

УДК 541.124.7

ВЫРОЖДЕННЫЙ ВЗРЫВ ГРЕМУЧЕГО ГАЗА НА ТРЕТЬЕМ ПРЕДЕЛЕ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ, ИНИЦИИРУЕМЫЙ ПРОДУКТАМИ ГЕТЕРОГЕННОЙ РЕАКЦИИ НА МАЛОАКТИВНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ (КВАРЦЕ)

Е. Н. Александров¹, Е. А. Маркевич¹, Н. М. Кузнецов², С. Н. Козлов¹,
Д. С. Частухин¹

¹Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН, 119334 Москва

²Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, 119991 Москва, 28en1937@mail.ru

На третьем пределе воспламенения измерен разогрев стенки реактора в период индукции и при взрыве. Показано, что в период индукции выделяется тепло, приблизительно равное теплу, выделившемуся при взрыве. Установлено, что в период индукции и под пределом скорость реакции меняется почти в 10 раз при смене очередности последовательного ввода в реактор водорода и кислорода. Это означает, что в этих случаях реакция в основном протекает на стенке реактора. Измерено суммарное количество перекиси водорода и пероксидного радикала HO_2 ниже третьего предела воспламенения. Показано, что эти промежуточные продукты образуются в автокаталитической гетерогенной реакции. По совокупности данных, полученных в опытах и из литературы, установлено, что взрыв гремучего газа на третьем пределе — вырожденный. Взрыв происходит в результате накопления и распада в газе промежуточного продукта — перекиси водорода, которая образуется в основном на стенке реактора.

Ключевые слова: гремучий газ, третий предел воспламенения, вырожденный взрыв, гетерогенный катализ реакции образования перекиси.

ВВЕДЕНИЕ

Теория Н. Н. Семенова и С. Хиншельвуда [1–3] достаточна для количественного объяснения известных фактов горения и взрыва газов и для качественного объяснения взаимодействия газ — поверхность [1–11]. В [1, 2] Н. Н. Семенов ввел положение о двух типах взрыва, которые различаются начальной стадией самоускорения реакции за счет разветвления цепей (цепной взрыв) или за счет саморазогрева без участия разветвленных цепей (тепловой взрыв). Опыты Габера и Алиа [4], которые поджигали смесь водорода с кислородом на первом пределе воспламенения кварцевым стержнем, вдвигаемым в реактор, Н. Н. Семенов объяснил гетерогенной реакцией зарождения цепей и воспламенением на поверхности, контактирующей с газом [1]. В работах [3, 5–7] поджигание гремучего газа стенкой реактора не рассматривалось. В исследованиях [8–10] авторы на основе анализа работ [5, 11, 12] пришли к выводу об инициировании взрыва на третьем пределе

стенкой реактора, производящей перекись водорода.

В [2] введено понятие вырожденного взрыва, при котором взрывается не исходное вещество, а промежуточный продукт, например перекись. Мономолекулярный распад этого продукта на атомы и радикалы и его реакция с исходным веществом определяют характер вторичного («запаздывающего») воспламенения или взрыва. Перекись водорода вблизи третьего предела воспламенения гремучего газа была обнаружена в опытах Пиза [5]. В. Н. Кондратьев и М. С. Зискин экспериментально обнаружили перекись водорода вблизи первого предела воспламенения [6, с. 27; 7, с. 33]. В [7] В. Н. Кондратьев пишет: «Высокий процент перекиси водорода в продуктах реакции (в отдельных опытах Зискина объемный процент перекиси в ее смеси с парами воды достигал 90) и его крайняя чувствительность к температуре и состоянию стенок реакционного сосуда показывают, что перекись является главным первичным продуктом медленного окисления водорода; как это и предполагалось Пизом».

Анализ кинетики образования перекиси

водорода в опытах В. Н. Кондратьева и М. С. Зискина [6, с. 27], сделанный в [7], позволяет дополнить объяснение опытов Габера и Алиа [4], которое Н. Н. Семенов дал в [1]. По-видимому, в опытах [4] зарождение цепей происходило при распаде гидроперекиси, образовавшейся в гетерогенной реакции и вышедшей в газ с поверхности кварца.

При давлении, превышающем второй предел воспламенения, где цепная лавина не наблюдается, следует ожидать накопления в газе перекиси водорода. Данные о большом квантовом выходе фотораспада $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{OH}$ [2, т. 1, кн. 1, с. 357–360] указывают на то, что каждый акт зарождения цепей в газе при распаде перекиси гетерогенного происхождения сопровождается реакцией продолжения цепей с образованием многих молекул воды. Соответственно, при термическом распаде перекиси в цепной реакции в газе должно выделиться много тепла. Это создает условия для теплового взрыва смеси гремучего газа и перекиси водорода образовавшейся в основном на стенке реактора.

Принципиальным отличием настоящей работы от аналогичных предшествующих работ является попытка оценить вклад перекиси водорода гетерогенного происхождения в формирование взрыва гремучего газа на третьем пределе воспламенения.

Цель настоящей работы — изучение взрыва гремучего газа на третьем пределе воспламенения, инициированного распадом промежуточного продукта — перекиси водорода, образующейся в период индукции на стенке реактора и накапливающейся в газе.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ И ГАЗОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ, ФОРМИРУЮЩЕЕ УСЛОВИЯ ВЗРЫВА ГРЕМУЧЕГО ГАЗА НА ТРЕТЬЕМ ПРЕДЕЛЕ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ

О вырожденном характере воспламенения или взрыва, инициируемого распадом перекисей, накопившихся в период индукции в газе, Н. Н. Семенов писал: «С повышением давления быстрота нарастания скорости реакции и величина максимальной скорости увеличиваются и, наконец, достигаются условия, при которых эта максимальная скорость делается достаточной для теплового самовоспламенения...» [2, т. 2, с. 597].

