

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЛОБАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ ГАЗОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ ОКИСЛЕНИЯ ПО СКОРОСТИ ТЕПЛО ВЫДЕЛЕНИЯ В ПРОТОЧНОМ РЕАКТОРЕ ИДЕАЛЬНОГО ВЫТЕСНЕНИЯ

Я. А. Лисочкин, В. И. Позняк

РНЦ «Прикладная химия», 197198 Санкт-Петербург

В проточном реакторе идеального вытеснения при сильном разбавлении азотом получены кривые тепловыделения в процессе газофазного взаимодействия кислорода с 1,1-диметилгидразином, диметилформамидом, керосином (топливо Т-1), 1-метил-1,2-дициклопропилциклопропаном, н-бутанолом и толуолом. По этим данным оценены значения кинетических констант процессов. Сопоставлением результатов расчетов параметров самовоспламенения с имеющимися экспериментальными данными показана адекватность полученных кинетических моделей химическим процессам, приводящим к самовоспламенению горючих смесей.

В работе [1] рассмотрены возможности и ограничения применения глобальных кинетических моделей высокотемпературных газофазных реакций для описания основных характеристик процессов горения и приведены глобальные кинетические параметры ряда таких реакций. В настоящей работе представлены дополнительные данные по кинетике газофазного окисления некоторых веществ, полученные в проточном реакторе идеального вытеснения в режиме, близком к адиабатическому.

Подобная установка использовалась ранее для получения кинетических констант в Принстонском университете [2]. Его сотрудниками был рассмотрен вопрос о возможных погрешностях при измерении скорости реакций, связанных с турбулентными пульсациями температуры и концентрации реагентов и продольным тепло- и массопереносом [3]. Было показано, что в широком диапазоне режимных параметров этими погрешностями можно пренебречь. Результаты, полученные на установке Принстонского университета в течение 1957–1976 гг., представлены в [1].

Принципиальная схема установки, использованной в настоящей работе, показана на рис. 1. Основная ее особенность — применение реактора сравнительно большого диаметра (50 мм). Это дает следующие преимущества: удобство замера температуры реагирующей смеси; снижение вклада гетерогенных реакций, протекающих на стенках, в общий итог; возможность работы в режиме, близком к адиа-

батическому, что снижает погрешности, связанные с учетом теплотерь в стенки реактора. Время пребывания в реакторе $10 \div 150$ мс.

В результате экспериментов по этой методике получены температурные профили реагирующей газовой смеси по длине реактора при

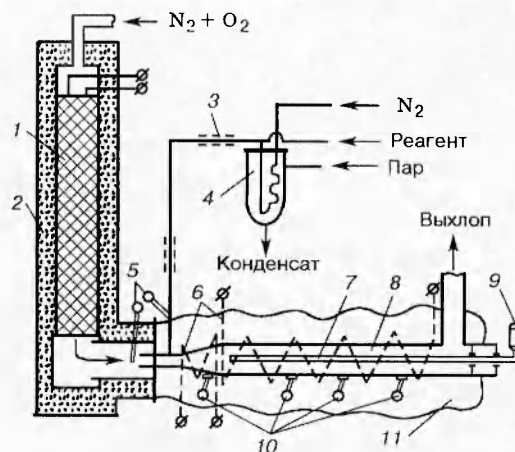


Рис. 1. Принципиальная схема установки:

1 — электрообогреваемая насадка; 2 — засыпная теплоизоляция; 3 — обогрев трубопроводов; 4 — нагреватели-испарители реагентов; 5 — термометры, измеряющие температуру газов и паров на входе в реактор; 6 — электрообогрев реактора; 7 — передвижная термопара; 8 — реактор; 9 — электродвигатель привода передвижной термопары; 10 — термометры, приваренные к стенкам реактора; 11 — теплоизоляция

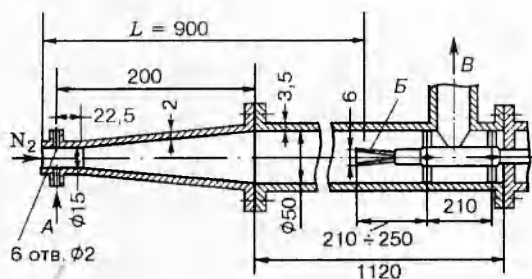


Рис. 2. Реактор (материал — сталь X18H10T):

А — ввод паров реагентов в смеси с азотом; Б — передвижная термопара; В — выхлоп; L — длина хода термопары

различных начальных температурах и концентрациях реагентов.

