

Е. П. ГОНЧАРОВ, Г. И. ДРИАЦКАЯ, А. Г. МЕРЖАНОВ, А. С. ШТЕЙНБЕРГ

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА РАЗБАВЛЕНИЯ В ТЕРМОГРАФИИ  
ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ  
В КОНДЕНСИРОВАННОЙ ФАЗЕ**

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 14 VIII 1970)

Метод сильного разбавления исследуемого реагирующего вещества инертным широко используется в химической кинетике для создания простых и удобных для количественной интерпретации условий протекания реакции. В данной работе предложена термографическая методика исследования кинетики химических реакций в конденсированной фазе, основанная на использовании этого приема.

Теоретическое обоснование методики проведено с учетом результатов, полученных в (1). В этой работе впервые в термографической литературе была дана схема расчета кинетических характеристик, свободная от априорных предположений о порядке реакции и позволяющая для макроодностадийных процессов определить вид кинетического уравнения со всеми входящими в него константами. Предложенный в (1) абсолютный (недифференциальный) экспериментальный метод удобен для изучения кинетики сравнительно медленных процессов (с длительностью более  $\sim 0,5$  часа). Использование сильного разбавления снимает некоторые ограничения этого метода и создает новые возможности применения термографии для количественных кинетических исследований, так как: 1) исключает самопламенение вещества (для сильноэкзотермических реакций) и возникновение больших температурных перепадов (для сильноэндотермических реакций) и, таким образом, позволяет изучать процессы с большим тепловым эффектом при более высоких, чем обычно, температурах; 2) исключает необходимость знания теплофизических свойств исследуемых веществ и их зависимости от температуры и глубины превращения; 3) снимает необходимость подбора эталонного вещества (что всегда представляет определенные трудности) и делает дифференциальную схему более простой для количественных исследований по сравнению с абсолютной (1).

Основной элемент установки, как и обычно в дифференциально-термическом анализе (д.т.а.) (2, 3) состоит из двух ячеек: ячейки-реактора и ячейки-свидетеля. Обе ячейки одинаковы и представляют собой тонкостенные цилиндрические ампулы с отношением длины к диаметру, равным  $3 \div 3,5$ . Ячейка-реактор заполняется исследуемым веществом массы  $m$  (в виде порошка или жидкости), перемешанным с порошком инертного вещества массы  $M$  при достаточно сильном разбавлении ( $M/m \sim 100$ ). Ячейка-свидетель заполняется только порошком инертного вещества той же массы.

Тепловой баланс ячеек описывается уравнениями:

$$(MC + mc) \frac{d(T_c + \Delta T)}{dt} = Qm \frac{d\eta}{dt} - \alpha S [(T_c + \Delta T) - T_0] \text{ ячейка-реактор} \quad (1)$$

$$MC \frac{dT_c}{dt} = -\alpha S (T_c - T_0) \text{ ячейка-свидетель} \quad (2)$$



с начальными условиями  $t = 0$ ,  $T_c = T_0 = T_{\text{он}}$ ,  $\Delta T = 0$ ,  $\eta = 0$ , где  $T_c$  — температура в ячейке-свидетеле  $T = T_c + \Delta T$  — температура в ячейке-реакторе,  $\eta$  — глубина превращения реагирующего вещества,  $t$  — время,  $T_0$  — температура внутренней стенки печи,  $T_{\text{он}}$  — начальная температура вещества,  $S$  — поверхность ампулы,  $\alpha$  — коэффициент теплообмена между ампулой и внутренней стенкой печи,  $Q$  — тепловой эффект реакции (на единицу массы),  $C$  и  $c$  — удельная теплоемкость соответственно инертного и исследуемого вещества.

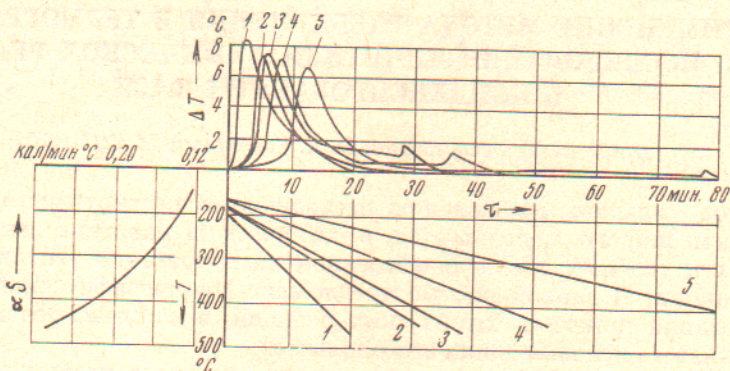


Рис. 1. Типичные термограммы разложения пироксилина при разных скоростях нагрева  $w$  (град/мин): 1 — 12; 2 — 9,5; 3 — 6,2; 4 — 4,9; 5 — 2,8.  $m = 10$  г,  $m/M = 0,01$

