

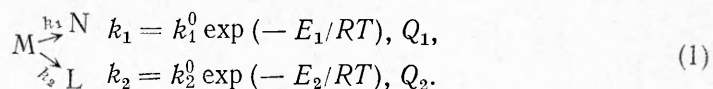
ОСОБЕННОСТИ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В СИСТЕМАХ С ПАРАЛЛЕЛЬНЫМИ РЕАКЦИЯМИ ПРИ ЛИНЕЙНОМ НАГРЕВЕ

В. Т. Гонтковская, Н. И. Озерковская, В. В. Барзыкин,
С. В. Пестриков

(Черноголовка)

Изучение кинетики химических реакций термографическими и термогравиметрическими методами поставило перед теорией термического анализа ряд новых задач, в том числе — построение более общих схем обработки экспериментальных данных. Если для случая простых реакций существуют схемы, позволяющие без каких-либо априорных предположений определить не только кинетические постоянные, но и кинетический закон, по которому идет реакция [1], то для сложных реакций этот вопрос еще ждет своего решения. Проблема эта необычайно трудна и требует не только существенного развития экспериментальной техники, но и глубокого теоретического анализа закономерностей развития процесса. Для этого необходим большой опыт по решению прямых задач, так как анализ решений прямой задачи дает полезную информацию о процессе и отвечает на ряд методических вопросов.

В настоящей работе исследуются особенности процесса, протекающего в условиях линейного нагрева по следующей схеме:



Предполагается, что обе реакции экзотермические, градиенты температуры и концентраций в объеме отсутствуют.

Схеме реакций (1) соответствует система дифференциальных уравнений

$$\begin{aligned}
 \omega \frac{d\eta_1}{dT_c} &= k_1^0 \exp(-E_1/RT)(1 - \eta_1 - \eta_2), \\
 \omega \frac{d\eta_2}{dT_c} &= k_2^0 \exp(-E_2/RT)(1 - \eta_1 - \eta_2), \\
 c\rho\omega \frac{dT}{dT_c} &= \sum_{j=1}^2 Q_j k_j^0 \exp(-E_j/RT)(1 - \eta_1 - \eta_2) - \alpha \frac{S}{V}(T - T_c)
 \end{aligned}$$

с начальными условиями:

$$T = T_c = T_i, \quad \eta_1 = \eta_2 = 0.$$

Здесь T — температура; c — теплоемкость; ρ — плотность; α — коэффициент теплоотдачи; Q_j , k_j^0 , E_j ($j=1, 2$) — тепловой эффект, предэкспонент и энергия активации j -й реакции; S — поверхность; V — объем; R — универсальная газовая постоянная; T_i — начальная температура; T_c — температура окружающей среды, изменяющаяся во времени t по линейному закону $T_c = T_i + \omega t$ со скоростью ω ; η_1 и η_2 — концентрация веществ N и L соответственно ($\eta = \eta_1 + \eta_2$); M — глубина превращения.

Без ограничения общности можно предположить, что $E_1 < E_2$ и $Q_1 k_1^0 < Q_2 k_2^0$. Введем безразмерные величины, взяв за масштаб $E = E_2$; $k^0 = k_2^0$; $Q = Q_2$. В качестве масштабной возьмем критическую температуру теплового взрыва T_c реакции с параметрами E , k^0 , Q в статических условиях без учета выгорания. Определяется она из критерия Семенова [2]

$$Se = Qk^0EV \exp(-E/RT_*)/\alpha SRT_*^2 = 1/e.$$

Безразмерные переменные: $\Theta = \frac{E}{RT_*^2}(\dot{T} - T_*)$ — температура в реакционном объеме; $\Theta_c = \frac{E}{RT_*^2}(T_c - T_*)$ — температура среды.

Безразмерные параметры: $c\rho\omega \exp(E/RT_*)/Qk^0$ — скорость нагрева; $\Theta_i = \frac{E}{RT_*^2}(T_i - T_*)$ — начальная температура; $\gamma = c\rho RT_*^2/QE$; $\beta = RT_*/E$; $\sigma_j = E_j/E$; $k_j = k_j^0 \exp[(1 - \sigma_j)/\beta]/k^0$; $q_j = Q_j/Q$ ($j=1, 2$).

Система уравнений в безразмерном виде

$$\Omega \frac{d\eta_1}{d\Theta_c} = \gamma k_1 \exp[\sigma_1\Theta/(1 + \beta\Theta)](1 - \eta_1 - \eta_2), \quad (2)$$

$$\Omega \frac{d\eta_2}{d\Theta_c} = \gamma k_2 \exp[\sigma_2\Theta/(1 + \beta\Theta)](1 - \eta_1 - \eta_2), \quad (3)$$

$$\Omega \frac{d\Theta}{d\Theta_c} = \sum_{j=1}^2 q_j k_j \exp[\sigma_j\Theta/(1 + \beta\Theta)](1 - \eta_1 - \eta_2) - \frac{1}{e}(\Theta - \Theta_c).$$

Начальные условия:

$$\Theta = \Theta_c = \Theta_i; \quad \eta_1 = \eta_2 = 0.$$

Система анализировалась численным методом в широком интервале изменения параметров Ω , γ , σ_j , k_j .