В работе [10] по данным [12] определена верхняя граница предвзрывного разогрева гремучего газа на третьем пределе воспламене-

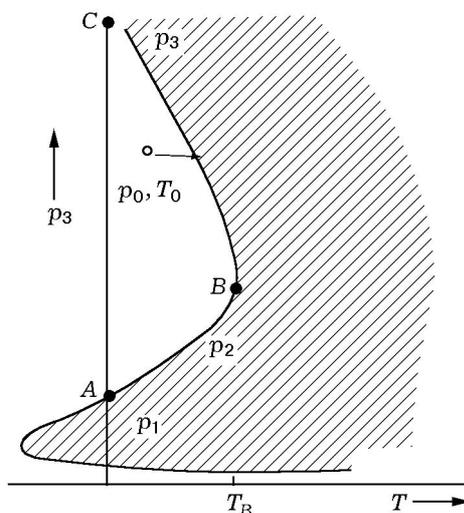


Рис. 1. Схема трех пределов воспламенения гремучего газа:

p_1, p_2, p_3 — первый, второй и третий пределы соответственно, p_0 — начальное давление, T_0 — начальная температура стенки и газа, B — точка перехода второго предела в третий [2]

ния. Саморазогрев, достаточный для увеличения давления на 2.5 Торр и входа в область воспламенения (рис. 1), в опытах [12] не превышал 3.7 К. Это значительно меньше предвзрывного разогрева гремучего газа, рассчитанного по формуле [2]

$$\Delta T = RT_0^2/E. \quad (1)$$

Здесь R — универсальная газовая постоянная, T_0 — начальная температура, E — энергия активации реакции, инициирующей взрыв. Подстановка в (1) значений $E = 39\,000$ кал/моль [13, 14], $T_0 = 900$ К дает $\Delta T \approx 40$ К.

Основная причина такого различия ΔT заключается в том, что при выводе формулы (1) не рассмотрен процесс образования и накопления промежуточного продукта. Этот процесс протекает в течение периода индукции (τ). В опытах на третьем пределе в среднем $\tau = 10 \div 15$ с. Взрыв — запаздывающий, потому что почти все тепло, выделившееся при образовании и частичном распаде перекиси, успевает уйти в стенку реактора, время прогрева которой обычно составляет $1 \div 2$ с. (Размеры и толщина стенки лабораторных реакторов таковы, что даже при полном сгорании гремучей смеси температура стенок может повыситься лишь на несколько градусов.)

Н. Н. Семенов полагал, что взрыв гремучего газа на третьем пределе воспламене-

ния, как правило, тепловой, а цепной возможен только в реакторе, промытом КСl. В 1951 г. он писал, что цепной третий предел «может возникать лишь как исключение, при очень специальных условиях проведения реакции и лишь для реакции, осуществляющейся при помощи очень редко встречающегося механизма» (см. [2, т. 2, с. 587]).

Условием существования цепного предела является равенство [1]:

$$W_p = W_r, \quad (2)$$

где W_p — скорость реакции разветвления цепей, W_r — скорость их гибели. Увеличение давления при фиксированной температуре двояко влияет на отношение W_r/W_p . Скорость гибели носителей цепи возрастает в тройных столкновениях быстрее, чем их размножение в бинарной реакции разветвления. За счет этого при переходе по изотерме 800 К от точки А к точке С (см. рис. 1) отношение W_r/W_p увеличивается в 5 раз. С ростом давления уменьшается скорость гибели носителей цепей на стенке, что приводит к уменьшению этого отношения. В результате возникает конкуренция процессов, в которой не исключена возможность цепного характера третьего предела [2, 12]. Ключевым в гипотезе [2, 12] является радикал HO_2 , роль которого в продолжении цепей должна расти при переходе к высокому давлению.

В теоретической работе [15] показано, что на третьем пределе при атмосферном давлении цепной взрыв в период индукции может начинаться в изотермических условиях. При температуре реактора $T_0 = 853$ К рассчитанный период индукции воспламенения составил $\tau = 0.0035$ с [15, рис. 2]. В работе [13, рис. 3] расчет цепного воспламенения на третьем пределе при $T_0 = 830$ К дал значение $\tau = 0.004$ с. В расчете [8] по критерию цепного воспламенения на третьем пределе при $T_0 = 800$ К получено $\tau = 0.005$ с.

Таким образом, расчеты, выполненные разными авторами и различными способами, выявили фундаментальную особенность цепного третьего предела воспламенения: при атмосферном давлении и соответствующих температурах период индукции вблизи цепного третьего предела должен иметь порядок 10^{-3} с. Однако, как отмечено выше, во всех известных опытах на третьем пределе воспламенения взрыв является запаздывающим и в среднем период индукции равен $\tau = 10 \div 15$ с [3, 5, 11,

12]. В отличие от 100%-й вероятности теплового воспламенения, при достаточно большом значении отношения объема реактора к его поверхности или, что эквивалентно, при достаточно большом давлении для реализации цепного третьего предела требуется редкое сочетание ряда кинетических параметров [2]. Такое сочетание до сих пор не обнаружено в опытах, и цепной третий предел существует пока только в расчетных модельных схемах.

Для проверки гипотезы о вырожденном характере взрыва гремучего газа на третьем пределе воспламенения нами были выполнены опыты в реакторах с разной поверхностью.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Методика изучения реакции окисления водорода, использованная в настоящей работе, не применялась ранее в опытах вблизи третьего предела воспламенения гремучего газа. Для измерения количества тепла, выделившегося в период индукции, и тепла, выделившегося при взрыве, применена новая чувствительная методика определения каталитической активности малоактивных катализаторов, взаимодействующих с газом. Поток тепла из кварцевого реактора рассчитывали по изменению температуры стенки, определяемой по схеме газового термометра. Схема установки показана на рис. 2. Такой реактор получил название реактора с «рубашкой». Реактор — это внутренний цилиндрический кварцевый сосуд, соединенный с вакуумной системой и с датчиком давления. «Рубашка» — это внешний кварцевый сосуд, охватывающий реактор. Перед опы-

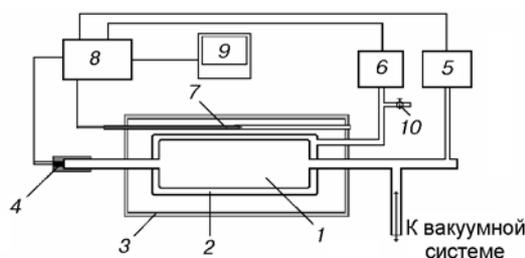


Рис. 2. Схема эксперимента:

1 — кварцевый реактор, 2 — «рубашка» реактора, 3 — печь, 4 — фотодиод, 5, 6 — датчики давления, 7 — термопара, 8 — блок регистрации сигнала, 9 — компьютер, 10 — вакуумный вентиль; внутренний диаметр реактора 36 мм, внешний — 40 мм, внешний диаметр «рубашки» 50 мм, толщина стенок 2 мм, длина реактора 150 мм

тами в «рубашку» напускали воздух при атмосферном давлении, затем ее выход переключали на чувствительный прибор, регистрирующий изменение давления во времени. На основе этих данных о давлении вычислялся тепловой поток через стенку реактора, нагреваемую теплом от гетерогенной реакции или от взрыва газа. Диаметр внутренней части реактора 36 мм, внешней стенки «рубашки» — 46 мм. Толщина кварцевых стенок 2 мм. Длина нагреваемой части реактора 150 мм. Эксперименты проводили при температурах $700 \div 950$ К.