Для снижения скорости реакции и перепада температур по длине реактора реагенты разбавляли азотом, основной поток которого подавался в головную часть реактора через регенеративный электронагреватель. Пары высококипящих реагентов в смеси с азотом вводились в основной поток перпендикулярно оси реактора (рис. 2) как непосредственно перед входом в реактор, так и перед нагревателем.

Температуру газа в реакторе измеряли с помощью перемещающейся вдоль его оси термопары. Ее горячий спай, выполненный в виде нити, расположенной в плоскости, перпендикулярной оси реактора, изготавливали из термоэлектродов диаметром 0,05 мм сваркой встык без утолщения. Для снижения каталитического эффекта спай платино-платинородиевой термопары покрывали слоем плавленного кварца. Кварц напыляли на спай в диффузионном пламени водорода с добавкой паров трихлорметилсилана, затем покрытие оплавливали в чисто водородном пламени. Диаметр спая с покрытием составлял $0,15 \div 0,2$ мм.

При исследовании окисления паров керосина Т-1 кислородом с помощью платино-платинородиевой термопары с открытым спаем и со спаем, покрытым SiO_2 , получены кривые разогрева, представленные на рис. 3. Сильный гистерезис в профилях температуры, полученных при прямом и обратном ходе термопары с открытым спаем, является характерным признаком протекания каталитических реакций на поверхности спая [4]. Температурные кривые, полученные при прямом и обратном ходе окварцованной термопары, близки по

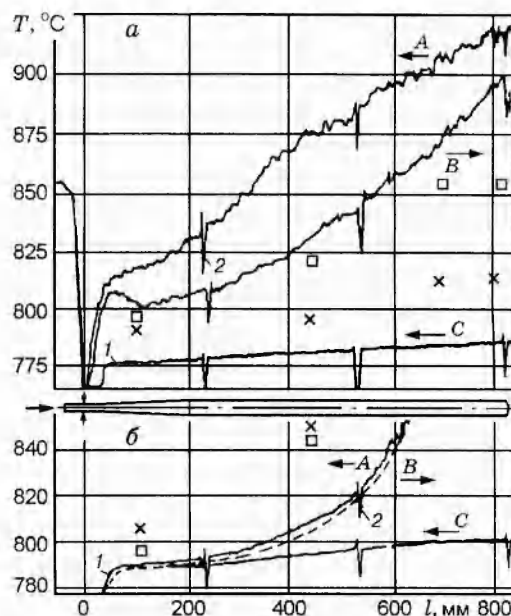


Рис. 3. Примеры записи сигнала передвижной термопары:

а — спай без покрытия, диаметр термоэлектродов 0,15 мм; расходы: N_2 — 17,1, O_2 — 4,4, керосин — 0,18 г/с; б — спай покрыт SiO_2 , диаметр термоэлектродов 0,05 мм, диаметр спая с покрытием 0,16 мм; расходы: N_2 — 16, O_2 — 4, керосин — 0,28 г/с; А, В — температура реагирующей смеси; С — имитация подачи реагентов азотом; \rightarrow — направление движения передвижной термопары; 1 — точка, соответствующая концу процесса смешения; 2 — метки датчика перемещения; x — температура стенок реактора при подаче реагентов, \square — при имитации подачи реагентов азотом

форме, но из-за термической инерционности спая сдвинуты на несколько градусов одна относительно другой (размер сдвига согласуется с расчетной оценкой [5] постоянной времени термопары $0,1 \div 0,25$ с). При обработке экспериментальных данных всегда брали средние значения величин, полученные при прямом и обратном ходе зонда. Благодаря этому уменьшались погрешности, связанные с инерционностью спая и небольшим временным дрейфом режимных параметров во время опыта.