Параметр β не варьировался, так как зависимость от него слабая. Тепловые эффекты реакций полагались равными между собой. Начальная температура выбиралась так, чтобы в реакционном объеме до начала заметного тепловыделения за счет химической реакции успевал установиться квазистационарный режим. При таком выборе Θ_i , очевидно, не влияет на развитие процесса.

На рис. 1 представлены термограммы трех реакций с различными соотношениями предэкспоненциальных множителей и энергий активации. По виду термограмм никаких заключений о том, идет ли одна или несколько параллельных реакций сделать нельзя.

На рис. 2 приведены термограммы одной и той же реакции при различных скоростях нагрева Ω . Первой всегда начинается реакция с меньшей энергией активации, затем включается вторая реакция. Из рис. 1, 2 видно, что ответ на вопрос о том, как быстро произойдет включение второй реакции и по какому пути пойдет превращение, зависит как от констант скоростей элементарных стадий, так и от скорости нагрева.

На рис. 3 изображена зависимость концентрации каждого из веществ N и L в конце процесса от соотношения между предэкспоненциальными множителями обеих реакций. Если концентрация одного из веществ в конце процесса меньше некоторой величины (например, 0, 1), будем считать, что эта реакция практически не идет. Для каждого значения $\sigma = E_1/E_2$ можно указать границы изменения $k = k_2/k_1$, в которых идут реакции. Положение границ при $\Omega \gg \Omega_{кр}$ зависит от γ . Под нижней кривой (рис. 4) располагается область I, в которой идет только первая реакция, т. е. все вещество M превращается в N; в области II — только вторая, т. е. M превращается в L. В полосе между кривыми (область III) идут обе реакции. При малых значениях γ в большей части плоскости σ , k идет вторая реакция, при больших γ — первая (см. рис. 4).

Увеличение γ может происходить, например, за счет разбавления исходного вещества инертным. Отсюда следует вывод, что при любом соотношении между скоростями элементарных стадий существует такая

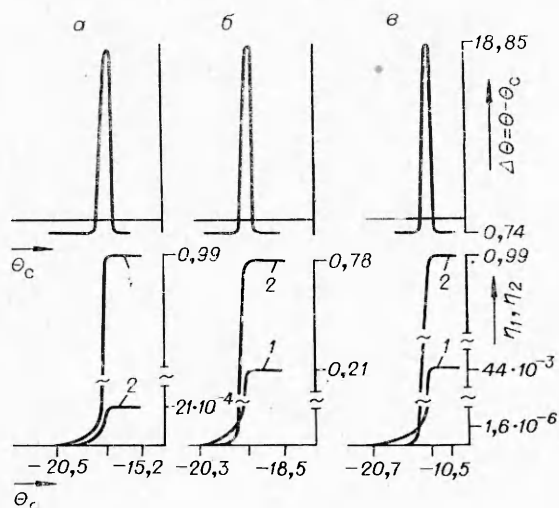


Рис. 1. Термограммы трех реакций при $\beta=0,03$, $\gamma=0,05$, $\Omega=2$.
 а) $k=1$, $\sigma=0,5$; б) $k=10^{10}$, $\sigma=0,4$; в) $k=10^8$, $\sigma=0,7$. 1 — η_1 ; 2 — η_2 .

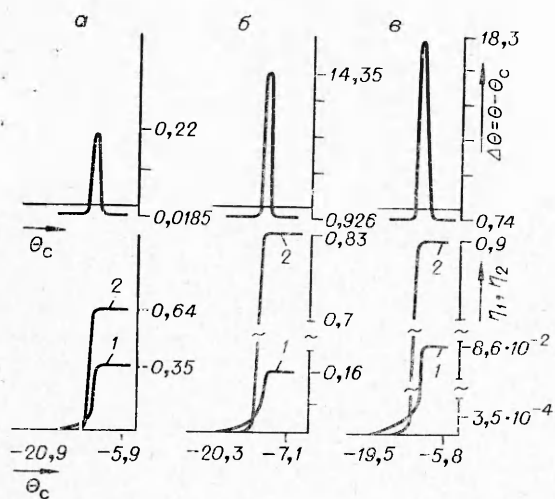


Рис. 2. Термограммы одной реакции при различных скоростях нагрева; $\beta=0,03$, $\gamma=0,05$, $\sigma=0,8$, $k=10^4$.
 а) $\Omega=0,05$; б) $\Omega=0,25$; в) $\Omega=2$. 1 — η_1 ; 2 — η_2 .

