

О. Е. КАШИРЕНИНОВ, В. А. КУЗНЕЦОВ, Г. Б. МАНЕЛИС

ВЫЧИСЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ БЫСТРЫХ, ГАЗОФАЗНЫХ, СИЛЬНО ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, СОПРОВОЖДАЮЩИХСЯ ОБРАЗОВАНИЕМ КОНДЕНСИРУЮЩИХСЯ ПРОДУКТОВ, ИЗ ДАННЫХ МЕТОДА ДИФФУЗИОННЫХ ПЛАМЕН

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 14 VIII 1973)

Температурный вариант метода диффузионных пламен Поляни (1), предложенный Гарвином и Кистяковским (2), один из наиболее удобных и простых для изучения кинетики быстрых бимолекулярных реакций в газовой фазе. Этот метод позволяет на основании экспериментального профиля температур в сферической зоне взаимодействия двух реагентов вычислить константу скорости реакции. Как известно, метод (2) заключается в следующем.

Из точечного источника в атмосферу одного из реагентов М, разбавленного инертным газом, вводится другой (сопловой) реагент N. Обычно в эксперименте $[M] \gg [N]$ и предполагается, что в опыте по объему $[M] = \text{const}$. При правильно подобранных условиях протекающие при этом процессы достаточно точно описываются уравнениями диффузии и теплопроводности с учетом химической реакции

$$\begin{aligned} \frac{D_0}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dn}{dr} \right) - k_0 mn &= 0, \\ -\frac{\lambda_0}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dT}{dr} \right) + q_0 k_0 mn &= 0, \end{aligned} \quad (1)$$

где D_0 — коэффициент диффузии N в атмосфере; λ_0 — коэффициент теплопроводности атмосферы; m, n — концентрации M и N соответственно; k_0 — константа скорости реакции; q_0 — тепловой эффект реакции; r — расстояние от источника N.

Решение системы уравнений (1) при граничных условиях:

$$\begin{aligned} 4\pi r^2 D_0 \frac{dn}{dr} \Big|_{r=r_0} &= -\varphi_0, \quad n=0 \text{ при } r \rightarrow r_{0p}, \\ 4\pi r^2 \lambda_0 \frac{dT}{dr} \Big|_{r=r_0} &= 0, \quad T=T_0 \text{ при } r \rightarrow r_{0p}, \end{aligned}$$

где φ_0 — скорость подачи N; r_{0p} — расстояние от сопла, на котором $n \rightarrow 0$; дает для градиентов температуры, возникающих в зоне за счет реакции

$$\Delta T = T - T_0 = \frac{q_0 \varphi_0}{4\pi \lambda_0} \left(\frac{1 - e^{-\omega_0 r}}{r} \right) - \frac{q_0 \varphi_0}{4\pi \lambda_0} \left(\frac{1 - e^{-\omega_0 r_{0p}}}{r_{0p}} \right), \quad (2)$$

где $\omega_0^2 = k_0 m / D_0$, T_0 — температура на расстоянии r_{0p} от источника, на котором $n=0$.

Обычно эксперимент проводят так, что $\omega_0 r_{0p} > 1$. Тогда при $r \rightarrow r_{0p}$

$$\Delta T r \rightarrow \frac{q_0 \varphi_0}{4\pi \lambda_0} \left(1 - \frac{r}{r_{0p}} \right) = A(r).$$

По профилю температуры в зоне реакции можно определить величину ω_0 как тангенс угла наклона прямой

$$\ln [f(r)] = \ln [A(r) - \Delta T r]. \quad (3)$$

Зная величину ω_0 , нетрудно вычислить k_0 .

Следует отметить, что для правильного использования метода необходим учет ряда факторов, детальный анализ которых дан в работах (3-5). Однако применимость разработанного Гарвиным и Кистяковским метода обработки экспериментальных данных ограничена еще и некоторыми принципиальными условиями, главными из которых являются незначительные градиенты температур, позволяющие считать k_0 , D_0 и λ_0 постоянными по всей зоне, и отсутствие второй химической реакции или какого-либо другого процесса, протекающего со скоростью, сопоставимой со скоростью реакции $N+M \rightarrow S$ и дающего свой вклад в измеряемые градиенты температур.

