

чества случаев имеет место хорошее соответствие измеренных значений T_{\max} с расчетно-термодинамическими $T_{\text{ад}}$. Обсуждены возможные причины несоответствия T_{\max} и $T_{\text{ад}}$, которые имеют место для некоторых систем.

Поступила в редакцию 24/IX 1975,
после доработки — 26/XII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. П. Новиков, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов. Термодинамический анализ реакций самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Препринт. Черноголовка, 1975.
2. С. К. Данишевский и др.— В сб.: Рений. М., «Наука», 1964.
3. N. R. Nadler, C. P. Kemper. Rev. Scient Instrum., 1961, 32, 65.
4. Е. М. Савицкий, М. А. Тылкина, К. Б. Поварова. Сплавы рения. М., «Наука», 1965.
5. Ю. С. Найбороденко. Канд. дис. Томск, ТГУ им. В.В. Куйбышева, 1974.
6. С. К. Данишевский.— В сб.: Рений. Изд-во АН СССР, 1964.
7. С. К. Данишевский и др. Приборы и средства автоматизации, № 2. ЦИНТИЭлектропром, 1962.
8. Г. Б. Лапп, Д. И. Попова.— В сб.: Рений. М., «Наука», 1964.
9. В. М. Мартыненко, И. П. Боровинская.— В сб.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черноголовка, 1975.
10. А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений. Отчет ОИХФ АН СССР. Черноголовка, 1970.
11. А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская, Ю. Е. Володин. Горение пористых металлических порошков в газобразном азоте. Отчет ОИХФ АН СССР. Черноголовка, 1971.
12. И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов.— В кн.: Металлотермические процессы в химии и металлургии. Новосибирск, «Наука», 1971.
13. И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов и др.— В сб.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черноголовка, 1975.

КОРРЕКТНОСТЬ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ БЫСТРЫХ ГАЗОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ МЕТОДОМ ДИФфуЗИОННЫХ ПЛАМЕН

В. А. Кузнецов, А. В. Крестинин, О. Е. Каширенинов

(Черноголовка)

Одно из основных достоинств температурного варианта метода диффузионных пламен [1, 2]—простота вычисления константы скорости реакции. Однако эта простота достигается лишь ценой выполнения ряда условий и учета различных факторов, влияющих на процессы в диффузионном пламени. До последнего времени считалось [3—6], что именно это и определяет в конечном счете достоверность получаемых кинетических констант. Анализ различных аспектов классического метода диффузионных пламен показал [3—6], что главными условиями корректности кинетических экспериментов с разбавленными диффузионными пламенами являются:

1) разбавление атмосферного реагента инертным газом, обеспечивающее постоянное коэффициентов переноса по зоне реакции;

2) значительное превышение концентрации атмосферного реагента над концентрацией соплового реагента, обеспечивающее постоянство и равенство концентраций первого в любой точке зоны реакции;

3) одностадийное бимолекулярное протекание химического процесса в зоне реакции либо, как минимум, возможность его приближенного описания одной стадией;

4) малая скорость потока из сопла, обеспечивающая сохранение сферичности зоны реакции;

5) отсутствие заметной конденсации продуктов реакции как в зоне пламени, так и на термопарах;

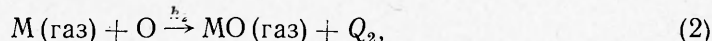
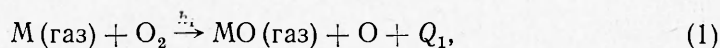
6) достаточно малые градиенты температуры в зоне, позволяющие считать неизменным значение константы скорости реакции.

В [7—11] показано, что условия 3—6 не являются абсолютно необходимыми, и в принципе кинетические параметры реакций могут быть определены при значительных градиентах температуры в зоне диффузионного пламени и скоростях потока соплового реагента, существенно отличных от нуля, а также при протекании в зоне пламени более чем одной элементарной химической реакции и наличии конденсации. Однако вопрос о точности оценок кинетических параметров в таких усложненных экспериментальных условиях (впрочем, как и в «идеальных» условиях) до последнего времени оставался открытым.

Для количественного анализа влияния различных факторов на точность определения кинетических параметров химических реакций с помощью метода диффузионных пламен представлялось наиболее удобным использовать сопоставление экспериментальных данных с результатами численного решения кинетической задачи, описывающей химические процессы в диффузионном пламени.