Погрешность измерения температуры газа из-за отвода тепла от спая термопары вдоль термоэлектродов пренебрежимо мала благодаря расположению частей термоэлектродов (длина не менее $5 \div 6$ мм), прилегающих к спаю в изотермических условиях [5]. Погрешностью из-за лучистого теплообмена спая с окружающей средой также можно пренебречь, поскольку температура стенок реактора мало отлича-

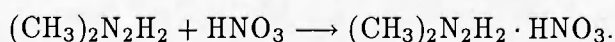
лась от температуры газа.

Погрешность, связанная с повышением температуры газа при его торможении у спая термопары, мала, так как число Маха в реакторе не превышало 0,1.

В конце каждого опыта снимали кривую температуры газа вдоль оси реактора при имитации подачи реагентов дополнительным расходом азота. Непосредственно по виду кривых либо пересчетом по тепловому балансу более точно определяли начальную температуру реакции. Плавный подъем температуры на такой кривой (см. рис. 3) объясняется подводом тепла от стенок реактора, разогретых во время подачи реагентов, к потоку азота. Это позволяет по разности температур стенок реактора и реагирующей смеси определить коэффициент теплоотдачи от стенок к газу, который нужен для оценки теплотерь на различных участках по длине реактора.

Адиабатичность процесса в реакторе обеспечивалась двухсекционным регулируемым электрообогревом и наружной теплоизоляцией. Из-за недопустимости перегрева стенок реактора адиабатичность процесса нарушалась при температуре выше 900 °С. В этих случаях при расчете скоростей и тепловых эффектов реакций приходилось учитывать теплообмен со стенками, но поправки всегда не превышали 25 % значения самой скорости тепловыделения.

Время образования гомогенной смеси реагентов во всех опытах составляло не более 1 ÷ 2 % всего времени пребывания в измерительной части реактора. Качество смешения проверяли методом «мгновенной реакции»; в качестве последней была использована реакция солеобразования нитрата 1,1-диметилгидразония:



Давление газа в реакторе составляло 0,12 ÷ 0,15 МПа и практически не менялось по его длине.

Турбулентный режим течения ($\text{Re} > 10000$) позволял считать равномерным распределение скорости и температуры газа в любом поперечном сечении реактора.

Поскольку массовая доля реагентов в азоте невелика (горючего не более 3%), изменением молярной массы и теплоемкости газовой смеси в ходе реакции при расчете скоростей ее тепловыделения пренебрегали.

При обработке кинетических кривых предполагалось, что в некотором интервале температур и глубин превращения суммарная ско-

рость реакции пропорциональна скорости тепловыделения и описывается уравнением вида

$$\frac{dC_a}{d\tau} \gamma = -A_a \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (C_a \gamma)^{n_a} (C_b \gamma)^{n_b}, \quad (1)$$

где τ — время; C_a, C_b — содержание реагентов a, b в единице массы реагирующей смеси; γ — плотность смеси; T — температура; R — универсальная газовая постоянная; A_a, E, n_a, n_b — кинетические константы описываемой стадии реакции.

Для установившегося режима работы реактора в предположении отсутствия продольного перемешивания имеем

$$Q_a(C_{0,a} - C_a) = q, \quad Q_b(C_{0,b} - C_b) = q, \quad (2)$$

$$d\tau = \frac{dl}{v},$$

где l — длина реактора; v — скорость потока; $C_{0,a}, C_{0,b}$ — начальное содержание реагентов a, b в единице массы реагирующей смеси; Q_a, Q_b — тепловой эффект стадии, отнесенный к единице массы реагентов a, b ; q — тепло, выделившееся в ходе реакции к рассматриваемому моменту времени, отнесенное к единице массы смеси.

