} при температурах свыше 700К нами не было найдено.

Молекула спирта CH_3CH_2OH обрывает реакционные цепи в результате реакции (V) с атомарным водородом. Для определения места атаки в молекуле этанола нами учитывается, что энергии связи H с различными группами в молекуле равны: в $CH_3 - 98.1$ ккал, а в $CH_2 - 88.3$ ккал, а в $OH - 114$ ккал [9]. Поэтому, наиболее уязвимой с точки зрения отрыва атома H является метиленовая группа. На то, что полученная нами энергия активации, равная 4.2 ккал/моль, относится к реакции с группой CH_2 , указывает также известная из литературы [10] величина энергии активации реакции H с метильной группой, равная 9.3 ккал, что на 5.1 ккал больше. Такое различие энергий активации соответствует известному эмпирическому правилу Поляни – Семенова [11], согласно которому для однотипных реакций изменение энергии активации при переходе от одной реакции к другой составляет долю от разности соответствующих тепловых эффектов (для рассматриваемых реакций – 2/3). Тогда интересующая нас энергия составляет $9.3 - 0.66(98.1 - 88.3) \approx 2.8$ (ккал), что близко к полученному значению 4.2 ккал. Что касается предэкспоненциального множителя для реакции ингибирования, его относительно низкое значение ($8.1 \cdot 10^{-12}$) объясняется тем, что в молекуле спирта CH_3CH_2OH , группы CH_3 и OH закрывают ингибирующую группу CH_2 , из-за чего вместо «обычных» значений порядка 10^{-10} , мы имеем значения порядка 10^{-12} . Тот факт, что полученные при температурах свыше 700К предэкспоненциальный множитель ($8.1 \cdot 10^{-12}$) и энергия активации для

константы k_{ing} имеют несколько более высокие значения, чем при низких температурах [8] (рис. 6), на наш взгляд объясняется тем, что при высоких температурах также наблюдается небольшая активность и группы CH_3 в ингибировании атома Н.

Таким образом, показана возможность, что путем измерения макрокинетических характеристик горения можно определять константы ключевых элементарных реакций с различными функциональными группами.

При практическом применении методов ингибирования возникает вопрос о расходе ингибитора, чтобы длительно обеспечивать необходимую для предотвращения воспламенения концентрацию добавки. Достаточно очевидно, что если добавка оказывает свое ингибирующее действие, то при этом она расходуется. Для правильного расчета расходования ингибитора в том или ином случае требуется понимание кинетики химических процессов в рассматриваемом диапазоне давлений и температур, а также знание соответствующих химических и физических констант.

Рассмотрим динамику расхода этанола, используемого для предотвращения воспламенения гремучей смеси в реакции (V).

Как известно, ниже первого предела воспламенения концентрация атомов Н постоянна и равна:

$$[\text{H}]_{\text{const}} = n_0 / (g - f) \quad (7)$$

где n_0 – скорость зарождения носителей цепей, атомов [Н] в реакции между молекулами H_2 и O_2 , равная $k_0[\text{O}_2][\text{H}_2]$ ($k_0 = 10^{-10} \exp(-26500/T)$ [Baulch], f - скорость размножения атомов Н, равная $2k_2[\text{O}_2][\text{H}]$, а g – скорость гибели этих активных частиц, равная скорости гетерогенной гибели этих атомов на стенках реактора и в реакции с ингибитором $k_4[\text{H}] + k_{\text{ing}}[\text{Ing}][\text{H}]$

Скорость расходования этанола

$$d[\text{Ing}]/dt = k_{\text{ing}}[\text{Ing}][\text{H}]_{\text{const}} \quad (8)$$

На рис. 6 приведен график скорости расходования ингибитора, рассчитанной по формулам (7-8) в % от начальной концентрации этанола для концентрации паров этилового спирта 1% газовой смеси. Аналогичные графики были получены и для других концентраций ингибитора. Хорошо видно, что по мере приближения к точке воспламенения резко возрастает расход ингибитора, так что об опасности воспламенения можно судить не только по увеличению концентрации активных промежуточных частиц, но и по скорости расходования ингибитора. Расход ингибитора и, соответственно, способы восстановления его необходимой концентрации должны учитываться при разработке методов противодействию воспламенениям и взрывам в различных задачах.