Постановка задачи

Расчеты проводились для диффузионных пламен щелочно-земельный металл — кислород, в которых предполагалось протекание двух реакций



причем лимитирующей стадией брутто-процесса $M(\text{газ}) + 1/2O_2 \rightarrow MO(\text{газ})$ считалась реакция (1). Результаты экспериментального кинетического исследования реакций паров щелочно-земельных металлов с кислородом с помощью термодиффузионного варианта метода диффузионных пламен приведены в работах [9, 12, 13]. Математическое описание в настоящей работе выполнялось применительно к условиям экспериментов, т. е. для сферического диффузионного пламени, возникающего при истечении пара металла, разбавленного инертным газом, из точечного источника («сопла») в бесконечную атмосферу окислителя, также разбавленного инертным газом.

В рассматриваемом случае полная система уравнений материального и теплового баланса для диффузионного пламени имеет вид

$$\begin{aligned} 1/r^2 \cdot \partial/\partial r \cdot (r^2 D_1 \cdot \partial p_1/\partial r) - k_1 c_1 c_2 - k_2 c_1 c_3 &= 0, \\ 1/r^2 \cdot \partial/\partial r \cdot (r^2 D_2 \cdot \partial p_2/\partial r) - k_1 c_1 c_2 &= 0, \\ 1/r^2 \cdot \partial/\partial r \cdot (r^2 D_3 \cdot \partial p_3/\partial r) + k_1 c_1 c_2 - k_2 c_1 c_3 &= 0, \\ 1/r^2 \cdot \partial/\partial r \cdot (r^2 D_4 \cdot \partial p_4/\partial r) + k_1 c_1 c_2 + k_2 c_1 c_3 &= 0, \\ 1/r^2 \cdot \partial/\partial r \cdot (r^2 D_5 \cdot \partial p_5/\partial r) &= 0, \\ 1/r^2 \cdot \partial/\partial r \cdot (\lambda r^2 \cdot \partial T/\partial r) + Q_1 k_1 c_1 c_2 + Q_2 k_2 c_1 c_3 &= 0, \end{aligned} \quad (3)$$

где $c_1 = [M]$; $c_2 = [O_2]$; $c_3 = [O]$; $c_4 = [MO]$; $c_5 = [Ar]$; $p_i (i=1, \dots, 5)$ — парциальные давления компонентов; $r \in [R_0, R_1]$; R_0 — радиус сопла; R_1 — размер, много больший размера реакционной зоны. Решение системы (3) проводилось при граничных условиях

$$\begin{aligned} 4\pi R_0^2 \left(-D_1 \frac{\partial p_1}{\partial r} \right) \Big|_{R_0} &= \varphi_0; \quad 4\pi R_0^2 \left(-D_i \frac{\partial p_i}{\partial r} \right) \Big|_{R_0} = 0, \quad i = 2, \dots, 5; \\ 4\pi R_0^2 \left(-\lambda \frac{\partial T}{\partial r} \right) \Big|_{R_0} &= 0, \quad c_1|_{R_1} = 0, \quad c_2|_{R_1} = c_2^0, \quad c_3|_{R_1} = 0, \quad c_5|_{R_1} = c_5^0; \\ 4\pi R_1^2 \left(-D_4 \frac{\partial p_4}{\partial r} \right) \Big|_{R_1} &= 4\pi R_1 D_4 p_4|_{R_1}; \\ 4\pi R_1^2 \left(-\lambda \frac{\partial T}{\partial r} \right) \Big|_{R_1} &= 4\pi R_1 \lambda (T - T_\infty)|_{R_1}, \end{aligned} \quad (4)$$

где φ_0 — массовая скорость подачи соплового реагента; T_∞ — температура атмосферы вне зоны реакции.

