

ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ
ВОЗБУЖДЕННЫХ РАДИКАЛОВ
В НЕВОЗМУЩЕННОМ АЦЕТИЛЕНО-ВОЗДУШНОМ ПЛАМЕНИ
И ПЛАМЕНИ, УСИЛЕННОМ ВЫСОКОЧАСТОТНЫМ РАЗРЯДОМ

Н. А. Нестерко, И. Л. Цикора

(Днепропетровск)

Для зоны реакции углеводородного пламени характерным является излучение молекулярных спектров, принадлежащих радикалам C_2 , CN и OH . Эти радикалы часто пытаются связать с теми механизмами реакций, которые ведут к образованию ионов в пламенах. Знание энергии активации образования возбужденных радикалов необходимо для установления механизмов реакций, которые ведут к образованию и возбуждению этих радикалов, а также для установления существующих связей между процессами хемилюминесценции и хемионизации в реакционной зоне углеводородного пламени.

Определение энергии активации образования возбужденных радикалов C_2 , CN и OH производилось в предварительно смешанном ацетилено-воздушном пламени, горящем при атмосферном давлении, и в таком же пламени, усиленном высокочастотным разрядом от лампового генератора, собранного по двухтактной схеме на лампах ГЭУ-150 мощностью 300 вт и частотой колебаний $2,85 \cdot 10^7$ гц. Пламя помещалось между металлическими электродами, с помощью которых подводился разряд. Высокочастотный разряд проходил через наиболее электропроводную часть пламени — зону реакции. Наложение высокочастотного разряда на реакционную зону вызывает некоторые изменения в спектре испускания пламени. В частности, появляются полосы CN , усиливаются полосы OH , а усиление интенсивности полос C_2 и CN наблюдается только для смесей, богатых горючим. Испускание полос C_2 , CN , OH и CN регистрировалось фотографическим методом с помощью спектрографа ИСП-28. Интенсивность испускания полос (кроме полосы OH) приводилась в соответствие абсолютной интенсивности испускания стандартного источника света — лампы с вольфрамовой полоской с известным распределением энергии испускания в спектре. Изменение температуры пламени достигалось за счет изменения в небольших пределах состава горючей смеси. Температура пламени измерялась методом обращения линии Na в области ее максимального значения, расположенной непосредственно над зоной реакции пламени.

Расчет энергии активации производился с использованием формулы

$$\lg I_{абс} = K - \frac{0,4343 E}{RT}, \quad (1)$$

где E — энергия активации процесса образования возбужденного радикала; R — универсальная газовая постоянная; T — температура пламени; K — постоянная, $I_{абс}$ — абсолютная интенсивность испускания. Эта

формула аналогична соотношению, с помощью которого в работе [1] производилось определение энергии активации образования возбужденных радикалов для других пламен.

В табл. 1 приведены абсолютные интенсивности излучения кантов полос C_2 , CN и CN , относительная интенсивность полосы OH и температура

Таблица 1
Интенсивность испускания кантов полос C_2 , CN , OH , CN и температура пламени в зависимости от состава ацетилено-воздушной смеси

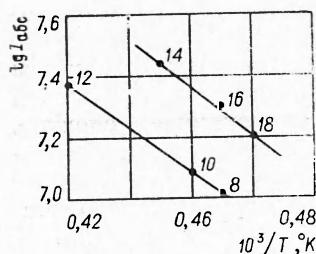
| Пламя C_2H_2 , % | $I_{абс}^{C_2} \cdot 10^7$ эрг/сек | | $I_{абс}^{CN} \cdot 10^7$ эрг/сек | | $I_{абс}^{CN} \cdot 10^6$ эрг/сек | $I_{отн.}^{OH}$ | | Температура, °K |
|--------------------|------------------------------------|------------|-----------------------------------|------------|-----------------------------------|-----------------|------------|-----------------|
| | без разряда | с разрядом | без разряда | с разрядом | с разрядом | без разряда | с разрядом | |
| 8 | 1,04 | 1,04 | 0,45 | 0,48 | 0,52 | 0,2 | 0,50 | 2050 |
| 10 | 1,22 | 1,24 | 0,95 | 0,96 | 0,74 | 0,25 | 0,58 | 2190 |
| 12 | 2,42 | 2,59 | 1,02 | 1,05 | 0,87 | 0,23 | 0,52 | 2370 |
| 14 | 2,77 | 3,04 | 0,72 | 0,82 | 0,93 | 0,15 | 0,44 | 2240 |
| 16 | 1,93 | 2,63 | 0,51 | 0,68 | 0,94 | 0,10 | 0,32 | 2130 |
| 18 | 1,60 | 2,43 | 0,31 | 0,61 | 1,02 | 0,05 | 0,24 | 2090 |
| 20 | — | — | — | — | — | 0,04 | 0,23 | 2010 |