В вакуумную систему не допускалось попадание паров масла. Между насосом и реактором располагались две криогенные ловушки. Все вентили и краны, используемые в установке, функционировали без вакуумной смазки. Давление регистрировали дифференциальными датчиками «Сапфир-22» чувствительностью 0.01 Торр для «рубашки» и 0.3 Торр для реактора. Температуру определяли хромель-алюмелевой термопарой, которая находилась в печи на расстоянии $2 \div 3$ мм от внешней поверхности реактора. Вспышку регистрировали фотодиодом. Перед каждой серией экспериментов реактор обрабатывали пламенем гремучего газа. Перед каждым экспериментом реактор откачивали до давления меньше 10^{-2} Торр. Кварцевая стенка в процессе реакции нагревалась и передавала тепло газу в «рубашке», что приводило к увеличению в ней давления. По температуре стенки реактора и давления газа в нем отслеживали динамику реакции в любой момент времени. Изучали вспышки (взрывы) гремучей смеси в реакторах с разными поверхностями. Процедура опытов [12] в основном была нами воспроизведена. Давление на третьем пределе p_3 мы, как и авторы [12], определяли путем последовательного увеличения давления в серии опытов. Давление p_3 находили как среднее начальных давлений газа в предпоследнем (p_-) и последнем (p_+) опытах серии, заканчивающейся вспышкой. При определении количества промежуточного вещества по поглощению света в ультрафиолетовой области спектра ($190 \div 200$ нм) применяли водородную лампу ДДС-30, монохроматор ВМ-25 и фотумножитель ФЭУ-71.

Рассмотрим типичные опыты, выполненные с целью изучения кинетики гетерогенной реакции, протекающей ниже и выше третьего предела воспламенения гремучего газа.

На рис. 3 представлены результаты опы-

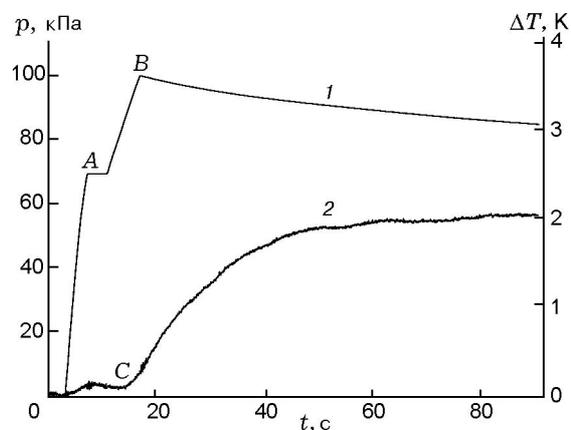


Рис. 3. Кинетика гетерогенной реакции окисления водорода под третьим пределом воспламенения:

1 — изменение давления в реакторе при последовательном вводе в реактор водорода, 2 — превышение средней температуры в «рубашке» над температурой печи

та, проведенного ниже третьего предела. Непосредственно после ввода водорода в реактор давление в «рубашке» незначительно увеличивалось за счет механической деформации (расширения) реактора давлением введенного в него газа. Сигнал от деформации, не превышавший, как правило, $2 \div 5$ % теплового сигнала, не учитывался.

Затем в реактор впускали кислород, парциальное давление которого доводили до половины парциального давления водорода. Из рис. 3 видно, что нагрев стенки начинается практически одновременно с началом впуска кислорода в реактор, содержащий водород. Количество кислорода, израсходованного в реакторе в период его напуска, т. е. в условиях богатой смеси, и связанное с этим нарушение стехиометрии в реакторе в момент взрыва определяли с погрешностью $5 \div 6$ %. Этот недостаток методики эксперимента, связанный с тем, что не учитывался расход кислорода в процессе его ввода в реактор, содержащий водород, относится и ко всем предыдущим работам на третьем пределе воспламенения гремучего газа.

Картина реакции над пределом дана на рис. 4. Видно, что нагрев стенки реактора, как и на рис. 3, начинается практически одновременно с моментом впуска кислорода в реактор, содержащий водород. Кинетические кривые отображают результаты воспламенения гремучего газа на третьем пределе при

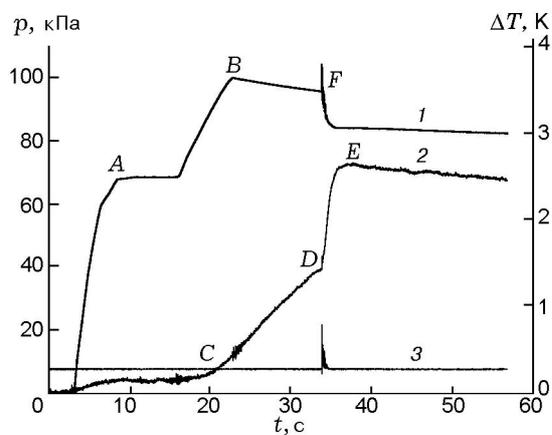


Рис. 4. Воспламенение гремучего газа над третьим пределом воспламенения:

1 — изменение давления в реакторе, 2 — превышение температуры стенки реактора над температурой печи, 3 — сигнал фотодиода, зарегистрировавшего вспышку гремучего газа с задержкой 12 с после завершения последовательного ввода в реактор водорода и кислорода

начальном давлении $p_+ \approx 1.0035p_3$. При раздельном впуске в реактор сначала водорода, а затем кислорода период индукции составил 12 с. В течение этого времени давление падало за счет реакции с уменьшением числа молей (см. рис. 4, кривая 1, отрезок BF') и происходил разогрев стенки реактора теплом, выделившимся в гетерогенной реакции [5, 16].