Условия на внешней границе R_1 для c_4 и T моделируют неограниченное пространство. Если выбрать R_1 много больше размера реакционной зоны ($R_1 \gg D_1/k_1 c_1$), то для $r \sim R_1$ эту зону можно рассматривать как точечный источник продукта реакции MO (газ) и теплового потока с интенсивностями φ_4 и φ_T , которые не зависят от r . Тогда из стационарного уравнения для неограниченного пространства

$$4\pi r^2 (-D_4 \cdot \partial p_4 / \partial r) = \varphi_4, \quad 4\pi r^2 (-\lambda \cdot \partial T / \partial r) = \varphi_T$$

могут быть определены профили концентрации и температуры

$$p_4 = \varphi_4 / 4\pi D_4 r, \quad T = \varphi_T / 4\pi \lambda r + T_\infty,$$

которые и использовались для записи граничных условий (4).

Константы скорости k_1 и k_2 в системе (3) могут быть записаны в аррениусовском виде

$$k_1 = A_1 \exp(-E_1/RT),$$

$$k_2 = A_2 \exp(-E_2/RT).$$

Коэффициенты переноса $D_i = \text{const} (i=1, \dots, 5)$, $\lambda = \text{const}$ рассчитывались при данной температуре и давлении общепринятыми методами [14], значения теплот реакции $Q_i = \text{const} (i=1, 2)$ рассчитывались по термодинамическим данным [15], а величины остальных параметров принимались близкими к экспериментальным.

Поскольку в температурном варианте метода диффузионных пламен константа скорости исследуемой реакции вычисляется на основании экспериментально измеренного профиля температуры зоны реакции, первостепенный интерес представляет выяснение зависимости этого профиля от наиболее трудноконтролируемых факторов: наличия второй реакции и изменения концентраций окислителя вблизи «сопла» («истощения» атмосферы). Не менее важен также вопрос о влиянии условий эксперимента на точность определения кинетических параметров.

Температурный профиль и распределение концентраций в диффузионном пламени пар металла — окислитель

Расчет проводился на ЭВМ БЭСМ-6 по программе, описанной в [16]. В качестве примера рассмотрим расчет диффузионного пламени магний — кислород.

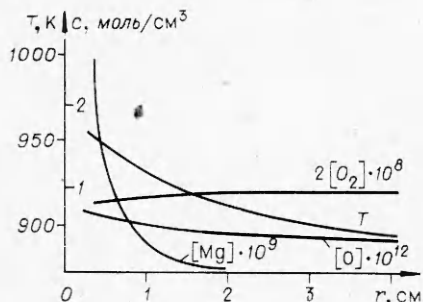


Рис. 1. Расчет профилей концентраций и температуры в диффузионном пламени ($Mg+O_2$); $T_\infty=870$ К, $A_1=A_2=2 \cdot 10^{14}$ см³/моль·с, $E_1=16,7$ ккал/моль, $E_2=0$.

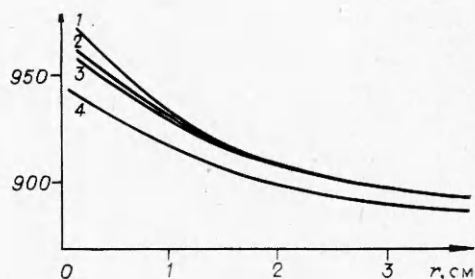
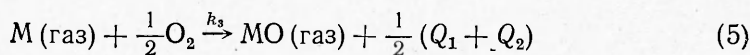


Рис. 2. Расчет профилей температуры в диффузионном пламени для случая одностадийного (3) и двухстадийного описания (1, 2, 4) процесса ($T_\infty=870$ К).

1 — $A_3=2A_1[O_2]=2 \cdot 10^6$ см³/моль·с; 2 — $A_1=A_2=2 \cdot 10^{14}$; 3 — $A_1=2 \cdot 10^{14}$, $A_2=2 \cdot 10^3$; 4 — $A_1=2 \cdot 10^{14}$, $A_2=2 \cdot 10^{12}$.

Данные о константе скорости рекомбинации атомов магния и кислорода (2) в литературе отсутствуют, а поэтому можно было лишь предположить, что эта реакция безактивационна ($E_2=0$), предэкспонент для нее близок к теоретическому ($A_2=2 \cdot 10^{14}$ см³/моль·с) и константа скорости рекомбинации (2) больше, чем константа скорости реакции атомов магния с молекулярным кислородом (1). Значения остальных параметров приняты при расчете следующими: $R_0=0,1$ см, $k_1=5,0$ см, $p=5,9 \cdot 10^{-3}$ атм, $\phi=3,0 \cdot 10^{-6}$ моль/с, $c_2^0=5,0 \cdot 10^{-9}$ моль/см³, $c_5^0=7,8 \cdot 10^{-8}$ моль/см³, $T_\infty=870$ К, $\lambda=10^{-4}$ кал/(см·с·град), $D_i=D_{i5}/RT_\infty$ ($i=1, \dots, 5$). Расчетные кривые распределения концентраций магния и кислорода и температурный профиль зоны диффузионного пламени представлены на рис. 1.