тура в зависимости от состава ацетилено-воздушного пламени. Графическая зависимость $\lg I_{абс}$ от $1/T$ дает прямую линию, по тангенсу угла наклона которой определится

$$E = -2,3 R \operatorname{tg} \alpha. \quad (2)$$

Типичная зависимость $\lg I_{абс}$ от $1/T$ представлена на рисунке. В табл. 2 приведены результаты измерения эффективной энергии активации образования возбужденных радикалов C_2 , CN , OH и CN в пламени с разрядом и без разряда. Определение E для радикала OH производилось с использованием относительной интенсивности излучения канта соответствующей ему молекулярной полосы. Ошибка измерения E составляет величину порядка 6%.

Представляет интерес сравнить наши результаты с данными работ,



Графики зависимости $\lg I_{абс}$ от $1/T$ для радикала C_2 5165 Å в интервале изменения C_2H_2 от 8 до 12% и от 14 до 18% в невозмущенном ацетилено-воздушном пламени.

в которых определялась E для радикалов в других пламенах. Ваерман и др. [2] в ацетилено-кислородном пламени при эквивалентном отношении $\gamma = 0,286$ получили следующие значения энергии активации образования возбужденных радикалов: для C_2 5165 Å — 33,6 ккал/моль и для CN 4315 Å — 35,7 ккал/моль. В таком же пламени при $\gamma = 1$ Ван Тиггелен с сотр. [1] получили E , равное для C_2 5165 Å — 30 ккал/моль, CN 4315 Å — 31 ккал/моль, OH 3064 Å — 22 ккал/моль. В ацетилено-воздушном пламени низкого давления ($p = 20$ мм рт. ст) при $\gamma = 1$ в работе [3] были получены E : для C_2 5165 Å — 35,6 ккал/моль, CN 4315 Å — 41,5 ккал/моль и OH 3064 Å —

18,6 ккал/моль. Перечисленные значения энергии активации близки к нашим значениям.

Из табл. 2 видно, что возмущение пламени высокочастотным разрядом практически не вызывает изменения энергии активации образования возбужденных радикалов C_2 и OH и несколько уменьшает ее значение для радикала CH . Эти опытные данные могут быть объяснены следующим образом.

Таблица 2
Энергия активации образования возбужденных радикалов, E , ккал/моль

| Радикал \ Пламя | C_2 5165 Å | CH 4315 Å | OH 3064 Å | CN 4216 Å |
|-----------------|--------------|-------------|-------------|-------------|
| Без разряда | 34,75 | 37,6 | 19,0 | — |
| С разрядом | 36,8 | 31,8 | 19,8 | 23,5 |

В зоне реакции углеводородного пламени выше стехиометрического состава, где происходит неполное сгорание ацетилена, присутствуют как целые молекулы ацетилена, так и их осколки C_2H , которые под действием высокочастотного разряда могут распадаться с образованием радикалов C_2 [4]. Поскольку последние принимают непосредственное участие в образовании возбужденных радикалов CH в ходе реакции [5, 6]:



то ясно, что частичное образование радикалов C_2 под действием высокочастотного разряда будет вызывать уменьшение энергии активации образования возбужденных радикалов CH .

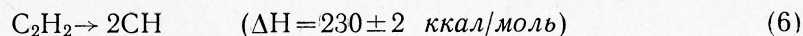
Наиболее приемлемой реакцией, в ходе которой возникают возбужденные радикалы C_2 , является [7]



В этой реакции скорость образования C_2^* определяется только скоростью образования невозбужденных радикалов CH , т. е.