Количество промежуточного продукта в реакторе определяли, пропуская зондирующий свет с длиной волн $190 \div 200$ нм по оси реактора. Медленная реакция ниже предела, как правило, протекала в режиме автокатализа. При включении источника зондирующего света S-образная форма кривой падения давления газа сильно сглаживалась (рис. 5). Ультрафиолетовый свет поглощается радикалом HO_2 [17], «разваливая» его и, видимо, тормозя каналы образования перекиси водорода. Используя данные по коэффициентам экстинкции из [17], мы смогли оценить количество перекиси водорода и радикалов HO_2 в центре реактора (см. ниже).

Мы обнаружили, что скорость реакции, отслеживаемая по изменению давления и нагреву газа в «рубашке», меняется при изменении очередности ввода в реактор водорода и кислорода. Разная скорость реакции при разном вводе газов в реактор может дать ценную информацию о соотношении гетерогенной и га-

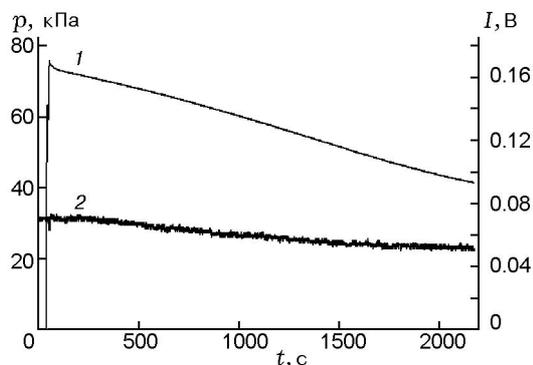


Рис. 5. Результаты изучения гетерогенной реакции спектрофотометрическим методом при $T = 903$ К:

1 — давление в реакторе, 2 — показания ФЭУ, регистрирующего поглощение света перекисью водорода на длине волны 190 нм

зофазной реакций. Для этого были проведены две серии экспериментов, в которых в разной последовательности в реактор вводили водород и кислород. В первой серии первым вводили кислород, вторым — водород, во второй серии — водород, затем кислород. В первой серии варьировали также соотношение водорода и кислорода. Эксперименты выполнены в кварцевом реакторе при температуре 803 К. Скорость реакции определяли по скорости падения давления в реакторе. Выяснилось, что скорость реакции уменьшается почти на порядок, если первым в реактор вводить не водород, а кислород. В табл. 1 показаны эти изменения.

В первой серии опытов первоначально в реактор вводили кислород до давления 150 Торр, а затем водород, количество которого варьировалось в экспериментах. Во второй серии кислород до давления 150 Торр вводили в реактор после впуска в него водорода. Эксперименты проводили при температуре 803 К. В табл. 1 приведены средние скорости реакции гремучего газа ниже третьего предела воспламенения при $p < p_3$ и $T = 803$ К в зависимости от очередности впуска в реактор водорода и кислорода. В каждом опыте осредняли скорость падения давления в течение минуты после завершения впуска газов в реактор.

В настоящей работе опыты выполнены в реакторах с разными стенками — SiO_2 и MgO . При переходе от стенки SiO_2 к покрытию MgO давление на третьем пределе p_3 увеличилось почти на 50 %. Рост p_3 сопровождался снижением скорости реакции ниже предела в среднем

Таблица 1

Скорость реакции гремучего газа при $p < p_3$ и $T = 803$ К в зависимости от очередности впуска газов (давление кислорода в каждом эксперименте 150 ± 5 Торр)

Давление водорода, Торр	Скорость реакции, Торр/с	
	первая серия	вторая серия
60	0.011	0.033
90	0.011	0.077
120	0.011	0.110
150	0.011	0.200
210	0.022	0.410
240	0.022	0.440
300	0.055	0.710
330	0.077	0.780
360	0.100	0.753
390	0.133	0.995

в несколько раз. Таким образом, был подтвержден вывод авторов [2, 10] о зависимости давления газа на третьем пределе от рода и состояния поверхности реактора.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

Изменение скорости гетерогенной реакции в зависимости от порядка ввода газов в реактор означает разную начальную каталитическую активность поверхности в этих двух случаях. В монографии [16] указано, что кислород для металлических центров катализа является ядом. Следует учитывать, что катализ на стенке реактора может реализоваться и на металлических примесях, имеющихся в кварце или в стекле. Авторы [6, 7] обнаружили, что скорость образования перекиси водорода в реакторе из молибденового стекла при $T = 827$ К на порядок больше, чем в реакторе из кварца. Эффект разной активации, возможно, связан с тем, что окисление металлических центров молекулами кислорода происходит значительно быстрее, чем восстановление их молекулами водорода.

Без учета влияния газа, находящегося в холодном объеме реактора, по кривой 1 на рис. 4 оценили, что в результате гетерогенной реакции и вспышки выгорание близко к пол-

Таблица 2

Зависимость времени распада перекиси водорода от температуры

Температура, К	Время распада перекиси, с
800	1.35
850	0.25
900	0.06

ному. Из кривой 2 видно, что тепло, выделившееся в период индукции (отрезок CD), мало отличается от тепла, выделившегося во время вспышки (взрыва) на участке DE .

По оценкам, полученным по результатам разных опытов, парциальное давление паров промежуточного продукта в центре реактора составило несколько торр. S-образную форму кривой, отражающую автокатализ процесса, в сглаженном виде удалось зафиксировать на кривой образования и расходования промежуточного продукта (см. рис. 5).

Время диффузии перекиси водорода от стенки к центру нашего реактора, оцененное по формуле Эйнштейна — Смолуховского, близко к 4 с.

Время распада перекиси в газе (τ_d), рассчитанное для тех же температур по данным [18] о константе скорости распада перекиси, в среднем на порядок меньше (см. табл. 2). Расчет проводили по формуле

$$\tau_d = 1/k_d C,$$

где k_d — константа распада перекиси [18], C — концентрация газа в реакторе (10^{19} молекул/см³). Из табл. 2 следует, что основная часть перекиси, которая образуется на стенке, в процессе диффузии к центру реактора распадается, нагревая газ в пристеночном слое. Поэтому концентрация перекиси водорода, измеренная в центре, на один-два порядка меньше таковой около стенок реактора.