Если реакция протекает в адиабатических условиях, то

$$q = c_p(T - T_0) = c_p \Delta T, \quad (3)$$

где c_p — теплоемкость реагирующей смеси, а T_0 — начальная температура. Если адиабатичность нарушена, то сюда входит еще теплоотвод (теплоприход) в стенки реактора на расстоянии до рассматриваемого поперечного сечения потока.

Из уравнений (1)–(3) следует, что

$$\frac{dT}{d\tau} \gamma c_p = (AQ) \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \times$$

$$\times \left[\gamma \left(\bar{C}_{0,a} - \frac{c_p \Delta T}{Q_a} \right) \right]^{n_a} \left[\gamma \left(\bar{C}_{0,b} - \frac{c_p \Delta T}{Q_b} \right) \right]^{n_b}. \quad (4)$$

В любой точке опытных температурных кривых могут быть подсчитаны все величины, входящие в уравнение (4), кроме кинетических констант и тепловых эффектов реакции. Именно их значения и должны быть определены в результате обработки семейства таких кривых, полученных при различных начальных температурах и концентрациях реагентов. Общий подход к решению подобных (обратных) задач состоит в том, что вводят некоторую функцию S искомым параметров (здесь

Таблица 1

Горючее	$T, ^\circ\text{C}$	$A_a,$ $\text{с}^{-1} (\text{м}^3/\text{кг})^n$	$E,$ кДж/моль	n_a	n_b	$Q_a,$ кДж/г	$Q_b,$ кДж/г
1,1-Диметилгидразин (ДМГ)	500–770	$3,7 \cdot 10^8$	100,4	0,87	0,65	7,66	8,79
Диметилформамид (ДМФ)	650–980	$6,6 \cdot 10^{10}$	182,5	1,08	0,28	25,4	13,64
Толуол	880–980	$3,4 \cdot 10^{12}$	235,5	0,86	0,38	41,1	13,14
n-Бутанол	630–930	10^{14}	241,5	0,92	0,89	34,3	13,24
1-Метил-1,2-дициклопропил- циклопропан (МДЦП)	630–814 820–930	10^7 $2,6 \cdot 10^{16}$	108 316	0,91 0,6	0,77 0,92	44,6 44,6	13,56 13,56
Топливо Т-1 (керосин)	770–960	$1,4 \cdot 10^{13}$	267,5	0,38	0,63	43,85	12,98

Примечание. $n = n_a + n_b - 1$; индекс a указывает, что параметр относится к горючему, b — к кислороду.

A, E, n_a, n_b, Q_a и Q_b), которая является мерой отклонения экспериментальных данных от расчетных значений, зависящих от этих параметров. Далее ищут такой набор значений последних, который дает абсолютный минимум этой функции.

В зависимости от вида функции S и способа ее минимизации возможно множество методов оценки параметров. Эксперименты всегда сопровождаются погрешностями измерений, которые могут рассматриваться как случайные величины, но весьма часто измеряемые величины случайны по своей природе. Поэтому при выборе вида S следует предпочесть те из них, которые вытекают из методов оценок неизвестных параметров, широко разработанных математической статистикой [6–8]. Чаще других используется метод наименьших квадратов. Он наиболее прост в вычислительном отношении и не зависит от вида распределения случайных ошибок результатов наблюдений, что весьма существенно, так как на практике закон распределения обычно неизвестен.

В настоящей работе использовался метод наименьших квадратов по логарифмам скорости тепловыделения ($\ln((dT/d\tau)\gamma_{c_p})$). Значения T для расчетов брали с экспериментальных кривых разогрева, а значения $dT/d\tau$ получали численным дифференцированием этих кривых. Для каждой из исследованных реакций использовалось не менее 14 кривых разогрева, на которых определялось от 3 до 10 точек в зависимости от общей величины разогрева.

В табл. 1 представлены результаты исследования кинетики тепловыделения при взаимодействии ряда органических веществ с кисло-

родом. В дополнение следует отметить следующее.

1. Для всех исследованных веществ, кроме ДМГ, уравнение (4) с полученными значениями кинетических констант удовлетворительно описывает экспериментальные данные по скоростям тепловыделения практически во всем диапазоне глубин превращения.

