

при этом отчетливо наблюдается обильное сажеобразование. В этом случае в результате действия катализатора происходит выделение сажи, которая в дальнейшем препятствует его агломерации. Высокая активность катализаторов при горении порохов, содержащих различные органические вещества (типа дополнительных пластификаторов, например, триацетин [3], динитротолуол [9]), также может иметь место и без механически введенной сажи. Однако во всех случаях, когда добавка органического вещества значительно усиливает действие катализатора, на поверхности горения наблюдается образование мощного углеродного каркаса.

В катализе горения различных пороховых композиций и ВВ механизм действия сажи может быть несколько более сложным, в частности, включающим и ее каталитическое влияние. Например, известно, что сажа — катализатор газовых реакций с участием закиси азота [10], которая, в свою очередь, образуется при распаде нитроэфиров в присутствии соединений свинца [11].

Наблюдения погашенной поверхности пороха с PbO и сажей позволило установить, что образующийся сажистый каркас предотвращает агломерацию частиц свинецсодержащего катализатора и удерживает эти частицы вблизи от поверхности. В отсутствие сажистых каркасов происходит агломерация частиц катализатора и, следовательно, резкое уменьшение его активной поверхности.

Московский
химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
9/II 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. R. F. Prekel. U. S. Pat., № 3033717, № 3033718, 1962.
2. R. F. Prekel. AIAA J., 1965, 3, 2, 238.
3. D. J. Hewkin, J. A. Hicks a. o. Comb. sci. Techn., 1971, 2, 307.
4. В. В. Александров, А. В. Болдырева и др. Докл. АН СССР, 1973, 210, 1, 161.
5. А. П. Денисюк, Т. М. Козырева, В. Г. Хубаев. ФГВ, 1975, 11, 2, 315.
6. С. С. Новиков, Ю. С. Рязанцев. РТК, 1970, 2, 240.
7. О. И. Нефедова, С. С. Новиков и др. ПМТФ, 1970, 2.
8. И. Н. Лобанов, В. Н. Чуваев, Н. Н. Бахман. ФГВ, 1973, 9, 3, 398.
9. А. С. Андросов, А. П. Денисюк и др. ФГВ, 1975, 11, 1, 18.
10. Каталитические свойства веществ. Справочник. Киев, «Наукова думка», 1968.
11. А. С. Андросов, А. П. Денисюк и др. ФГВ, 1974, 10, 3, 338.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ПРОТОЧНОМ РЕАКТОРЕ ИДЕАЛЬНОГО СМЕШЕНИЯ

Э. И. Максимов, В. Б. Соломонов

В литературе широко представлены теоретические работы по макрокинетическим закономерностям протекания экзотермических химических процессов в проточных реакторах идеального смешения [1—6], но практически отсутствуют лабораторные исследования. Имеется специальная литература, описывающая закономерности работы различных промышленных топок и промышленных проточных реакторов. Эти результаты полезны, но они не могут быть использованы в стро-

гой теории, поскольку промышленный реактор — очень сложный физический объект, закономерности которого зависят от ряда трудно учитываемых факторов. Поэтому в данной работе поставлена задача провести исследования на лабораторной модели проточного химического реактора идеального смешения.

Идеальность смешения означает, что в реакторе организовано хорошее смешение, так что градиенты температуры и концентрации по объему близки к нулю.

Методика эксперимента. Лабораторный реактор (рис. 1) состоит из дюралюминиевого сосуда 3 емкостью 100 мл, находящегося в замкнутой полости теплообменника 2, внутри стенок которого циркулирует теплоноситель. Перемешивание в реакторе осуществлялось мешалкой 1 лопастного типа. «Идеальность» смешения достигалась подбором конфигурации и размера лопастей мешалки и контролировалась дифференциальной термопарой (один спай в центре, другой у стенки реактора). При этом перепадов температуры по жидкости не наблюдалось. Оценки показывают, что тепловыделение за счет диссипации более чем на два порядка меньше химических источников тепла даже при небольших разогревах. Теплопередача от стенок реактора к теплообменнику осуществлялась через регулируемый воздушный зазор, что позволило получить не только малый коэффициент теплоотдачи, но и возможность изменять его. Поэтому, несмотря на очень малые размеры лабораторного реактора, удалось получить величину теплоотдачи из единицы объема реактора того же порядка, что и у промышленных реакторов. Это позволило соблюсти приближенное подобие процессов в промышленном и лабораторном реакторах [7].