Рассмотрение кинетической схемы реакций (1), (2), определяющих процесс расходования пара металла в диффузионном пламени с использованием метода квазистационарных концентраций, показывает, что скорость этого процесса при постоянной концентрации молекулярного кислорода может достигать значения $w=2k_1[O_2][M]$, а сам процесс в этом случае может быть формально сведен к одностадийному



с эффективной константой скорости $k_3=2k_1[O_2]$.

На рис. 2 приведены температурные профили в случае двухстадийного (1), (2) и одностадийного (5) описания процесса. Как видно из рисунка, различие в пределах 10% соответствует наблюдаемой (см. рис. 1) величине выгорания кислорода (13%). Из рис. 2 следует также, что условие $[O_2] \gg [O]$, при котором приближение (5) имеет смысл, выполняется при $k_2 \approx 10^{14}$ см³/моль·с и остается справедливым до значений k_2 около 10^{13} см³/моль·с. При этом значении k_2 изменение температурного профиля за счет вклада реакции (2) составляет не более 10%.

В табл. 1 дано сопоставление расчетных и экспериментальных температурных профилей диффузионного пламени магний—кислород, а также расчетные концентрационные профили. Расчеты приведены с использованием измеренного значения константы скорости реакции магния с молекулярным кислородом [9]. Как видно из приведенных данных, экспериментальный и расчетный профили температуры практически совпадают.

Таблица 1

Распределение концентраций и температуры в диффузионном пламени ($Mg+O_2$), $T_\infty = 870$ К, $[O_2]=6\%$, $p=3$ торр

r, см	[Mg]·10 ⁶ , моль/см ³	[O ₂]·10 ⁶ , моль/см ³	ΔT, К	
			расчет	эксперимент
0,1	6,6·10 ⁻³	2,5·10 ⁻³	77,6	—
0,5	8,8·10 ⁻⁴	2,6	65,2	65
1,0	2,5·10 ⁻⁴	2,8	47,2	47
1,5	9,4·10 ⁻⁵	2,9	32,7	—
2,0	4,1·10 ⁻⁵	3,0	23,8	24
2,5	1,9·10 ⁻⁵	3,1	16,8	—
3,0	9,2·10 ⁻⁶	3,2	11,6	12
3,5	4,6·10 ⁻⁶	3,2	7,7	—
4,0	2,4·10 ⁻⁶	3,3	4,7	5
5,0	7,2·10 ⁻⁷	3,3	0	0
	0	3,3	—	—

Таблица 2

Распределение концентраций и температуры в диффузионном пламени ($Mg+O_2$), $[O_2]=6\%$, $p=3$ торр

r, см	[Mg]·10 ⁶ , моль/см ³	[O ₂]·10 ⁶ , моль/см ³	ΔT, К	
			расчет	эксперимент
0,1	2,6·10 ⁻²	3,8·10 ⁻⁵	257	—
0,5	3,8·10 ⁻³	1,2·10 ⁻⁴	249	250
1,0	1,0·10 ⁻³	4,3·10 ⁻⁴	217	215
1,5	3,2·10 ⁻⁴	8,9·10 ⁻⁴	172	—
2,0	1,0·10 ⁻⁴	1,3·10 ⁻³	127	129
2,5	3,4·10 ⁻⁵	1,7·10 ⁻³	91	—
3,0	1,2·10 ⁻⁵	2,0·10 ⁻³	62	60
3,5	4,0·10 ⁻⁶	2,1·10 ⁻³	40	—
4,0	1,5·10 ⁻⁶	2,4·10 ⁻³	24	23
5,0	2,2·10 ⁻⁷	2,6·10 ⁻³	0	0
	0	2,8·10 ⁻³	—	—

В табл. 2 представлены расчетные и экспериментальные профили концентраций и температуры в зоне реакции для $T_\infty=1020$ К при неизменном начальном составе атмосферной смеси. Концентрация кислорода внутри области $r \in (0; 1,5$ см) с ростом температуры значительно уменьшается, а зона реакции сужается. В то же время расчетный и экспериментальный профили температуры по-прежнему практически совпадают (расхождение не выходит за пределы точности измерений $\pm 1^\circ$).