Таким образом, показано, что знание кинетики цепного процесса и соответствующих кинетических констант позволяет рассчитать расход ингибитора в зависимости от давления и температуры газовой смеси, геометрических размеров сосуда.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Азатян В.В.* // Роль цепного механизма в воспламенении и горении водорода с кислородом в области третьего предела. Кинетика и катализ 1996. Т. 37. № 4. с. 512 - 520.
2. *Азатян В.В.* // Проблемы горения, взрыва и детонации газов в теории неизотермических реакций цепных процессов. Журнал физической химии. 2014, Т. 88, № 5, с. 759.
3. *Семенов Н.Н.* // О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности: (Свободные радикалы и цепные реакции) АН СССР, Отд-ние хим. наук. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Изд-во АН СССР, 1958. – 686 с. – Библиогр. в конце глав. – Библиогр. к прил. I и II: с. 493-494.
4. *Льюис Б., Эльбе Г.* // Горение, пламя и взрывы в газах / Б.Льюис, Г. Эльбе; Издательство «Мир», Москва, 1968, с. 34-36
5. *Семенов Н.Н.* // О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности: (Свободные радикалы и цепные реакции) Н.Н. Семенов ; АН СССР, Отд-ние хим. наук. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Изд-во АН СССР, 1958. – 686 с. – Библиогр. в конце глав. – Библиогр. к прил. I и II: с. 497.
6. *P. Middaha, B. Yang and Wang.* // A first-principle calculation of the binary diffusion coefficient pertinent to kinetic modeling of hydrogen/oxygen/helium flames // Twenty-Ninth International Symposium on Combustion Hokkaido University Sapporo, Japan, 29 volume, July 21- 25, 2002/ pp. 1361-1369.
7. *Aders W.K., Wagner H.G.* // Untersuchungen zur Reaktion von Wasserstoffatomen mit Aethanol und tert. Butanol Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 77, 712 (1973).
8. *Baulch D.L., Bowman C.T., Cobos C.J., Cox R.A., Just T., Kerr J.A., Pilling M.J., Stoker D., Troe J., Tsang W., Walker R.W., Warnatz J.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2005. V. 34. № 3. P. 757.
9. *Гурвич Л.В., Карачевцев В.Г., Кондратьев В.Н., Лебедев Ю.А., Медведев В.А., Потапов В.К., Ходеев Ю.С.* Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М: Наука - 1974, с.83

10. D. L. Baulch, C. J. Cobos, R. A. Cox et al. Evaluated Kinetic Data for Combustion Modeling. Supplement I // Journal of Physical and Chemical Reference Data. 1994. - Vol. 23, no. 6. - p. 790.

11. Семенов, Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности: (Свободные радикалы и цепные реакции) Н.Н. Семенов ; АН СССР, Отделение хим. наук. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Изд-во АН СССР, 1958. – 686 с. – Библиография. в конце глав. – Библиогр. к прил. I и II: с. 681–682.

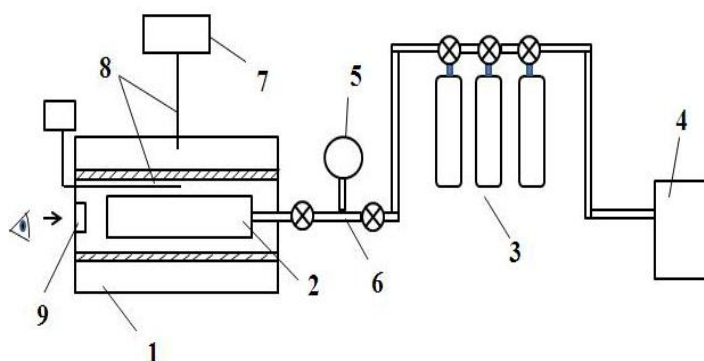


Рис.1. Схема экспериментальной установки: 1 - электрическая печь, 2 - кварцевый реактор, 3 – баллоны с газовой смесью, 4 – форвакуумный насос, 5 – датчик давления, 6 – перепускной объем, 7 – терморегулятор, 8 – термопары, 9 - кварцевое окно для наблюдения за хемилюминесценцией.

