

В. А. ПОЛУЭКТОВ

**К РАСЧЕТУ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ  
РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКОГО РЕАКТОРА  
ДЛЯ ЖИДКОФАЗНЫХ ЦЕПНЫХ РЕАКЦИЙ**

(Представлено академиком Я. М. Колотыркиным 24 IX 1973)

Наиболее удобным и экономичным радиационно-химическим реактором для жидкофазных цепных реакций является цилиндрический аппарат с линейным источником гамма-излучения, расположенным по оси. Одним из способов расчета производительности такого реактора является следующий: а) известным методом вычисляется распределение мощности дозы по радиусу аппарата (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>, <sup>3</sup>); б) полученная зависимость аппроксимируется подходящей легко интегрируемой в квадратурах функцией; в) по известной зависимости скорости реакции от мощности дозы (для хорошо перемешивающихся реагентов) вычисляется производительность реактора

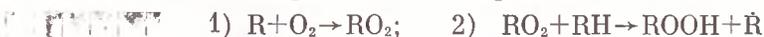
$$Q = \int_0^R W dv, \quad (1)$$

где  $W$  — скорость реакции, а  $v$  — объем.

Очень удобной и достаточно точной для вычислений аппроксимирующей функцией зависимости мощности дозы от радиуса реактора является (<sup>4</sup>)

$$I = aR^{-b}, \quad (2)$$

где  $I$  — мощность дозы,  $R$  — расстояние точки от оси облучателя,  $a$  и  $b$  — постоянные. Многие цепные жидкофазные реакции протекают так, что в процессе продолжения цепи участвуют две активные частицы (атомы или радикалы). В этом случае одно звено цепи состоит из двух элементарных реакций. Например, при низкотемпературном окислении алкилбензолов до гидроперекисей цепь продолжается по реакциям

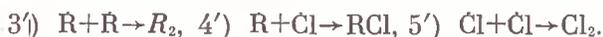


при хлорировании органических соединений по реакциям

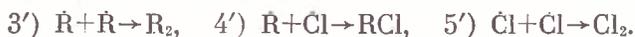


Участие двух частиц в продолжении цепи характерно для реакций бромирования, присоединения треххлористого фосфора к олефинам, гидробромирования и гидрохлорирования непредельных соединений, алкилирования, сополимеризации и многих других.

Для цепной реакции, протекающей в жидкой фазе между хорошо очищенным реагентом и в сосуде достаточно больших размеров, характерен квадратичный обрыв цепи. Поскольку в продолжении цепи участвует две частицы, то должны иметь место три элементарные реакции обрыва цепи. Например, для реакции окисления:



для хлорирования:



Применяя принцип квазистационарных концентраций для активных частиц, можно найти общее выражение для скорости реакции. Например, для скорости окисления <sup>(5)</sup>:

$$W = \frac{k_2[\text{RH}]\sqrt{W_i}}{\sqrt{k_3 + k_4 \frac{[\text{RH}]}{[\text{O}_2]} \frac{k_2}{k_1} + k_3 \frac{k_2}{k_1} \left[ \frac{[\text{RH}]}{[\text{O}_2]} \right]^2}}, \quad (3)$$

где  $[\text{RH}]$  — концентрация углеводорода,  $[\text{O}_2]$  — концентрация кислорода,  $k_i$  — соответствующая константа скорости элементарной реакции, а  $W_i$  — скорость зарождения начальных центров реакции.

При иницировании реакций ионизирующей радиацией

$$W_i = IG_0 \cdot 10^{-2}, \quad (4)$$

здесь  $I$  — мощность дозы выражена в эв/см<sup>3</sup>·сек,  $G_0$  — радиационно-химический выход активных частиц, зарождающих цепи. Следовательно, скорость реакции пропорциональна корню квадратному из мощности дозы. Для дальнейших вычислений выражение (3) удобно записать в виде

$$W = \alpha\sqrt{I}, \quad (5)$$

где  $\alpha$  — величина не зависящая от мощности дозы. Подставляя (5) и (2) в (1), для производительности реактора найдем

$$Q = \int_{R_1}^{R_2} \alpha\sqrt{a}R^{-b} 2\pi HR dR = \frac{4\pi H\alpha\sqrt{a}}{4-b} (\sqrt{R_2^{4-b}} - \sqrt{R_1^{4-b}}). \quad (6)$$

Можно вычислить производительность реактора, используя также величину средней мощности дозы по объему реактора. Средняя мощность дозы <sup>(4)</sup>

$$I = \frac{1}{V} \int_V I dv = \frac{2a(R_2^{2-b} - R_1^{2-b})}{(2-b)(R_2^2 - R_1^2)}. \quad (7)$$