Таким образом, по данным наших опытов и опытов [5–7, 11] можно считать установленным, что в реакторе на участке CD (см. рис. 4) образовались промежуточные продукты — смесь перекиси водорода и радикала HO_2 , и в момент F произошел взрыв, инициируемый распадом перекиси.

На рис. 6 приведены результаты эксперимента по изучению автокаталитической реакции ниже третьего предела в интервале темпе-

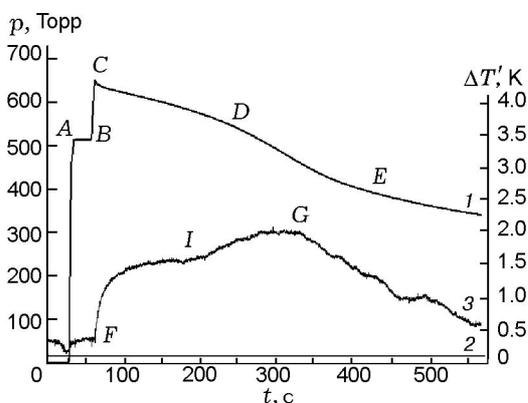


Рис. 6. Результаты эксперимента по изучению автокаталитической реакции ниже третьего предела:

1 — давление газа, реагирующего с уменьшением количества молей, 2 — сигнал фотодиода, регистрирующего интегральное свечение (вспышку), 3 — тепловыделение (разогрев стенки реактора); $\Delta T' = T_{\text{стенка}} - T_{\text{печь}}$

ратур (863 ÷ 963 K). Кривая давления 1 в реакторе имеет характерный S-образный вид. На участке DE, через 200 с после впуска кислорода (второго компонента), скорость реакции увеличилась примерно в два раза. На кривой тепловыделения 3 максимальный нагрев стенки соответствует максимуму скорости реакции.

Активация поверхности реактора пламенем (вспышкой) показана на рис. 7. В этом опыте после впуска водорода в реактор выпуска-

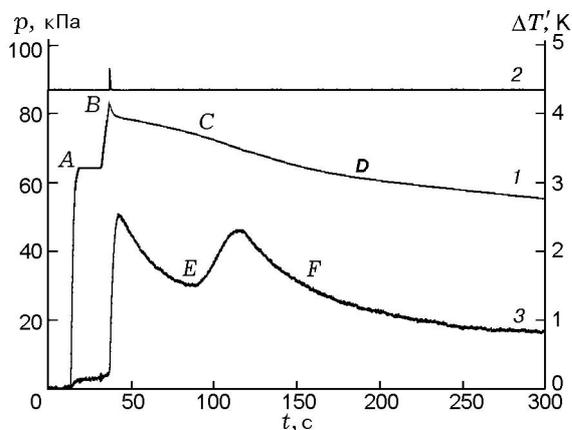


Рис. 7. Картина автокаталитической реакции, активированной вспышкой:

1 — давление газа, реагирующего с уменьшением количества молей, 2 — сигнал фотодиода, регистрирующего интегральное свечение (вспышку), 3 — тепловыделение (разогрев стенки реактора)

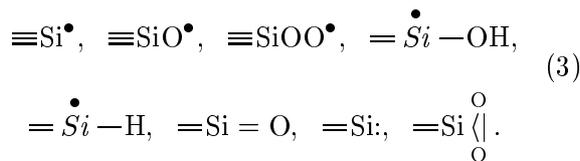
ли кислород до появления вспышки. Смесь не успела хорошо перемешаться. Во время вспышки прореагировала часть газа.

На кривой 3 наблюдается участок EF, на котором тепловыделение так же значительно, как и при вспышке. То есть вспышка, произошедшая при напуске кислорода в реактор, содержащий водород, заметно активировала поверхность. При этом следует отметить, что механизм наблюдаемой активации поверхности пока не выяснен.

Таким образом, по результатам работ [5–7] и полученным нами в настоящей работе гомогенно-гетерогенный характер взрыва на третьем пределе гремучего газа можно считать установленным. Взрыв на третьем пределе инициирован поверхностью реактора, производящей перекись водорода из гремучего газа. Возможный механизм гетерогенной реакции рассмотрен ниже.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВОДОРОДА И КИСЛОРОДА С ЦЕНТРАМИ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА НА КВАРЦЕВОЙ ПОВЕРХНОСТИ

В [19–24] в качестве центров гетерогенного катализа на кварцевой поверхности были изучены следующие структурные дефекты:



Силандиоксиановую группу, $=\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{Si}}}$ далее обозначаем как $=\text{Si}(\text{O})_2$ [24].

Рассмотрим взаимодействие этих центров с молекулами O_2 . Согласно работе [20] парамагнитные центры $\equiv \text{Si}^\bullet$ и $\equiv \text{SiO}^\bullet$ взаимодействуют с молекулами кислорода следующим образом:



Образующийся в реакции (4) пероксидный радикал $\equiv \text{SiOO}^\bullet$ термически нестабилен и при высоких температурах распадается в реакции

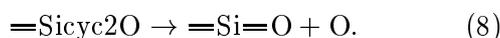


Таким образом, на поверхности кварцевого реактора в среде кислорода при температурах $800 \div 900$ К должно наблюдаться превращение парамагнитных центров $\equiv\text{Si}^\bullet$ и $\equiv\text{SiOO}^\bullet$ в радикалы $\equiv\text{SiO}^\bullet$.

В [19] показано, что при окислении кислородом силиленовых центров $=\text{Si}$: образуются силдиоксирановые группы $=\text{Si}(\text{O})_2$, обладающие термической устойчивостью до 600 К:

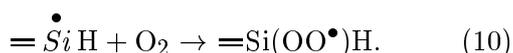
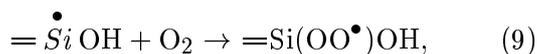


При $T > 600$ К они распадаются по реакции

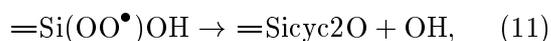


Реакции (7) и (8) показывают, что в кислороде активные центры $=\text{Si}$: и $=\text{Si}(\text{O})_2$ могут превращаться в силаноновые центры $=\text{Si}=\text{O}$.