Таким образом, можно заключить, что в широком интервале температур выбранная математическая модель достаточно точно описывает процессы, происходящие в диффузионном пламени, а кинетические параметры, полученные при обработке экспериментальных температурных кривых практически совпадают с реальными параметрами, определяющими распределение температуры и концентрации в зоне пламени.

Влияние условий эксперимента на точность определения кинетических параметров

Результаты численного счета позволяют также оценить влияние конечной величины разогрева, выгорания окислителя и возможного наличия нескольких элементарных стадий на точность определения кинетических параметров в методе диффузионных пламен. Для этого результаты решения системы (3) при различных значениях параметров рассматривались в качестве опорных и использовались для определения энергии активации и предэкспоненциального множителя в выражении для константы скорости реакции (1). Полученные при этом температурные кривые обрабатывались обычным способом [2].

Расчеты проводились для одностадийного (5) и двухстадийного (1), (2) описания химического процесса при тепловых эффектах $1/2(Q_1+Q_2)$, равных соответственно 40 и 10 ккал/моль и при температурах 870, 1070, 1270 К. Остальные параметры оставались неизменными.

В табл. 3 приведены найденные таким образом значения энергии активации реакции (1) E_1 , где E_{12} , E_{23} и E_{13} получены для пар температур 870—1070, 1070—1270, 870—1270 К соответственно. За точное значение E_1 принималась экспериментальная величина $E_1=16,7$ ккал/моль

Таблица 3

Результаты расчета энергии активации для различных условий численных экспериментов

Q, ккал/моль	E	E, ккал/моль		Q, ккал/моль	E	E, ккал/моль	
		односта- дийное описание	двухста- дийное описание			односта- дийное описание	двухста- дийное опи- сание
40	E_{12}	13,9	17,4	10	E_{12}	15,8	18,3
	E_{23}	15,1	15,7		E_{23}	16,3	17,6
	E_{13}	14,4	16,5		E_{13}	16,0	17,9

[9]. Температурные профили рассчитывались с точностью до $0,1^\circ$. Из данных табл. 3 видно, что при расширении температурного интервала ошибки в определении энергии активации, как и следовало ожидать, уменьшаются и значения E_{12} и E_{23} укладываются в интервал ($E_{13} \pm 0,8$). Это позволяет считать, что при выбранной точности задания температурного профиля ($\pm 0,1^\circ$) ошибка в определении E составляет $\pm 0,8$ ккал/моль.

Судя по полученным результатам расчета, увеличение разогрева в одностадийном описании приводит к уменьшению определяемой энергии активации, что соответствует завышению измеряемой величины константы скорости реакции. Относительное изменение энергии активации соответствует при этом относительному изменению разогревов в зоне реакции ($\sim 10\%$). Наоборот, двухстадийное описание химического процесса в зоне реакции увеличивает определяемую величину энергии активации, что соответствует в эксперименте занижению измеряемой константы скорости реакции. Относительное изменение энергии активации при этом соответствует относительной величине выгорания кислорода («истощение» атмосферы) в зоне реакции (10—15%). Вместе с тем одновременное действие этих факторов компенсирует друг друга и приводит к почти точному совпадению величины определяемой энергии активации с заданным значением (см. табл. 3).

Изменение профиля температуры за счет реакции с атомарным кислородом при учете второй стадии составляет примерно 10% при изменении k_2 от 10^{14} до 10^{13} см³/(моль·с), что также лежит в пределах изменений за счет увеличения разогревов в зоне реакции.

Полученные результаты позволяют заключить, что чувствительность температурного профиля, измеряемого в температурном варианте метода диффузионных пламен, к изменению определяемых параметров довольно незначительна. В случае измерения температур в зоне реакции с точностью $\pm 1^\circ$ (именно такая точность обычно и достигается в эксперименте) величина разогрева, выгорание кислорода и многостадийность процесса практически не влияют на определяемые значения кинетических параметров. Например, связанная с этими эффектами ошибка определения энергии активации может достигать 2 ккал/моль, в то время как ошибки обработки экспериментальных результатов обычно дают погрешность ± 3 ккал/моль [12, 13].