Вычитая (2) из (1), используя очевидное неравенство  $MC \gg mc$  и пренебрегая величинами малого порядка, получаем исходное уравнение для регистрируемого в опыте сигнала д.т.а. ( $\Delta T$ )

$$MC \frac{d(\Delta T)}{dt} = Qm \frac{d\eta}{dt} - \alpha S \Delta T, \quad t = 0, \quad \Delta t = 0, \quad \eta = 0. \quad (3)$$

Учет зависимости  $C$  и  $\alpha$  от температуры приводит к несколько иному виду уравнения (3). Однако, как показали оценки, для реального диапазона изменения параметров расхождение составляет всего 1—2%. Температурную зависимость  $C$  можно не учитывать и при интегрировании (3), а в расчетах использовать либо среднее значение  $C$  в данном температурном интервале, либо значение в точке экстремума кривой  $\Delta T(t)$ . Что касается температурной зависимости  $\alpha$ , то ее при интегрировании (3) лучше учесть. Эта зависимость определяется по уравнению (2) на основе экспериментальных значений  $T_c(t)$  и является характеристикой прибора. Расчет кинетических параметров из уравнения (3) проводится по схеме, разработанной в (11). Из эксперимента известны  $T_c$  и  $\Delta T$  и, следовательно,

$$T = T_c + \Delta T = f_1(a, t), \quad (4)$$

где  $a$  — параметр, характеризующий условия нагрева (при линейном изменении  $T_0$  — скорость нагрева). Используя (3), получаем

$$Q = \frac{S}{m} \int_0^{\infty} \alpha \Delta T dt,$$

$$\frac{d\eta}{dt} = \frac{1}{Qm} \left[ MC \frac{d(\Delta T)}{dt} + \alpha S \Delta T \right] = f_2(a, t), \quad (5)$$

$$\eta = \frac{1}{Qm} \left[ MC \Delta T + S \int_0^t \alpha \Delta T dt \right] = f_3(a, t). \quad (6)$$



Исключая из (4) — (6)  $a$  и  $t$  получаем кинетическое уравнение в виде

$$F(d\eta/dt, \eta, T) = 0 \text{ или } d\eta/dt = \Phi(T, \eta). \quad (7)$$

Дальнейшая обработка (7) и получение кинетических параметров проводится обычными в химической кинетике методами.

Разработанная методика применена для изучения кинетики термического разложения нитроклетчатки (пироксилина № 1). В литературе описана кинетика полного термического разложения пироксилина при температурах 140—165° С (данные Г. Б. Манелиса с сотрудниками<sup>(4)</sup>) и начальных стадий при более высоких температурах 210—350° (данные, полученные методами воспламенения<sup>(5-8)</sup>). Поэтому представлялось интересным использовать возможности данной методики для изучения кинетики полного разложения пироксилина в более высокотемпературной, чем в<sup>(4)</sup>, области.

На рис. 1—3 представлены экспериментальные и расчетные данные, полученные описанным методом. Использовались смеси порошков пироксилина и окиси алюминия при  $m/M = (5 \div 15) \cdot 10^{-3}$ . Как показывают расчеты, проведенные на основе теории теплового взрыва<sup>(9-12)</sup>, в данных условиях исключено самовоспламенение как навески в целом (из-за больших значений критерия  $\gamma$  картина теплового самоускорения сильно вырождена), так и отдельных частиц пироксилина (скорости нагрева намного меньше критических).

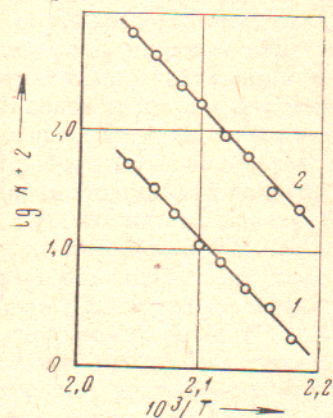


Рис. 3. Кинетические константы высокотемпературного разложения пироксилина: 1 —  $K_1$ ; 2 —  $K_2$

где  $E_{1,2}$  и  $K_{0,1,2}$  — соответственно энергии активации и предэкспоненты мономолекулярной и автокаталитической констант.