Для описания процессов необходимо численное значение коэффициента теплоотдачи от реактора. Последний замерялся двумя способами: по темпу прогрева инертной жидкости (метод Кондратьева [8]) и с помощью экспериментально найденной стационарной температуры «инертного» реактора, т. е. температуры, которая устанавливалась при протекании инертной жидкости через реактор при определенных значениях температуры теплообменника, температуры на входе и расхода. Измерения показали, что коэффициент теплоотдачи α зависит от разности температур ΔT внутри реактора и теплообменника

$$\alpha = (3 \cdot 10^{-4} + 1,5 \cdot 10^{-6} \Delta T) \text{ кал}/(\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{град}).$$

Измерения проводились до $\Delta T = 120^\circ\text{C}$.

Кроме термопар, расположенных в реакторе, имелись контрольные термопары на входном и выходном потоках реагента. Сигналы термопар записывались с помощью автоматического многоточечного потенциометра ЭПП-09М. Ошибка измерения температуры не превышала 1°C . Равномерная подача жидкого реагента в реактор осуществлялась с помощью дозатора, точность работы которого составляла $\pm 0,05$ мл/мин. Конструкция установки позволяла проводить опыты при давлении до 50 атм.

Для исследования микрокинетических закономерностей выбрана экзотермическая реакция инициированной полимеризации стирола (инициатор — 1% перекиси бензоила). В стирол марки х.ч., очищенный от ингибитора и примесей вакуумной перегонкой, для предотвращения затвердевания полистирола добавлялось 10% *o*-ксилола.

Опыты были проведены в следующих условиях: концентрация стирола $M_2 = 7,9$ моль/л, концентрация *o*-ксилола $M_p = 0,88$ моль/л,

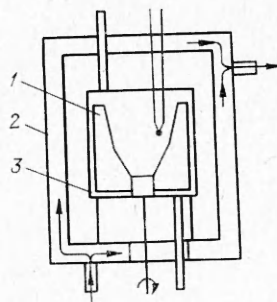


Рис. 1. Схема реактора.

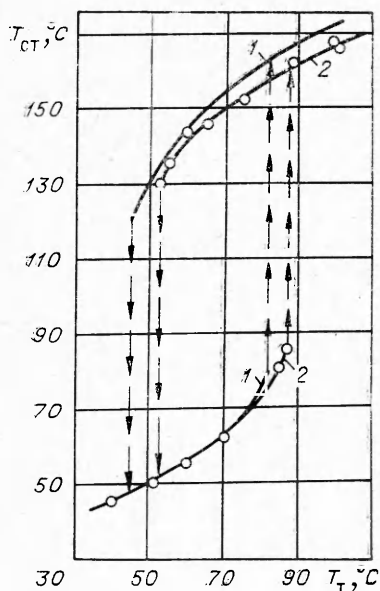


Рис. 2. Теоретическая (1) и экспериментальная (2) зависимости изменения температуры в реакторе от температуры теплообменника; $T_{вх}=51^{\circ}\text{C}$, $q=4,34$ мл/мин.

концентрация перекиси бензоила $I_0=0,0374$ моль/л. Для предотвращения кипения стирола и контакта его с кислородом в установке создавалось аргоном давление 10 атм. Для описания процесса в реакторе необходимо знать кинетические закономерности полимеризации стирола. В литературе [9] указаны кинетические данные, но они относятся к малым глубинам превращения. Имеются результаты в виде графиков для больших глубин превращения, но для чистого стирола. Были предприняты кинетические исследования инициированной полимеризации стирола в растворе по методике работы [10], основанной на измерении тепловыделения. В результате обработки полученных в диапазоне температур $50-90^{\circ}\text{C}$ данных получено уравнение для скорости полимеризации стирола, справедливое с точностью $\pm 10\%$ до глубины превращения 80%

$$\omega = \{k_{п0}MI^{1/2} \exp(-E/RT)\} \exp[\psi_0/T^4(C^4-C^8)], \quad (1)$$

где выражение в фигурных скобках — скорость полимеризации при малых глубинах превращения. Здесь $k_{п0}$ — предэкспонент, E — энергия активации, R — газовая постоянная, $C = (M_0 - M)/(M_0 + M_p)$ — относительная концентрация полимера в растворе, M_0 , M — начальная и текущая концентрация стирола, M_p — концентрация растворителя, I — концентрация инициатора, $\psi_0 = 1,7 \cdot 10^{11} \text{ K}^4$.