Производительность аппарата при средней мощности дозы  $\bar{I}$

$$Q = \pi H(R_2^2 - R_1^2) \alpha\sqrt{\bar{I}} = \pi H\alpha \sqrt{\frac{2a}{2-b}} \sqrt{(R_2^{2-b} - R_1^{2-b})(R_2^2 - R_1^2)}. \quad (8)$$

Отношение точно вычисленной производительности реактора к производительности, вычисленной по средней мощности дозы, будет:

$$\frac{Q}{\bar{Q}} = \frac{4\sqrt{2-b}(\sqrt{R_2^{4-b}} - \sqrt{R_1^{4-b}})}{(4-b)\sqrt{2}\sqrt{(R_2^{2-b} - R_1^{2-b})(R_2^2 - R_1^2)}}. \quad (9)$$

Отношение зависит от толщины слоя реагентов и величины  $b$ . Обычно  $b < 2$  и часто составляет величину 1,4 — 1,7. Отношение (9) для заданных размеров реактора остается практически постоянным и близко к единице. Когда  $b=0$ , то (9) равно единице, когда  $b=2$  формула (9) недействительна. В этом случае справедливы равенства:

$$Q = 2\pi\alpha\sqrt{a} \cdot H(R_2 - R_1), \quad \bar{I} = \frac{2a}{R_2^2 - R_1^2} \ln \frac{R_2}{R_1}, \quad (10)$$

$$\bar{Q} = \pi\alpha\sqrt{2a} \cdot H \sqrt{(R_2^2 - R_1^2) \ln \frac{R_2}{R_1}}, \quad Q/\bar{Q} = \sqrt{2}(R_2 - R_1) / \sqrt{(R_2^2 - R_1^2) \ln R_2/R_1}.$$

Задавшись размерами аппарата, например  $R_1=5$  см,  $R_2=35$  см (размеры близки к реальным), из (10) следует, что  $Q/\bar{Q}=0,88$ . Для промежуточных значений величины  $b$ ,  $0 \leq b \leq 2$ , отношение составляет  $1 \geq Q/\bar{Q} \geq 0,88$ . При заданной величине  $b$  отношение  $Q/\bar{Q}$  изменяется незначительно при изме-

нении  $R_2-R_1$ . Так, при  $b=2$  и  $5 \leq R_2-R_1 \leq 40$ ,  $0,85 \leq Q/\bar{Q} \leq 0,98$ ; при  $b=1,5$ ,  $0,9 \leq Q/\bar{Q} \leq 0,99$ . Таким образом, для реальных размеров радиационно-химического аппарата с ошибкой, не превышающей 10%,  $Q=\bar{Q}$ . Обычно производительность реактора задана, поэтому задавшись средней мощностью дозы легко рассчитать объем реактора по формуле (8). В (4) показано, что начиная с толщины слоя жидкости  $R_2-R_1=30-40$  см энергетический к.п.д. реактора растет очень медленно. Поэтому для реального аппарата радиус будет составлять величину, близкую к 30–40 см. Отсюда легко вычислить высоту слоя реагирующей жидкости. Зная объем реактора, по заданной средней мощности дозы легко вычислить суммарную активность облучателя по формуле (5) в (4). Однако расчет производительности реактора с использованием выражения (3) справедлив только для начального времени реакции, так как с увеличением глубины превращения скорость реакции уменьшается. Очень часто цепной процесс проводится при таком соотношении реагентов, температуре и скорости инициирования, что имеет место только одна из трех реакций обрыва цепи, в этом случае уравнение (3) упрощается. Так, например, уже при парциальном давлении кислорода в окисляющем газе более 100 мм рт. ст., как правило, имеет место обрыв цепи путем рекомбинации перекисных радикалов. В этом случае (3) переходит в  $W = \frac{k_2}{\sqrt{k_3}} \sqrt{W_i} [RH]$ . Обозначая концентрацию окисляющегося уг-

леводорода через  $M$ , концентрацию образующегося конечного продукта реакции через  $x$  и  $K = (k_2/\sqrt{k_3}) \sqrt{W_i}$ , можно записать  $dx/dt = K(M_0 - x)$ , где  $M_0$  — начальная концентрация окисляющегося углеводорода. Для кинетической кривой при граничных условиях  $t=0$ ,  $M=0$  получаем

$$x = M_0 [1 - \exp(-Kt)], \quad (11)$$

а также  $W = W_0 \exp(-Kt)$ , где  $W_0 = KM_0$  — начальная скорость реакции. Для времени достижения конверсии  $\beta$ , т. е. когда  $x = \beta M_0$ ,  $\tau = -\ln(1-\beta)/K$ . При этом средняя скорость реакции от начала и до  $x = \beta M_0$  будет

$$\bar{W} = -\frac{\beta K}{\ln(1-\beta)} M_0 = -\frac{\beta}{\ln(1-\beta)} W_0. \quad (12)$$