В настоящей работе описаны приближенные методы расчета кинетических параметров быстрых газофазных реакций, протекающих в условиях значительных градиентов температур в зоне и сопровождающихся конденсацией продуктов.

Реакции с образованием конденсирующихся продуктов в. Наиболее простым способом измерения температуры в зоне является использование термометра. Конденсация продуктов реакции на термометрах вносит существенный вклад в измеряемую температуру, и система уравнений (1) должна быть дополнена уравнением теплового баланса для термометра. В стационарном случае и при отсутствии конвекции, когда критерии Нуссельта и Шервуда равны,

$$T_s - T = q_1 D_1 s / \lambda_0, \quad (4)$$

где T_s — температура спая термометра, T — температура газа, q_1 — теплота конденсации, s — концентрация конденсирующегося продукта S , D_1 — коэффициент диффузии S в атмосфере. Концентрация S в газовой фазе при условии слабого влияния конденсации на термометрах на ее величину описывается уравнением

$$\frac{D_1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{ds}{dr} \right) + k_0 m n = 0. \quad (5)$$

Уравнение материального баланса системы (1) и уравнение (5), интегрируемое при граничных условиях

$$4\pi r^2 D_1 ds/dr \Big|_{r \rightarrow 0} = 0 \quad s=0 \text{ при } r \rightarrow r_{0k},$$

где r_{0k} — расстояние от источника соплового реагента, на котором S (газ) = 0, позволяют найти связь между s и n (так как очевидно, что $r_{0p} \ll r_{0k}$):

$$s = \frac{\Phi_0}{4\pi D_1} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_{0k}} \right) - \frac{D_0}{D_1} n. \quad (6)$$

Полагая, что конденсация на термометрах не влияет на температуру газа и подставляя значение T из (2) в уравнение (4), в предположении, что $\omega_0 r_{0p} > 1$ и $T_s = T_0$ при $r \rightarrow r_{0k}$, получаем

$$\Delta T_s r = \frac{q_0 \Phi_0}{4\pi \lambda_0} \left(1 - \frac{r}{r_{0p}} \right) + \frac{q_1 \Phi_0}{4\pi \lambda_0} \left(1 - \frac{r}{r_{0k}} \right) - \frac{(q_0 + q_1) \Phi_0}{4\pi \lambda_0} e^{-\omega_0 r}, \quad (7)$$

где $\Delta T_s = T_s - T_0$.

Анализ уравнения (7) показывает, что для обычных условий эксперимента график функции $\Delta T_s r = f(r)$ должен иметь вид, приведенный на рис. 1. Действительно, кривые такого типа были получены (8) при расчете радиального распределения радикалов в сферической зоне диффузионного пламени с учетом их рекомбинации, а также в нашей лаборатории при исследовании реакции паров Mg с O_2 , приводящей к образованию MgO , конденсирующейся на термометрах.

Из уравнения (7) следует, что в области r , ограниченной асимптотой I (рис. 1), вклад в регистрируемое тепловыделение определяется реакцией

и конденсацией. В области $r > r_x$ тепловыделение определяется только конденсацией и величина $(\Delta T, r)$ асимптотически стремится к прямой II, описываемой членом $\frac{q_1 \Phi_0}{4\pi r \lambda_0} \left(1 - \frac{r}{r_{0R}}\right)$ уравнения (7), что формально соот-

ветствует диффузии s из «источника» $(0, r_x)$. Из этого следует, что оперируя разностью асимптот I и II, применяя затем обычную обработку (см. (3)) по кривым $\Delta T, r = f(r)$, можно вычислять константы скорости первичных газофазных реакций.

Этот метод обработки может быть использован и при исследовании других комбинаций процессов, одновременно протекающих в зоне диффузионного пламени.

Реакции, приводящие к возникновению больших градиентов температур. В случае больших разогревов в зоне в систему уравнений (1) необходимо вводить экспоненциальную зависимость k_0 от температуры. Срав-

нительно слабой зависимостью от температуры величин D_0 и λ_0 в этом случае можно пренебречь. Тогда уравнения, описывающие процессы в зоне, будут иметь вид:

$$\frac{D_0}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dn}{dr} \right) - k_0 e^{-E/RT} mn = 0, \quad (8)$$

$$\frac{\lambda_0}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dT}{dr} \right) + q_0 k_0 e^{-E/RT} mn = 0,$$

где E — энергия активации реакции.