В [20] отмечено, что при взаимодействии парамагнитных радикалов $\equiv\text{Si}^\bullet$ с молекулами O_2 по реакции (4) происходит образование пероксидных радикалов $\equiv\text{SiOO}^\bullet$. Мы считаем, что взаимодействие парамагнитных радикалов $=\dot{\text{S}}\text{iOH}$ и $=\dot{\text{S}}\text{iH}$ по аналогичным реакциям с O_2 может приводить к образованию следующих пероксидных радикалов:



В [21] указано, что образующиеся пероксидные радикалы термически неустойчивы и в области температур выше 420 К распадаются по реакциям

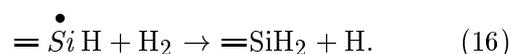
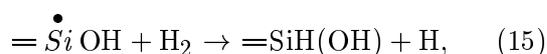


В результате реакций (4)–(12) при взаимодействии активных центров (3) с кислородом на поверхности реактора образуются активные группы только двух видов: $\equiv\text{SiO}^\bullet$ и $=\text{Si}=\text{O}$.

Рассмотрим возможные реакции активных центров (3) с водородом [22–24]. Взаимодействие парамагнитных центров $\equiv\text{Si}^\bullet$ и $\equiv\text{SiO}^\bullet$ с H_2 протекает по схемам

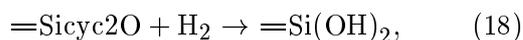


Поскольку в области высоких температур распад пероксидного радикала $\equiv\text{SiOO}^\bullet$ происходит по реакции (6) с образованием радикала $\equiv\text{SiO}^\bullet$, то в интервале температур $800 \div 900$ К в водороде должно наблюдаться исчезновение парамагнитных центров, имеющих трехкоординированные атомы кремния $\equiv\text{Si}^\bullet$, $\equiv\text{SiO}^\bullet$, $\equiv\text{SiOO}^\bullet$, и образование моногидросилановых $\equiv\text{SiH}$ и силанольных $\equiv\text{SiOH}$ групп. Мы считаем, что аналогично могут протекать реакции гидрирования радикалов $=\dot{\text{S}}\text{iOH}$ и $=\dot{\text{S}}\text{iH}$:



Взаимодействие атомов водорода, образующихся в реакциях (13)–(16), с O_2 в газе и на поверхности приводит к образованию радикала HO_2 , с участием которого в последующих реакциях образуется перекись водорода.

В среде водорода диамагнитные центры $=\text{Si}=\text{O}$, $=\text{Si}$: и $\text{Si}(\text{O})_2$ вступают в реакции гидрирования с образованием гидросилановых и силанольных групп [19, 23, 24]:



Таким образом, при взаимодействии дефектов решетки с водородом, из стабилизированных на поверхности кварцевого реактора, в рассматриваемом интервале температур и давлений можно выделить пять действующих центров катализа — гидросилановые и силанольные группы: $=\text{SiH}_2$, $\equiv\text{SiH}$, $=\text{SiH}(\text{OH})$, $\equiv\text{SiOH}$ и $=\text{Si}(\text{OH})_2$.

При вводе в реактор кислорода на поверхности активируются и действуют только два центра катализа ($\equiv\text{SiO}$ и $=\text{Si}=\text{O}$), которые при вводе в реактор водорода по реакциям (14) и (19) превращаются в $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ и $=\text{SiH}(\text{OH})$.

В первом приближении зависимость скорости реакции от порядка раздельного ввода в реактор водорода и кислорода можно объяснить конкуренцией процессов активации разных групп центров катализа (см. табл. 1). Замедление реакции при появлении в реакторе кислорода частично можно отнести к отравлению (окислению) металлических центров катализа в стекле и в кварце [16].

В реакторе с чистой поверхностью SiO₂ и с покрытой оксидом магния измерили энергию активации медленной реакции в области левее мыса полуострова воспламенения. Приготовленную стехиометрическую смесь водорода и кислорода впускали в горячий реактор и определяли скорость реакции по падению давления при различных температурах. Энергия активация для реакции над чистой кварцевой поверхностью составила 166.2 кДж/моль, а над поверхностью MgO — 85.3 кДж/моль. Следует отметить, что в области $T = 860 \div 920$ К при переходе от кварцевой поверхности к поверхности MgO наблюдали уменьшение скорости гетерогенной реакции в 2–3 раза и повышение давления газа на третьем пределе в 1.5 раза. Этот факт еще раз подтверждает, что положение предела определяют процессы, протекающие на стенке реактора, в которых образуется перекись.

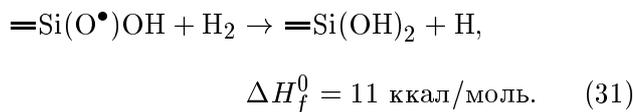
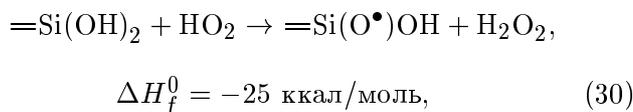
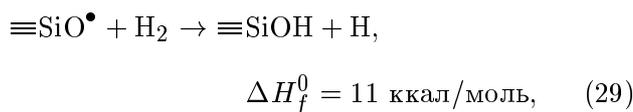
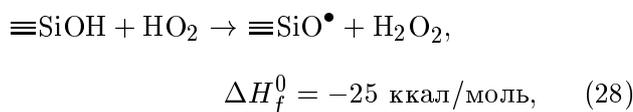
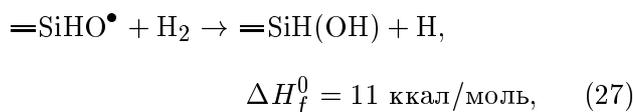
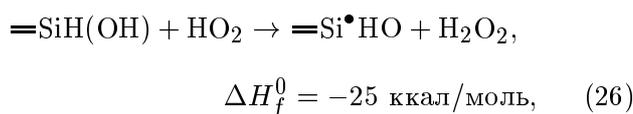
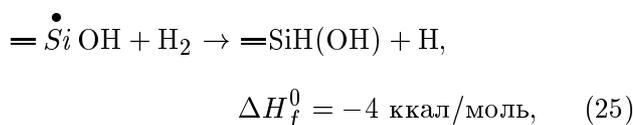
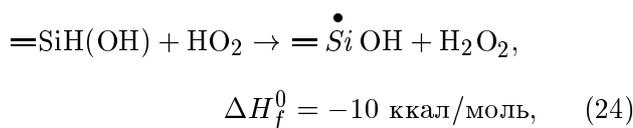
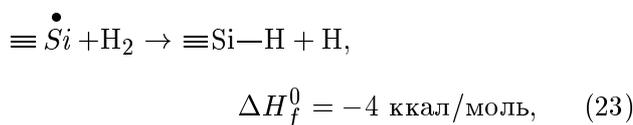
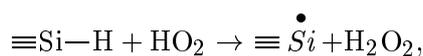
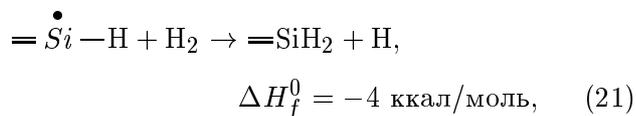
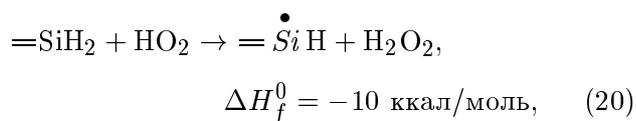
СХЕМА ЦЕПНОЙ АВТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ ГЕТЕРОГЕННОЙ РЕАКЦИИ