двух кинетических уравнений (2), (3) одно

$$\Omega \cdot d\eta/d\theta_c = \gamma k_{\text{эфф}} \exp[\sigma_{\text{эфф}}\theta/(1+\beta\theta)] (1-\eta)$$

и в то же время даст возможность определить, по какому из двух возможных путей идет реакция. Здесь

$$k_{\text{эфф}} = \sum_{j=1}^2 k_j \exp[(\sigma_j - \sigma)\theta/(1 + \beta\theta)];$$

$$\sigma_{\text{эфф}} = E_{\text{эфф}}/E = \sum_{j=1}^2 \lambda_j \sigma_j.$$

В качестве λ_j берется относительная скорость j -й реакции

$$\lambda_j = k_j \exp[\sigma_j\theta/(1 + \beta\theta)] / \sum_{l=1}^2 k_l \exp[\sigma_l\theta/(1 + \beta\theta)].$$

пропорция разбавления, при которой выделяется стадия с меньшей энергией активации. При малых скоростях нагрева положение области протекания обеих реакций зависит от Ω . Уменьшение скорости нагрева способствует включению реакции с меньшей энергией активации.

В работе [3] при определении критических условий теплового взрыва в статических условиях для случая нескольких параллельных реакций вводилась эффективная энергия активации. В качестве $E_{\text{эфф}}$ принималась сумма произведения E_j на некоторые весовые множители:

$$E_{\text{эфф}} = \sum_{j=1}^N \lambda_j E_j,$$

где N — число параллельных реакций. В качестве λ_j в [3] брался относительный тепловой вклад j -й реакции. Так, введенная $E_{\text{эфф}}$ позволила записать критические условия теплового взрыва в том же виде, как получено Н. Н. Семеновым для случая одной реакции. Введение $E_{\text{эфф}}$ может быть полезным и при изучении динамических режимов протекания параллельных реакций. Это позволит рассматривать вместо

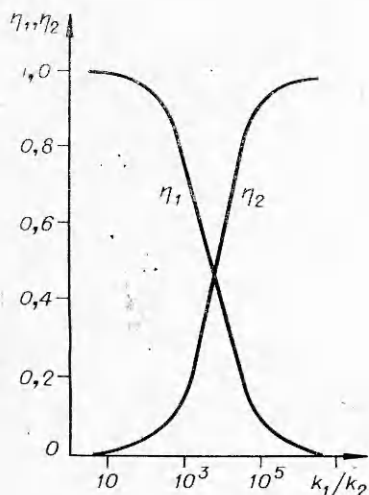


Рис. 3. Зависимость концентрации N и L в конце процесса от k ; $\beta = 0,03$, $\gamma = 0,05$, $\sigma = 0,8$, $\Omega = 2$.

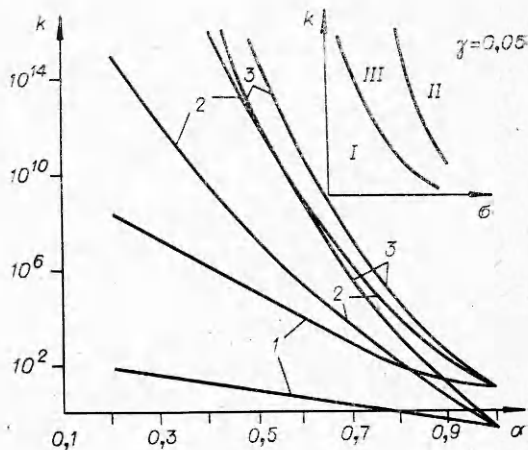


Рис. 4. Область одновременного протекания обеих реакций при $\beta = 0,03$, $\Omega = 2$. γ равно: 1 — 0,005, 2 — 0,05, 3 — 0,5.

Изменение эффективной энергии активации в зависимости от температуры среды при различных скоростях нагрева изображено на рис. 5. Когда $E_{эфф}$ успевает за время процесса достичь величины E_2 или достаточно близкого к E_2 значения, вклад второй реакции существен. В противном случае ею можно пренебречь. Если при данном Ω идет только вторая реакция, $E_{эфф} = E_2$ в самом начале процесса до начала химической реакции. Уменьшение Ω задерживает выход $E_{эфф}$ на E_2 и способствует включению первой реакции. Таким образом, если идут две параллельные реакции с разными энергиями активации, $E_{эфф}$ есть функция температуры среды, которая меняется от E_1 до E_2 ($E_1 < E_2$).