Таким образом, основным источником ошибок при определении кинетических параметров газофазных реакций в температурном варианте метода диффузионных пламен является не отклонение условий эксперимента от «идеальных», а ограниченная точность измерения температуры в зоне реакции. Наиболее простой и надежный способ повышения точности определения кинетических параметров — расширение температурного интервала измерений.

Поступила в редакцию 1/II 1977,
после доработки — 11/X 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Polanyi. Atomic Reactions. Williams and Norgate. London, 1932.
2. G. Garvin, V. P. Guinn, G. B. Kistiakowsky. Disc. Farad. Soc., 1954, 17, 32.
3. W. Heller. Trans. Farad. Soc., 1937, 33, 1556.
4. R. Svetanovitch. D. Le-Roy, Canad. J. Chem., 1951, 29, 597.
5. T. Smith. J. Chem. Phys., 1951, 22, 1506.
6. J. E. Reed, B. C. Rabinovitch. J. Phys. Chem., 1955, 59, 261.
7. О. Е. Каширенинов, В. А. Кузнецов, Г. Б. Манелис. Докл. АН СССР, 1974, 215, 4, 908.
8. О. Е. Каширенинов, В. А. Кузнецов, Г. Б. Манелис. ЖФХ, 1976, 50, 6, 1474.
9. В. А. Кузнецов. Канд. дис. ИХФ АН СССР. Черногловка, 1975.
10. В. А. Кузнецов, О. Е. Каширенинов. ЖФХ, 1977, 51, 12, 3105.
11. В. А. Кузнецов, А. В. Крестинин и др. ЖФХ, 1975, 49, 8, 2097.
12. О. Е. Каширенинов, В. А. Кузнецов, Г. Б. Манелис. ЖФХ, 1975, 49, 4, 888.
13. О. Е. Каширенинов, В. А. Кузнецов, Г. Б. Манелис. ЖФХ, 1975, 49, 3, 775.
14. Р. Рид, Т. Шервуд. Свойства газов и жидкостей. Л., «Химия», 1971.
15. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. М., Изд-во АН СССР, 1962.
16. А. В. Крестинин. Численный расчет сложного химического процесса в условиях тепло- и массопереноса. Препринт ОИХФ АН СССР. Черногловка, 1976.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПРОТЕКАНИЯ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ С ИЗМЕНЯЮЩЕЙСЯ ВЯЗКОСТЬЮ РЕАГЕНТА В ТРУБЧАТОМ РЕАКТОРЕ

А. А. Бутаков, А. М. Занин

(Черногловка)

При теоретическом рассмотрении процессов полимеризации в трубчатых реакторах обнаружены специфические особенности, обусловленные изменяющейся в ходе химического превращения вязкостью реагента. Например, в [1, 2] численным решением системы уравнений, описывающей процесс полимеризации в трубчатом реакторе, показано, что учет зависимости вязкости реагента от температуры и концентрации приводит к «вытягиванию» в осевом направлении исходного параболического профиля скоростей течения реагента. В [3—4] путем приближенного аналитического рассмотрения подобной задачи показано, что увеличение вязкости в ходе химической реакции может приводить к таким явлениям, как «пробой» и «закупорка» трубчатого реактора.

В данной работе проведено экспериментальное изучение механизма возникновения «пробоя» и «закупорки» трубчатого реактора на примере реакции инициированной полимеризации стирола. Выбор этой реакции для исследований обусловлен тем, что, во-первых, она обладает очень сильной (экспоненциальной [5]) зависимостью вязкости от температуры и глубины превращения (отметим, что это свойство присуще многим промышленно важным реакциям), во-вторых, для этой реакции имеется достаточно большой объем кинетических исследований [6], в-третьих, исходные компоненты легкодоступны и малотоксичны.

В отличие от предыдущих экспериментальных исследований [7—9], направленных на изучение закономерностей протекания экзотермических реакций в трубчатом реакторе спирального типа, в данной работе использовалась принципиально новая конструкция блока