2. Для ДМГ уравнение (4) с приведенными значениями кинетических констант удовлетворительно описывает экспериментальные данные по скоростям тепловыделения лишь до глубины протекания, соответствующей тепловыделению 7,66 кДж/г, т. е. в результате этой стадии реакции полного окисления ДМГ не происходит (теплота полного сгорания ДМГ в кислороде 30,7 кДж/г).

3. Характерной особенностью взаимодействия МДЦП с кислородом является смена механизма реакции при температуре $\approx 814 \div 820 ^\circ\text{C}$, нашедшая отражение в резком изменении значений кинетических констант.

Так как в условиях эксперимента использовались смеси, сильно разбавленные азотом, естественно возникает вопрос об адекватности полученных кинетических уравнений химическим процессам, отвечающим за самовоспламенение и горение соответствующих веществ. Для ответа на этот вопрос проведено сопоставление имеющихся экспериментальных данных по задержкам и температурам самовоспламенения с результатами расчетов этих параметров, сделанных на основе теории теплового взрыва с привлечением полученных в настоящей работе значений кинетических констант.

В [9] приведены экспериментальные дан-

ные по задержкам самовоспламенения паров ДМГ с кислородом в аргоне, полученные в ударной трубе в диапазоне температур 950 ÷ 1300 °С. Для условий эксперимента [9] были рассчитаны адиабатические задержки самовоспламенения по формуле О. М. Годеса [10]:

$$\tau = c_p \gamma \frac{RT_0^2}{E} \exp\left(\frac{E}{RT}\right) [QA(C_a \gamma)^{n_a} (C_b \gamma)^{n_b}]^{-1}.$$

Результаты расчета (температура 1060 °С, молярные доли ДМГ и кислорода в смеси 0,00363 и 0,0414 соответственно) представлены ниже:

<i>p</i> , атм	0,5	1,0	2,0	3,0
<i>τ</i> , мкс	283	198	138	112

В опытах [9] при аналогичных условиях время задержки самовоспламенения составляло ~ 200 мкс. К сожалению, в [9] приведен лишь диапазон изменения давления газа (0,5 ÷ 3 атм) без указания конкретных значений в отдельных опытах. Однако, учитывая, что в нашей работе кинетические константы определялись при значениях температуры 500 ÷ 770 °С, т. е. намного меньших, чем в [9], полученное согласие расчета с экспериментом в любом случае следует признать вполне удовлетворительным.

Стандартная температура самовоспламенения T_b по [11] является одним из обязательных определяемых показателей пожаровзрывоопасности веществ. В основу ее расчета нами положена классическая модель теплового взрыва Д. А. Франк-Каменецкого при кондуктивном теплоотводе с поправкой на выгорание [10] и естественную конвекцию [12]. При этом предполагалось, что за время задержки воспламенения в реакционном сосуде успевает образоваться гомогенная смесь паров испытываемого продукта с воздухом. В качестве реакционного сосуда при определении T_b используется коническая колба из кварцевого или термостойкого стекла емкостью 200 ÷ 250 мл. При расчете исходное критическое значение критерия Франк-Каменецкого ($\delta_{кр}$) брали равным таковому для цилиндра конечной длины с диаметром, равным среднему диаметру колбы, и высотой, равной высоте колбы ($\delta_0 = 2,3$). Расчет проводили для нескольких значений концентрации горючего вещества с тем, чтобы найти минимальную температуру самовоспламенения. Теплопроводность и вязкость газовой смеси (при расчете числа Рэлея (*Re*)) рассчитывали аддитивно молярным долям компонентов смеси. Определяющим размером при расчете *Re* служил диаметр вписанной в реакционную колбу

сферы. С поправкой на выгорание и конвекцию получили

$$\delta_{кр} = \delta_0 \frac{1 + 0,062 Ra^{1/3}}{1 - 2,85(m/B)^{2/3}},$$

где $B = EQ_b C_b / RT_0^2 c_p$; *m* — эффективный порядок реакции, равный в данном случае порядку по кислороду, так как минимальное значение T_b находится в области больших избытков горючего.