Известно, что в случае одной реакции максимум скорости реакции в условиях равномерности температуры по реакционному объему наступает раньше пика температурного отклонения [4]. Это утверждение остается справедливым для суммарной скорости в случае нескольких параллельных реакций. Доказательство этого положения аналогично сделанному в работе [4].

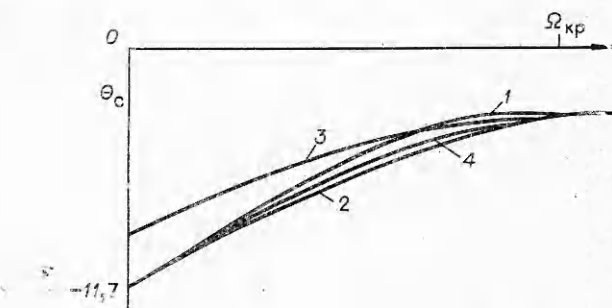
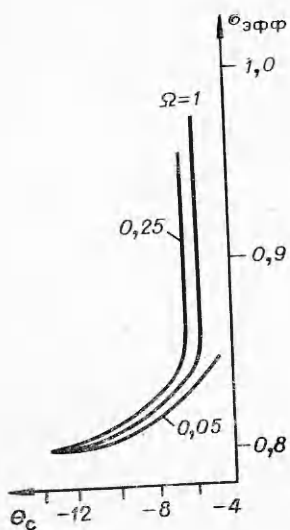


Рис. 5. Зависимость эффективной энергии активации от температуры среды при различных скоростях нагрева; $\beta = 0,03$, $\gamma = 0,05$, $\sigma = 0,8$, $k = 10^3$.

Рис. 6. Зависимость $\Theta_c(\Omega)$ в момент достижения максимума пика отклонения (1), скорости первой реакции (2), скорости второй реакции (3) и суммарной скорости (4).

Максимум суммарной скорости может совпадать с одной из элементарных скоростей и может находиться между ними. Взаимное расположение максимумов скоростей и пика отклонения меняется в зависимости от скорости нагрева (рис. 6). При очень малых скоростях нагрева пик отклонения возникает одновременно с максимумом одной из скоростей. При увеличении скорости нагрева он располагается между максимумами скоростей обеих стадий. Дальнейшее увеличение скорости нагрева приводит к тому, что обе скорости опережают пик температурного отклонения. Для скоростей нагрева больших критических все три максимума возникают практически одновременно.

Особенности протекания одной простой реакции в условиях линейного нагрева (см. рис. 4, I или II) проанализированы в работах [5—7]. Качественный характер зависимости основных характеристик процесса от параметров Ω , γ при протекании двух параллельных реакций (см. рис. 4, III) остается таким же, как для одной реакции. Площадь термического эффекта в случае нескольких параллельных реакций пропорциональна суммарному тепловому эффекту:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} (\Delta\theta + \Omega/e) d\theta_c = \Omega \sum_{i=1}^N q_i/\gamma e,$$

где $\Delta\theta = \theta - \theta_c$; N — число стадий. Квазистационарное запаздывание, как и в случае одной реакции, равно Ω/e .

На основании проведенного исследования можно сделать следующие выводы.

1. Термограммы одной или нескольких параллельных реакций качественно не различаются.

2. При малых скоростях нагрева процесс превращения независимо от соотношения скоростей элементарных стадий осуществляется реакцией с меньшей энергией активации. Для выделения стадии с большей энергией активации необходимы высокие скорости нагрева.

3. При разбавлении исходного вещества инертным происходит выделение стадии с меньшей энергией активации.

4. При исследовании параллельных реакций в условиях линейного нагрева полезно ввести в рассмотрение эффективную энергию активации.

Поступила в редакцию
15/IX 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Мержанов. ФГВ, 1973, 9, 1, 4.
2. Н. Н. Семенов. УФН, 1940, 23, 251.
3. В. Г. Абрамов, Д. А. Ваганов, Н. Г. Самойленко. Докл. АН СССР, 1975, 224, 1.
4. R. L. Reed, L. Weber, B. S. Gottfried. Ind. Eng. Chem. Fundament, 1965, 4, 1, 38.
5. В. Т. Гонтковская, В. В. Барзыкин. Изв. Сиб. отдел. АН СССР. Сер. хим. наук, 1974, 4, 68.
6. V. V. Barzykin, V. T. Gontkovskaya a. o. Proc. of the Fourth Internat. Conference on Thermal Analysis held at Budapest, Hungary, July, 8—13, 1974. Ed by Buzós. V. 1. Budapest. Acad. Kiado, 1975.
7. А. Г. Мержанов, В. В. Барзыкин. и др. Методологические основы изучения кинетики химических реакций в условиях программированного нагрева. Препринт ОИХФ АН СССР, Черноголовка, 1977.