Рассмотрим возможный механизм гетерогенного образования перекиси водорода. Напомним:

1) перекись водорода в районе третьего предела была зарегистрирована не только в наших опытах (см. [5, 11]);

2) активные центры гетерогенного катализа, необходимые для формирования механизма гетерогенной реакции, были надежно идентифицированы и изучены ранее в [19–24]. Некоторые из этих центров являются действующими на кварцевой поверхности при температурах наших опытов (800 ÷ 900 К).

При высоких давлениях в газе и на поверхности происходит образование радикалов HO₂, которые можно считать «сырьем» для производства перекиси водорода на стенке. Механизм образования перекиси на стенке можно представить следующими реакциями:



Прочность связи Si—H для кварца неизвестна. Поскольку для протекания реакции



необходима достаточно большая прочность образующейся связи Si—H, для оценки значений энтальпий указанных реакций для группы соединений $\equiv\text{SiH}_2$, $\equiv\text{SiH}$, $\equiv\text{SiH}(\text{OH})$ мы предположили, что энергия связи силана и водорода равна 100 ккал/моль.

В предположении, что связь O—H в соединениях $=\text{SiH}(\text{OH})$, $\equiv\text{SiOH}$ и $=\text{Si}(\text{OH})_2$ близка по величине к связи O—H в молекуле воды, мы оценили энтальпию соответствующих реакций.

Из предложенной схемы следует, что накопление в реакторе перекиси водорода, выходящей в газ с поверхности, должно происходить в процессе взаимодействия смеси газов H_2 и O_2 с центрами катализа, которые периодически восстанавливаются. Образование перекиси на стенке по аналогии с цепными реакциями в газе можно считать цепным процессом, в котором имеется цикл превращения и восстановления активных центров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе измерена концентрация перекиси водорода в процессе реакции и подтвержден вывод предыдущих работ о том, что перекись водорода образуется в гетерогенной реакции. Ее количество в продуктах может достигать до 90 % [6, 7]. Наблюдаемое ускорение (автокатализ) реакции мы объясняем разогревом пристеночного слоя газа за счет образования на стенке перекиси водорода, и последующего ее распада в газе. Перекись, таким образом, является промежуточным продуктом. Наличие водяных паров в реакторе согласно работам [1, 3] и нашим опытам замедляет реакцию окисления водорода в области между вторым и третьим пределами. Самоторможение реакции после достижения максимальной ее скорости, видимо, следует связывать в основном с образованием воды и расходом исходных компонентов [3, 7].

В опытах по измерению давления и разогрева поверхности реактора на третьем пределе и вблизи него обнаружено изменение почти на порядок скорости реакции при изменении очередности ввода водорода и кислорода в горячий реактор. Этот эффект объяснен гомогенно-гетерогенным характером процесса, начальная стадия которого протекает в основном на стенке реактора. Тем самым уточнены выводы Пиза [5], Хиншельвуда [3] и Кондратьева [6, 7] о гомогенно-гетерогенной природе реакции, протекающей ниже первого и третьего пределов воспламенения.

Из наших опытов следует новый важный вывод: в период индукции выше третьего предела воспламенения реакция протекает не

только в газе, как полагали ранее, но в основном на поверхности реактора. На пределе воспламенения реакция образования перекиси водорода на стенке формирует условия взрыва в газе.

На основе эксперимента, описанного в работах [3, 5–7], и опытов [19–24], в которых изучалось функционирование разных центров катализа на поверхности кварца, в настоящей работе предложен механизм гомогенно-гетерогенного процесса, предшествующего взрыву на третьем пределе воспламенения гремучего газа. Теоретические работы [25, 26] хорошо дополняют эксперименты [19–24]. Объяснение эксперимента [27, 28] также основано на работах [19–24].

Как показано выше, на третьем пределе воспламенения в период индукции выделяется тепло, приблизительно равное теплу, выделившемуся при взрыве. Это соотношение не сильно отличается от соотношения порций энергии, выделившейся при образовании из гремучего газа перекиси водорода и отдельно при ее распаде.

В предельном случае при соответствующем соотношении гетерогенной и гомогенной частей процесса не исключена вероятность взрыва не гремучего газа, как полагали ранее [1–3, 12, 13, 15], а перекиси водорода, в основном гетерогенного происхождения.

Гремучий газ в зоне отрицательного фактора разветвления цепей на третьем пределе воспламенения является «сырьем» для гетерогенной реакции, производящей радикалы HO_2 , которые затем превращаются в перекись водорода. Распад перекиси, образовавшейся на стенке, должен играть роль реакции зарождения цепей в гремучем газе, которая сопровождается разогревом.

По классификации Н. Н. Семенова взрыв с участием промежуточного продукта, ускоримый саморазогревом, является: а) вырожденным; б) тепловым.

Теоретическое положение о цепных гетерогенных реакциях («поверхностных цепях») Н. Н. Семенов изложил более полувека назад [3, гл. 6]. Предложенный здесь механизм гетерогенной части гомогенно-гетерогенного процесса на третьем пределе, как развитие идей Н. Семенова и С. Хиншельвуда, может быть использован на практике для объяснения детонации в двигателях, возникающей вследствие образования на стенках камеры сгорания взрыв-

чатого вещества — перекиси водорода.

Основные выводы проведенного исследования сводятся к следующему.