Для решения этой системы применялся метод разложения экспоненты (7)

$$\Delta_\xi \theta + \delta_0 n e^0 = 0, \quad (9)$$

$$\Delta_\xi n - \omega_0^2 r_{0p}^2 n e^0 = 0,$$

где $\xi = r/r_{0p}$, $\theta = E/RT_0^2 (T - T_0)$, $\delta_0 = q_0 E r_{0p}^2 k_0 e^{-E/RT_0} m / RT_0^2 \lambda_0$,

$$\omega_0^2 = \frac{k_0 m}{D_0} e^{-E/RT_0}.$$

Для решения системы (9) был использован метод усреднения с весом, описанный в (8). В качестве весовой принималась первая собственная функция задачи:

$$\Delta V + \lambda V = 0, \quad V_{\xi=1} = 0,$$

которая нормировалась так, чтобы $\int_0^1 V \xi^2 d\xi = 1$. Поделив почленно первое уравнение системы (9) на второе и учитывая подобие полей концентрации и температуры, можно получить связь θ и n :

$$\theta = \delta_0 n^* / (\omega_0^2 r_{0p}^2),$$

где n^* — концентрация, отсчитываемая от начального значения. Тогда первое уравнение системы (9) дает после усреднения:

$$e^{\bar{\theta}} = \pi^2 / (\omega_0^2 r_{0p}^2). \quad (10)$$

Раскрывая вид параметров θ и ω_0 для различных T_0 , можно найти величину энергии активации, так как все остальные величины, входящие в уравнение (10), известны из эксперимента:

$$E = \frac{R \ln [r_{0p2}^2 m_1 D_{01} / (r_{0p1}^2 m_2 D_{02})]}{[\Delta T_1 / T_{01}^2 - \Delta T_2 / T_{02}^2 - (T_{02} - T_{01}) / T_{02} T_{01}]}$$

Очевидным и естественным недостатком такой обработки является невозможность прямого расчета k_0 . Однако при исследовании сильно экзотермических реакций методом диффузионных пламен обычно есть возможность проведения одного — двух экспериментов при настолько низких значениях T_0 , что температурные градиенты в зоне достаточно малы. Из этих экспериментов с помощью обычной обработки можно определить только значения k_0 , которые из-за узости температурного интервала не позволяют надежно вычислить энергию активации. Сочетание же этих значений k_0 с независимо вычисленной величиной E дает полную кинетическую информацию об исследуемой реакции.

В заключение необходимо отметить, что мы не останавливались на анализе различных экспериментальных аспектов термпарного варианта метода диффузионных пламен. Такой анализ был проведен в уже упомянутых работах (2, 3, 5). Вопросы, связанные с точностью термпарного измерения температур в зоне диффузионного пламени при наличии конденсации продуктов на термпаре, детально рассмотрены в работах Деккера (9). Естественно, что для получения корректных результатов с использованием предлагаемых методов расчета, существенно расширяющих возможности метода диффузионных пламен, при проведении экспериментов необходим учет выводов, вытекающих из упомянутых исследований.

Авторы благодарят Б. И. Хайкина за ценные обсуждения настоящей работы.

Отделение Института химической физики
Академии наук СССР
Черноголовка Московской обл.

Поступило
17 VII 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ M. Polanyi, Atomic Reaction, London, 1932. ² D. Garvin, V. P. Guinn, G. B. Kistiakowsky, Disc. Farad. Soc., № 17, 32 (1954). ³ F. T. Smith, J. Chem. Phys., v. 22, 1605 (1954). ⁴ W. Heller, Trans. Farad. Soc., v. 33, 1556 (1937). ⁵ J. F. Reed, B. S. Rabinovitch, J. Phys. Chem., v. 59, 261 (1955). ⁶ Б. В. Павлов, Л. Ю. Русин, Кинетика и катализ, т. 7, 961 (1966). ⁷ Д. А. Франк-Каменецкий, ЖФХ, т. 13, 738 (1939). ⁸ В. В. Барзыкин, В. Т. Гончаровская и др., Журн. прикл. мех. и техн. физ., № 3, 113 (1964). ⁹ B. E. L. Deckker, F. P. H. Dinnendahl, WS/CI, Paper 71-22; Mechanical Engineering Dept., Univ. of Saskatchewan, Saskatoon, 1971.