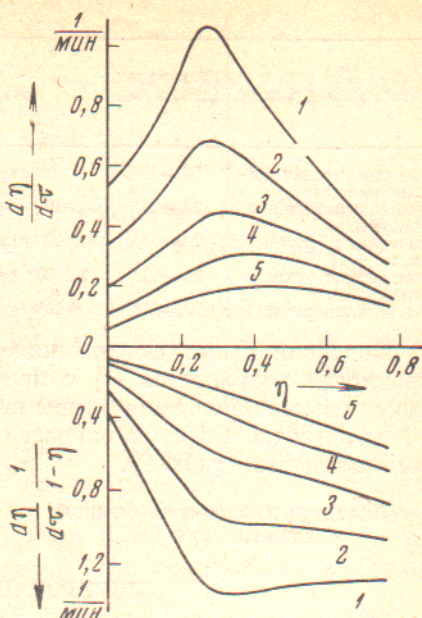


Рис. 2. Расчетная зависимость скорости термического разложения пироксилина от глубины превращения при  $T = \text{const}$  (°C): 1 — 217,2; 2 — 212,4; 3 — 207,8; 4 — 203,2; 5 — 198,7

Процесс разложения пироксилина можно в первом приближении разбить на две стадии. В первой выделяется около 650 кал/г, во второй происходит разложение конденсированного остатка стадии 1 с резко (более чем на два порядка) снизившейся скоростью. Общее количество выделившегося тепла ( $900 \pm 100$ ) кал/г. Четко выраженная двухстадийность позволяет провести кинетическую обработку данных, соответствующих первой стадии, положив  $\eta = 1$  при  $Q = 650$  кал/г. До  $\eta = 0,25$  полученные данные можно удовлетворительно описать уравнением автокатализа первого порядка

$$\frac{d\eta}{dt} = K_{01} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) (1 - \eta) + K_{02} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \eta (1 - \eta),$$



Таблица 1

Метод исследования	Температ. диапазон, °С	$K_1$ , сек <sup>-1</sup>	$K_2$ , сек <sup>-1</sup>	Источник
Изотермическая калориметрия	140—165	$10^{10}$ exp (-47000/RT)	$10^{12}$ exp (-31000/RT)	(4)
Самовоспламенение частиц	223—255	$5,6 \cdot 10^{18}$ exp (-48500/RT)	—	(5)
Зажигание потоком газа	290—350	$5,5 \cdot 10^{18}$ exp (-48000/RT)	—	(6)
Контактное зажигание д.т.а.	212—242	$2,1 \cdot 10^{18}$ exp (-47000/RT)	—	(7)
с разбавлением	182—217	$6 \cdot 10^{18}$ exp (-47000/RT)	$7 \cdot 10^{19}$ exp (-47000/RT)	Настоящ. работа

Подобная схема разложения пироксилина была установлена в (4). Сравнение результатов (4) с полученными в данной работе, показывает, что с повышением температуры неизменным остается лишь выражение для 1-й константы. Об этом свидетельствуют и данные, полученные методом воспламенения (табл. 1).

Институт химической физики  
Академии наук СССР

Поступило  
14 VIII 1970

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Г. Мержанов, В. Г. Абрамов, Л. Т. Абрамова, ЖФХ, 41, 1, 179 (1967). <sup>2</sup> Л. Г. Берг, Введение в термографию, «Наука» 1969. <sup>3</sup> Г. О. Пилоян, Введение в теорию термического анализа, М., 1964. <sup>4</sup> Г. Б. Манелис, Ю. И. Рубцов и др., Кинетика и катализ, 3, 1, 42 (1962). <sup>5</sup> Ю. М. Григорьев, Э. И. Максимова, А. Г. Мержанов, Научно-технич. проблемы горения и взрыва, 1, 1, 93 (1965). <sup>6</sup> В. И. Лисицкий, А. Г. Мержанов, Там же, 1, 2, 62 (1965). <sup>7</sup> А. С. Штейнберг, В. Б. Улыбин и др., Инж.-физ. журн. 10, 4, 482 (1966). <sup>8</sup> А. Г. Мержанов, Comb. and Flame, 11, 3, 201 (1967). <sup>9</sup> А. Г. Мержанов, Е. Г. Зеликман, В. Г. Абрамов, ДАН, 180, № 3 (1968). <sup>10</sup> А. Г. Мержанов, А. Г. Струнина, Научно-технич. проблемы горения и взрыва, 1, 1, 59 (1965). <sup>11</sup> А. Г. Струнина, В. Т. Гонтковская, А. Г. Мержанов, Физ. горения и взрыва, 1, № 3, 36 (1965). <sup>12</sup> Ю. М. Григорьев, А. Г. Мержанов, К. В. Прибыткова, Журн. прикл. мех. и техн. физ. 5, 17, 1965.