1. По совокупности полученных и известных из литературы данных взрыв на третьем пределе воспламенения может быть идентифицирован как вырожденный (см. [2]); он инициируется промежуточным продуктом — перекисью водорода, которая образуется в период индукции в основном на стенке реактора.

2. По результатам опытов, выполненных в работе между вторым и третьим пределами воспламенения гремучего газа, предложен механизм автокаталитического гетерогенно-гомогенного процесса, который включает образование на стенке реактора перекиси водорода в качестве промежуточного продукта и ее распад в газе с образованием конечного продукта — воды.

3. Образование перекиси водорода на стенке на начальной стадии приводит к ускорению реакции окисления водорода, а на заключительной стадии реакция тормозится конечным продуктом — водой.

4. По аналогии с цепными реакциями в газе образование перекиси водорода на поверхности можно считать цепной реакцией без разветвлений, в которой многократно повторяется цикл превращения и восстановления активных центров.

Авторы выражают благодарность В. А. Радцигу за весьма продуктивное обсуждение результатов настоящей работы.

ЛИТЕРАТУРА

- Семенов Н. Н. Цепные реакции. — М.: Госхимтехиздат, 1934.
- Семенов Н. Н. Избранные труды. Т. 1–4. — М.: Наука, 2005.
- Hinshelwood C. N., Williamson T. W. The Reaction between hydrogen and oxygen. — Oxford, 1934.
- Alyea H. N., Haber F. Ignition of hydrogen — oxygen mixture by quartz rod // J. Phys. Chem. — 1930. — V. 10. — P. 193.
- Pease R. Oxyhydrogen combustion and explosion // J. Amer. Chem. Soc. — 1930. — V. 52. — P. 5106.
- Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е. Кинетика и механизм газофазных реакций. — М.: Наука, 1974.
- Кондратьев В. Спектроскопическое изучение химических газовых реакций. — М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1944.
- Александров Е. Н., Кузнецов Н. М., Козлов С. Н. Иницирование цепного и теплового взрывов поверхностью реактора. Критерий участия разветвленных цепей в тепловом взрыве // Физика горения и взрыва. — 2007. — Т. 43, № 5. — С. 44–51.
- Александров Е. Н., Кузнецов Н. М., Козлов С. Н. О возможности теплового взрыва, инициированного гетерогенной реакцией H_2 с O_2 // Физика горения и взрыва. — 2008. — Т. 44, № 6. — С. 135–140.
- Александров Е. Н., Кузнецов Н. М., Козлов С. Н. Тепловой взрыв гремучего газа, инициированный стенкой кварцевого реактора // Физика горения и взрыва. — 2010. — Т. 46, № 5. — С. 48–56.
- Bamford C. H. Gas Phase Combustion. — Elsevier, 1977. — P. 21. — (Compr. Chem. Kinetics, V. 17).
- Полтораки В. А., Воеводский В. В. Экспериментальное изучение реакции окисления водорода и третьего предела воспламенения // Журн. физ. химии. — 1950. — Т. 24, № 2. — С. 299.
- Азатян В. В. Особенности неизотермических разветвленно-цепных реакций и новые аспекты теории // Кинетика и катализ. — 1999. — Т. 40, № 6. — С. 818–834.
- Кондратьев В. Н. Константы скорости газофазных реакций. — М.: Наука, 1970.
- Иванова А. Н., Андрианова З. С., Азатян В. В. Применение общего подхода к получению пределов воспламенения в реакции окисления водорода // Хим. физика. — 1998. — Т. 17, № 8. — С. 91–100.
- Крылов О. В. Гетерогенный катализ. — М.: Академкнига, 2004. — С. 18.
- Окабе Х. Фотохимия малых молекул. — М.: Мир, 1981.
- Vaulch D. L. Evaluated kinetic data for combustion modeling // J. Phys. Chem. — 2005. — P. 1395.
- Бобышев А. А., Радциг В. А. Образование и физико-химические свойства силанооксирановых группировок на поверхности диоксида кремния // Хим. физика. — 1988. — Т. 7, № 7. — С. 950–961.
- Радциг В. А. Парамагнитные центры на поверхности раскола кварца // Кинетика и катализ. — 1979. — Т. 20, вып. 2. — С. 456–464.
- Радциг В. А., Берестецкая И. В., Гуляева Л. С., Маркевич Е. А., Перменова Е. П. Реакционная способность кремнийцентрированных пероксидных радикалов // Современная химическая физика: XVII симпозиум, Туапсе, 2005.
- Радциг В. А., Баскир Э. Г., Королев В. А. Исследование структуры силановых группировок, стабилизированных на поверхности SiO_2 , методом ИК-спектроскопии // Кинетика и катализ. — 1995. — Т. 36, № 1. — С. 154–159.

23. Радциг В. А., Сенченя И. Н. Гидрирование силаноновых группировок ($\equiv\text{Si}-\text{O}$) $\text{Si}=\text{O}$. Экспериментальное и квантово-химическое исследование // Изв. АН. Сер. хим. — 1996. — № 8. — С. 1951–1958.
24. Радциг В. А., Баскир Э. Г., Королев В. А. Геминальные силанольные группировки на поверхности кремнезема // Кинетика и катализ. — 1995. — Т. 36, № 4. — С. 618–625.
25. Качуровская Н. А., Щеголева Л. Н., Плехутин Б. Н. Структура и стабильность радикала SiH_3O_2 // Журн. структур. химии. — 1994. — Т. 35, № 1. — С. 35–40.
26. Kachurovskaya N. A. Ab initio calculations of chain branching upon silane oxidation with oxygen // Reakt. Kinet. Catal. Lett. — 1995. — V. 55, N 2. — P. 303–312.
27. Маркевич Е. А., Александров Е. Н., Кузнецов Н. М., Козлов С. Н. Гетерофазное горение силана вблизи первого предела воспламенения // Физика горения и взрыва. — 2010. — Т. 46, № 2. — С. 50–58.
28. Александров Е. Н., Кузнецов Н. М., Козлов С. Н., Частухин Д. С. Вырожденный взрыв гремучего газа на третьем пределе, инициируемый продуктами гетерогенной реакции на слабом катализаторе // Докл. АН. — 2011. — Т. 440, № 2. — С. 1–4.

*Поступила в редакцию 22/VII 2011 г.,
в окончательном варианте — 5/V 2012 г.*