Результаты экспериментов. Все опыты проводились до установления стационарной температуры в реакторе. На основе предварительных исследований считалось, что нестационарный период работы заканчивался, если за 2—3 часа (что в 2—10 раз больше времени пребывания) температура в реакторе менялась не более чем на 1°C . Изучались следующие закономерности: стационарная температура в реакторе $T_{ст}$ в зависимости от температуры теплообменника T_t (рис. 2, 2), от температуры потока на входе $T_{вх}$ (рис. 3), от расхода реагента q (рис. 4, 1, 3). Опыт показал, что в диапазоне $T_t = 52-88^{\circ}\text{C}$ имеют место два устойчивых стационарных режима: высокотемпературный и низкотемпературный. Существование того или другого режима в этой области зависит от начальной температуры реактора. Ниже этого диапазона имеется только одно устойчивое состояние — низкотемпературное, выше — одно высокотемпературное. При изучении зависимости $T_{ст} = f(T_{вх})$ (см. рис. 3) обнаружена область температур, в которой имеется два стационарных состояния. Была получена верхняя граница этой области. По аналогии с рис. 2 должна быть и нижняя граница, но в опытах она не достигнута.

При изучении зависимости $T_{ст} = f(q)$ получена также область, в которой имеются два стационарных состояния, однако границы этой области качественно различаются. На нижней границе два стационарных состояния сближаются до полного совмещения, на верхней границе имеется лишь незначительное сближение (см. рис. 4, 1) за счет поворота высокотемпературной ветви.

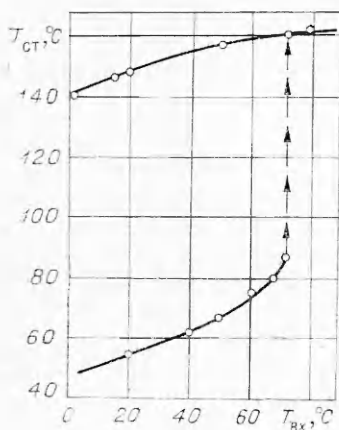


Рис. 3. Изменение температуры в реакторе в зависимости от температуры входного потока; $T_T = 75^\circ\text{C}$, $q = 4,34$ мл/мин.

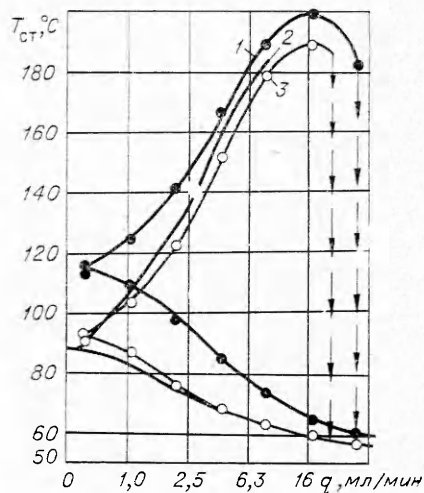


Рис. 4. Изменение температуры в реакторе в зависимости от расхода реагента. 1 — $T_{вх} = 51^\circ\text{C}$, $T_T = 100^\circ\text{C}$; 2, 3 — теоретическая и экспериментальная зависимости для $T_{вх} = 51^\circ\text{C}$, $T_T = 75^\circ\text{C}$.

Обсуждение результатов. Пусть реактор находится в низкотемпературном состоянии (режиме). Если очень медленно увеличивать $T_{вх}$ или T_T , то, согласно рис. 2 и 3, процесс описывается нижней кривой (это проверялось на опыте) до некоторой температуры $T_{вх*}$ или T_{T*} , в которой реактор скачком перейдет в высокотемпературное состояние. $T_{вх*}$ и T_{T*} — температуры воспламенения. Точно так же находится температура перехода из высокотемпературного состояния в низкотемпературное — температура потухания ($T_{вх}^*$, T_T^*). Несовпадение $T_{вх*}$ и $T_{вх}^*$, а также T_{T*} и T_T^* говорит о существовании гистерезисной петли, предсказанной теоретически для простой реакции [2].