Так, например, для достижения степени конверсии  $\beta=0,5$  средняя скорость  $\bar{W}=0,72 W_0$ , а для  $\beta=0,7$ ;  $\bar{W}=0,59 W_0$ . Таким образом, с увеличением конверсии средняя скорость уменьшается и для заданной производительности необходимо работать при больших средних мощностях дозы, а отсюда следует, что реактор должен иметь большую активность облучателя. При расчете производительности аппарата по формуле (8) необходимо вводить поправочный множитель  $-\beta/\ln(1-\beta)$ , если процесс проводится в периодическом режиме. Если процесс проводится в непрерывном режиме при сильном перемешивании реагентов, то скорость реакции для заданной конверсии будет

$$W = W_0(1-\beta), \quad (13)$$

а поправочный коэффициент  $(1-\beta)$ .

Полученные результаты были применены для расчета производительности радиационно-химического аппарата синтеза изомеров — окиси трихлорэтилена и хлорангида дихлоруксусной кислоты путем жидкофазного окисления трихлорэтилена кислородом. Описание установки приведено в (6, 7). Для синтеза применяли стандартный эмалированный цилиндрический реактор высотой 62,5 см и внутренним диаметром 50 см с линейным источником излучения по оси аппарата. Внешний диаметр гильзы, в которую вводили источники, составлял 6 см. Распределение мощности дозы в реагентах по радиусу реактора измеряли ферросульфатной дозиметрией; оно хорошо описывалось функцией  $I = 4,910^{16} R^{-1,2}$  эв/см<sup>3</sup>·сек с точностью  $\pm 7\%$ .

В результате лабораторного исследования кинетики окисления трихлорэтилена была найдена зависимость скорости реакции от различных параметров при больших концентрациях кислорода <sup>(8)</sup>

$$W = 5 \cdot 10^{-7} \exp(-8000/RT) M \sqrt{W_i}, \quad (14)$$

где  $W$  — скорость образования суммы изомеров в молек/см<sup>3</sup>·сек,  $M$  — концентрация трихлорэтилена в молек/см<sup>3</sup>,  $T$  — температура в °К,  $R=2$ ,  $W_i$  — скорость образования начальных центров реакций (вычисляется по формуле (4),  $G_0=3,5$ ). В одном из опытов в реактор загрузили 117,0 кг трихлорэтилена; окисление проводили при температуре 70°С, продувая через реактор 3 м<sup>3</sup>/час сухого кислорода при атмосферном давлении и сильном струйном перемешивании реагентов. После 9 час. работы установки было получено 119,0 кг окисленной массы, в которой содержалось 72,7% окиси и хлорангидрида; унос трихлорэтилена составил 6,4%. Конверсия трихлорэтилена при этом составила  $\beta=0,66$ .

Рассчитанная производительность реактора по формуле (6) с учетом поправки на конверсию (аппарат работал в периодическом режиме) была меньше на 11,5% от наблюдавшейся, т.е. расчет в пределах допустимых ошибок измерения совпадает с экспериментом.

Поступило  
14 IX 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. Х. Брегер, В. И. Вайнштейн и др., Основы радиационно-химического аппаратостроения, М., 1967. <sup>2</sup> Н. Г. Гусев и др., Защита от излучения протяженных источников, М., 1961. <sup>3</sup> Н. Г. Гусев, Справочник по радиоактивным излучениям и защите, М., 1956. <sup>4</sup> В. Б. Осипов, Л. Д. Соловизина и др., В кн. Радиационная техника, в. 3, М., 1969, стр. 23, стр. 105. <sup>5</sup> Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, «Наука» 1965. <sup>6</sup> В. И. Волгин, Г. Н. Лисов и др., Сборн., Радиационная химия, М., 1972, стр. 473. <sup>7</sup> В. А. Полуэктов, И. В. Добров, Ю. Я. Мехрюшев и др., Сборн. Радиационная химия, М., 1972, стр. 137. <sup>8</sup> В. А. Полуэктов, Ю. Я. Мехрюшев, ЖФХ, т. 45, 2335 (1971).