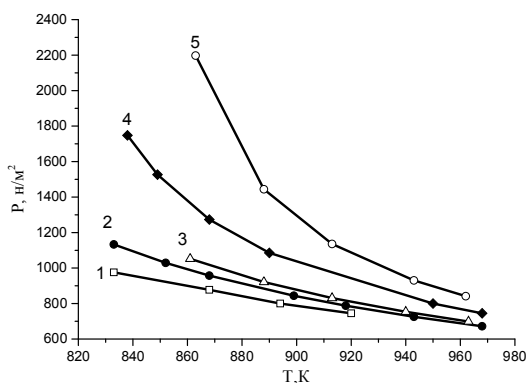
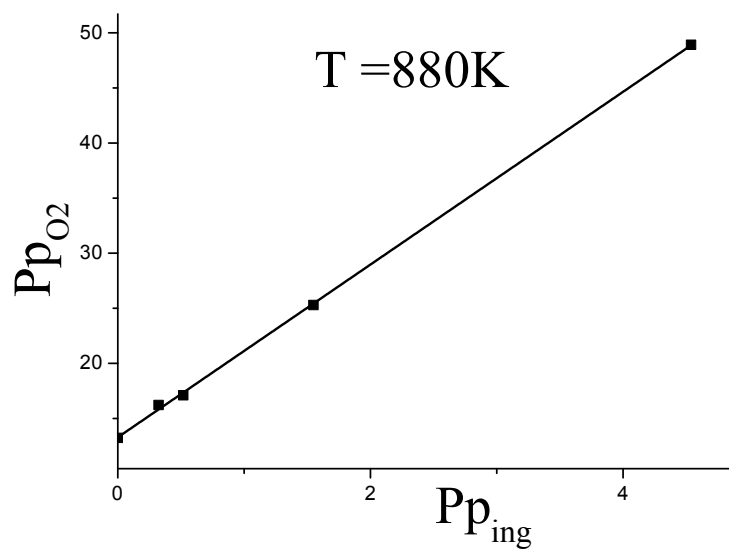
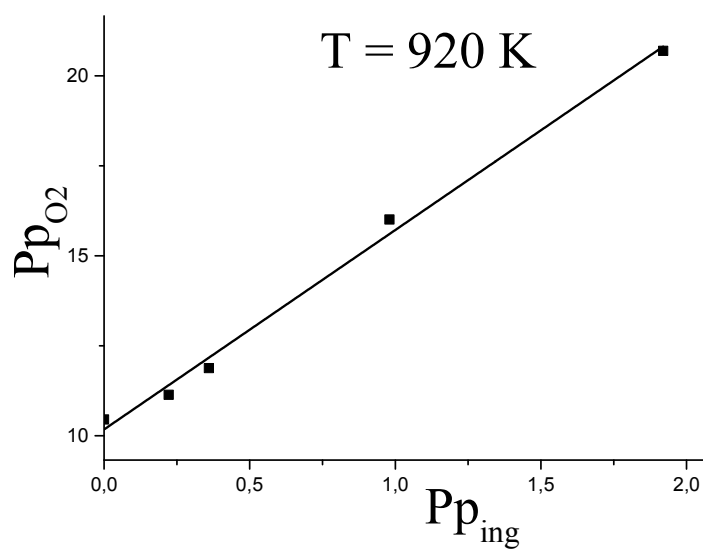


Рис. 2. Зависимость первых пределов самовоспламенения от температуры при различных добавках паров этанола (%% об.) 1 – 0%, 2 – 0.66%, 3 – 1%, 4 – 2%, 5 – 3%.