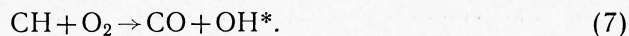
$$E_{CH} = \frac{E_{C_2^*}}{2}. \quad (5)$$

Распад молекул ацетилена под воздействием электронных ударов (высокочастотного разряда) с образованием радикалов CH по схеме



является маловероятным процессом [8]. Поскольку наложение высокочастотного разряда на пламя не вызывает дополнительного образования радикалов CH , то $E_{C_2^*}$ должно иметь одно и то же значение в пламени с разрядом и без разряда, что и соответствует результатам наших опытов.

В углеводородных пламенах возбужденный радикал OH образуется в ходе реакции радикалов CH с молекулами кислорода [5]:



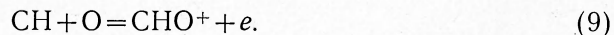
В этой реакции скорость образования OH^* определяется скоростью образования радикала CH , поэтому

$$E_{\text{CH}} = E_{\text{OH}^*}. \quad (8)$$

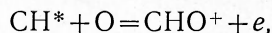
Поскольку, как отмечалось выше, дополнительный подвод энергии в виде высокочастотного разряда не вызывает дополнительного образования радикалов CH в зоне реакции пламени, энергия активации образования возбужденного радикала OH , как и радикала C_2^* , будет иметь одно и то же значение как в возмущенном разрядом, так и в невозмущенном пламени.

Из соотношений (5) и (8) вытекает, что $E_{\text{C}_2^*} \approx 2E_{\text{OH}^*}$. Наши данные для энергии активации образования возбужденных радикалов C_2 и OH в основном удовлетворяют этому соотношению.

Представляет интерес сопоставить энергии активации образования возбужденных радикалов с энергией активации $E_{\text{и}}$ процесса ионообразования в зоне реакции пламени. По нашим измерениям [9], для зоны реакции ацетилено-воздушного пламени $E_{\text{и}} = 35$ ккал/моль и для зоны реакции ацетилено-кислородного пламени $E_{\text{и}} = 38$ ккал/моль. Процесс образования ионов в пламенах часто связывают с невозбужденным радикалом CH [10]:



Из табл. 2 видно, что $E_{\text{C}_2^*} \approx E_{\text{CH}^*}$. Но так как имеет место соотношение (5), то $E_{\text{CH}^*} \approx 2E_{\text{CH}}$. Принимая во внимание значение $E_{\text{CH}^*} \approx 38$ ккал/моль, получаем оценочное значение для $E_{\text{CH}} \approx 19$ ккал/моль. Величина E_{CH} примерно в два раза меньше энергии активации процесса ионообразования в зоне реакции пламени. По этой причине, по-видимому, нельзя считать реакцию (9) с участием невозбужденного радикала CH основным источником первичного ионообразования в пламенах, хотя энергетически она является вполне приемлемой реакцией. Примерное же равенство значений энергии активации образования возбужденного радикала CH и энергии активации процесса ионообразования служит указанием на то, что возбужденные радикалы CH принимают участие в реакции



которая является основным источником первичного образования ионов в зоне реакции углеводородного пламени.

Поступила в редакцию
26/XII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Van Tiggelen, A. Feugier. Rev. Inst. Franc. du Pétrole, 1965, 20, 7—8, 1135.
2. J. Vaerman, G. Nenguin and A. Van Tiggelen. Bull. Soc. Chim. Belg., 1956, 65, 435.
3. Л. Н. Глушко, А. Г. Соколюк, В. И. Твердохлебов. Матер. 7-й межвуз. конф. по вопросам испарения, горения и газовой динамики дисперсных систем. Одесса, 43, 1967.
4. В. С. Россихин. Науч. зап. Днепропетр. ун-та, 1957, 72, 8, 33.
5. А. Гейдон. Спектроскопия пламен. ИЛ, 1959.
6. В. С. Россихин, И. Л. Цикора. ЖФХ, 1955, 29, 1080.
7. R. E. Ferguson. J. Chem. Phys., 1955, 23, 2085.
8. Е. Н. Борксов, Е. Н. Еремин. Сб. «Химические реакции органических продуктов в электрических разрядах». М., «Наука», 1966.
9. Н. А. Нестерко, В. С. Россихин. ФГВ, 1968, 4, 1.
10. H. F. Calcofe. 8-th Symposium on Combustion. Baltimore, 1962, 184.