Процесс в реакторе должен описываться уравнениями теплового и материального (в данном случае по мономеру и инициатору) баланса.

$$vQ\omega + C_p \rho q T_{вх} - C_p \rho q T - \alpha S (T - T_T) = 0,$$

$$-v\omega + qM_0 - qM = 0,$$

$$-v\omega_i + qI_0 - qI = 0,$$

где $\omega_i = k_{i0} I \exp(-E_i/RT)$ — скорость термического распада инициатора. Если ввести эффективные величины

$$T_{эфф} = (C_p \rho q T_{вх} + \alpha S T_T) / (C_p \rho q + \alpha S) \text{ и } (\alpha S)_{эфф} = \alpha S + C_p \rho q,$$

то систему можно представить в виде одного трансцендентного уравнения [2], где теплоприход и теплоотвод будут зависеть только от температуры. Решение этого уравнения проводилось методом проб и представлено на рис. 2 и 4. Кинетические константы для расчета брались из работы [8]. Расхождение между теорией и экспериментом для низкотемпературного состояния практически отсутствует, для высокотемпературного составляет 3—5°C. Это расхождение можно объяснить ошибками экстраполяции кинетических данных на эти температуры.

Различие экспериментальных и теоретических температур воспламенения и потухания составляет 5 и 8°C соответственно. Оно объясняется ошибками эксперимента, так как в точках касания кривых теплоотвода и теплоприхода точность результатов ухудшается.

Отделение ИХФ
АН СССР, Черногловка

Поступила в редакцию
4/1 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Б. Зельдович. ЖТФ, 1941, 11, 6, 493.
2. Я. Б. Зельдович, Ю. А. Зысин. ЖТФ, 1941, 11, 6, 501.
3. C. Van Heerden. Ind. Eng. Chem., 1953, 45, 1942; Chem. Eng. Sci., 1958, 14, 1.
4. O. Bilous, N. R. Amundson. A. I. Ch. E. J., 1955, 1, 4, 513.
5. R. Agis, N. R. Amundson. Chem. Eng. Sci., 1958, 7, 3, 121.
6. В. Г. Абрамов, А. Г. Мержанов. ТОХТ, 1975, 9, 6, 863.
7. Э. И. Максимов, А. Г. Мержанов. Докл. АН СССР, 1975, 224, 2, 402.
8. Г. М. Кандратьев. Тепловые измерения. М.—Л., «Машгиз», 1957.
9. Р. Хувинк, А. Ставерман. Химия и технология полимеров. М.—Л., «Химия», 1965.
10. А. Г. Мержанов, В. Г. Абрамов, Л. Г. Абрамова. ЖФХ, 1967, 1, 179.

РЕКОМБИНАЦИЯ ДИССОЦИИРОВАННОГО БРОМА В УСЛОВИЯХ СВЕРХЗВУКОВОГО РАСШИРЕНИЯ В СОПЛЕ

*А. П. Генич, Ю. П. Мягков, С. В. Куликов,
Г. Б. Манелис, С. Л. Черешнев*

Диссоциация молекулярного брома при высоких температурах интенсивно исследовалась в ударных волнах [1—6]. Основным стимулом таких исследований был прогресс в понимании процессов распада двухатомных молекул. Константы скорости диссоциации получены при изучении временных профилей поглощения [1, 2, 4—6] и эмиссии света [3] за ударными волнами.

Константы скорости рекомбинации атомов брома, полученные в этих работах путем пересчета констант диссоциации через константу равновесия $k_r = k_d/K_e$, неплохо согласуются между собой, но имеют неоправданно сильную (по сравнению с теоретической) отрицательную температурную зависимость. Кроме того, они не согласуются с низкотемпературными данными, полученными прямым измерением скорости рекомбинации при импульсном фотолизе Br_2 [7, 8].

Качественно другим методом исследования кинетики рекомбинации при высоких температурах является изучение сверхзвукового расширения термически диссоциированного газа в сопле. Конечная скорость атомной рекомбинации приводит к состоянию газа в сверхзвуковом потоке, характеризующемуся неравновесными значениями его термодинамических параметров и концентраций компонентов. Исследованию таких неравновесных течений в соплах посвящено значительное число работ, обзор которых сделан в [9, 10].

Сопоставление экспериментальных данных о степени неравновесности потока с результатами численных расчетов течения позволяет в некоторых случаях определить величину константы скорости атомной рекомбинации. В настоящей работе представлены результаты такого изучения рекомбинации атомов брома в среде аргона, которые истекают из сопла, установленного в конце ударной трубы. В опытах