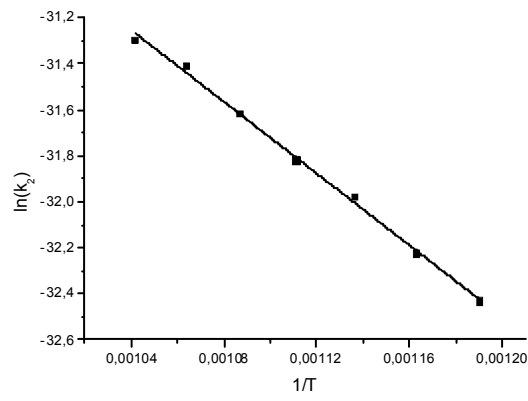


a)

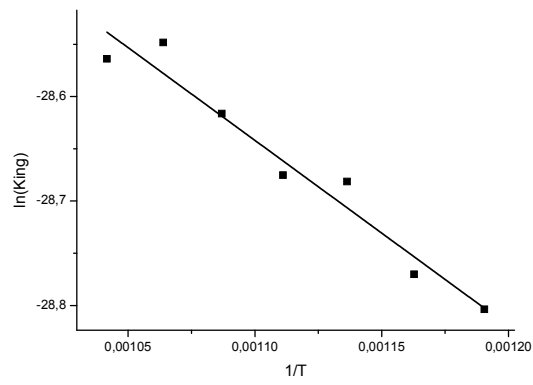


б)

Рис. 3. Зависимость PP_{O_2} от PP_{ing} при 880K(а) и 920K(б).



(a)



(б)

Рис. 4. Константы скорости реакций (II) (а) и (V) (б) в аррениусовских координатах.

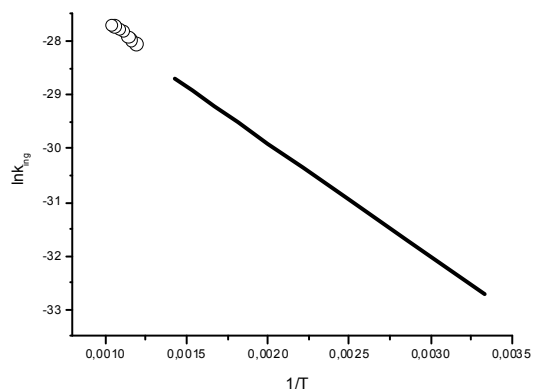


Рис. 5. Сравнение величин константы скорости реакции (V), определенных в настоящем исследовании (светлые круги), с литературными данными [7] (прямая).

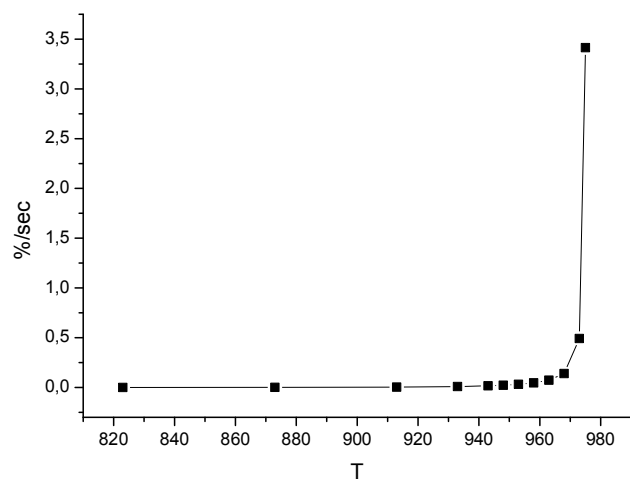


Рис. 6. Скорость расходования ингибитора (этанола) при приближении к первому пределу воспламенения (начальное давление смеси 7 мм. рт. ст., начальная концентрация этанола– 1%)