Экспериментальные значения T_b для сопоставления с расчетом брали из [13], а для ДМГ и МДЦП — определяли по методике [11]. Результаты расчетов и экспериментальные значения T_b представлены в табл. 2.

Как видно из таблицы, имеет место удовлетворительное согласие расчета с экспериментом для первых четырех веществ. Выше уже отмечалось, что особенностью взаимодействия МДЦП с кислородом является смена механизма и, следовательно, формально-кинетического уравнения при температуре ~ 820 °С. Если для расчета температуры самовоспламенения МДЦП использовать кинетические константы взаимодействия с кислородом, найденные при температуре выше 820 °С, ее значение будет равно 602 °С, т. е., как и для *n*-бутанола и топлива Т-1, значительно больше, чем экспериментальное значение. По-видимому, как и для МДЦП, при снижении температуры меняются механизм и значения кинетических констант взаимодействия *n*-бутанола и топлива Т-1 с кислородом. Но эти изменения остались вне пределов исследованного диапазона температуры.

Таким образом, сопоставление результатов расчетов с имеющимися экспериментальными данными позволяет сделать следующие выводы.

1. Исследование кинетики тепловыделения газозфазных реакций окисления в сильно разба-

Таблица 2

Горючее	T_b , °С	
	Расчет	Эксперимент
ДМГ	206	240
ДМФ	424	420
Толуол	522	536
МДЦП	310	323
Топливо Т-1	484	220
<i>n</i> -Бутанол	494	345

вленных инертным газом смесях позволяет получать значения кинетических констант реакции, реально отражающие химические процессы, приводящие к самовоспламенению горючих смесей.

2. Полученные данные по кинетике взаимодействия ДМГ с кислородом могут быть экстраполированы на температурную область от 200 до 1300 °С.

3. Данные по кинетике взаимодействия с кислородом толуола, ДМФ и МДЦП могут быть экстраполированы вниз по температуре до значений 520, 420 и 300 °С соответственно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бабушок В. И., Дакданча А. Н. Глобальные кинетические параметры для высокотемпературных газофазных реакций // Физика горения и взрыва. 1993. Т. 29, № 4. С. 48–80.
2. Crocco L., Glassman I., Smith I. E. Kinetics and mechanism of ethylene oxide decomposition at high temperatures // J. Chem. Phys. 1969. V. 81, N 1. P. 506–510.
3. Glassman I., Eberstein I. J. Turbulence effects in chemical reaction kinetics measurements // AIAA J. 1963. V. 1, N 6. P. 1424.
4. Фристром Р. М., Вестенберг А. А. Структура пламени. М.: Металлургия, 1969.
5. Гордов А. Н. Измерение температур газовых потоков. М.; Л.: Машгиз, 1962.
6. Горский В. Г. Статистические задачи при обработке кинетических экспериментов // Вопросы кибернетики. Некоторые вопросы планирования эксперимента. М., 1972. С. 103–132.
7. Химмельблау Д. Анализ процессов статистическими методами. М.: Мир, 1973.
8. Худсон Д. Статистика для физиков. М.: Мир, 1970.
9. Just Th. Experimentelle Untersuchungen zur Kinetik der Reaktion von 1.1-Dimethylhydrazin mit Sauerstoff. Deutsche Luft- und Raumfahrt, Forschungsbericht 70-34, August 1970.
10. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967.
11. ГОСТ 12.1.044-89. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения.
12. Мержанов А. Г., Штессель Э. А. Тепловой взрыв в жидких реагирующих системах при наличии тепловой конвекции // Физика горения и взрыва. 1971. Т. 7, N 1. С. 68–76.
13. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения: Справочное изд. в 2 кн. / Под ред. А. Н. Баратова и А. Я. Корольченко. М.: Химия, 1990.

*Поступила в редакцию 25/XII 1996 г.,
в окончательном варианте — 22/V 1997 г.*