

ЛИТЕРАТУРА

1. J. H. Flynn, L. A. Wall. J. Res. Nat. Bur. Stand., 1966, **70A**, 6.
2. Л. Райх, Д. Леви. В кн. «Новое в методах исследования полимеров» (Сб. переводов и обзоров). М., «Мир», 1968.
3. Г. О. Пилоян. Введение в теорию термического анализа. М., «Наука», 1965.
4. W. W. Wendlandt. Thermal Methods of Analysis, Interscience N.-Y., 1965.
5. G. D. Sammons. Analytical Calorimetry. Plenum Press, N.-Y., 1968.
6. L. Reich, S. Stivala. Elements of Polymer Degradation, Interscience, N.-Y., 1971.
7. Г. М. Жаброва, А. В. Шкарин. ЖФХ, 1971, 7.
8. J. Sestak, G. Berggren. Thermochimica Acta, 1971, 3, 1—12.
9. Д. Янг. Кинетика разложения твердых веществ. М., «Мир», 1969.
10. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре. Курс химической кинетики. М., «Высшая школа», 1962.
11. N. Grassie, H. W. Melville. Bull. Soc. Chim. Belg., 1948, **57**, 142.
12. J. R. Mass, C. Allum. Macromol. Chem., 1965, **82**, 137.
13. M. Gordon. J. Phys. Chem., 1960, **64**, 19.
14. Е. Янке. Специальные функции. М., «Наука», 1968.
15. Л. Коллатц. Функциональный анализ и вычислительная математика. М., «Мир», 1969.
16. И. М. Гельфанд, М. Л. Цетлин. Докл. АН СССР, 1961, **137**, 2.
17. О. Оре. Теория графов. М., «Наука», 1968.
18. H. Z. Friedman. J. Polymer Sci., 1965, **6C**, 183.
19. А. В. Фиако, Г. П. Мак-Кармик. Нелинейное программирование. Методы последовательной безусловной минимизации. М., «Мир», 1972.

УДК 541.124

КИНЕТИКА КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРХЛОРАТА АММОНИЯ И ЕГО СМЕСЕЙ С ПОЛИСТИРОЛОМ

О. П. Коробейничев, Г. И. Анисифоров, А. В. Шкарин
(Новосибирск)

Для построения математической модели горения конденсированных систем необходимо знать кинетические параметры важнейших стадий, составляющих процесс горения. К ним относятся реакции в конденсированной и газовой фазах. В таких системах как смеси ПХА с полимерными связующими и катализаторами возможно протекание целого ряда параллельно-последовательных процессов как в газовой, так и в к-фазе. Большую помощь в изучении кинетики и механизма разложения в сложных системах оказывает применение таких методов исследования как динамическая масс-спектрометрия и термогравиметрия. В работе показаны возможности применения этих методов для изучения кинетики и механизма каталитического разложения ПХА и его смесей с ПС.

Динамическая масс-спектрометрия. В работах [1—5] показаны возможности изучения кинетики и механизма распада конденсированных систем (в том числе быстропотекающих реакций) в изотермических и неизотермических условиях с помощью динамической масс-спектрометрии при давлениях $10^{-5} \div 10^{-6}$ мм рт. ст. (вещество помещается вблизи ионного источника масс-спектрометра). В настоящей работе описывается методика изучения кинетики и механизма распада конденсированных систем при давлении несколько десятков мм рт. ст. Схема установки приведена на рис. 1. При изучении реакции в изотермических условиях навеска изучаемого вещества ($5 \div 50$ мг), помещенная в лодочку, быстро ($3 \div 5$ с) вводится в заранее нагретый реактор. Температура вещества измеряется с помощью термопары, приваренной к лодочке, изготовленной из алюминия. В исследованиях более быстрых процессов может быть применена система нагрева, описанная в [1—4]. Реакции в

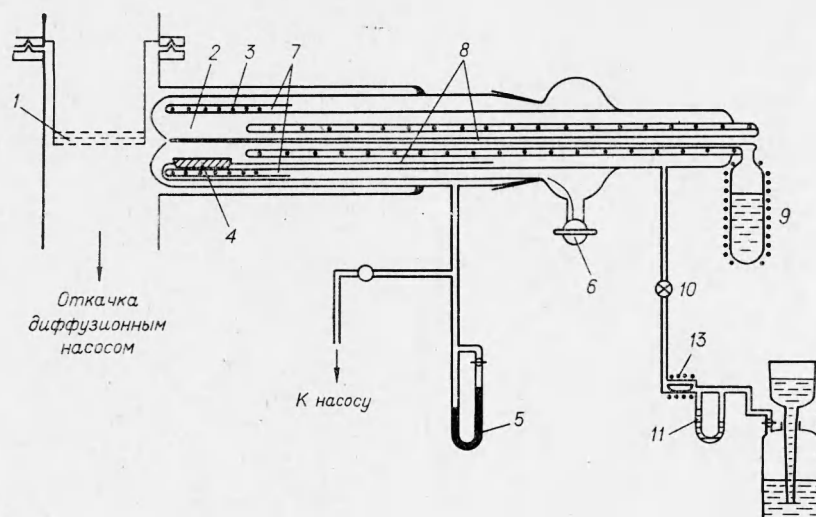


Рис. 1. Схема масс-спектрометрической проточной установки.

1 — ионный источник; 2 — реактор; 3 — обмотки трех печей; 4 — лодочка с исследуемым веществом или катализатором; 5 — манометр; 6 — устройство для ввода лодочки в заранее нагретый реактор; 7 — электрические вводы для питания печей; 8 — термопары; 9 — сосуд с хлорной кислотой; 10 — вентиль тонкой регулировки расхода газа; 11 — реометр; 12 — газометр с аргоном; 13 — печь для термодеструкции полимера.

неизотермических условиях изучались методом масс-спектрометрического термического анализа (МТА). После ввода образца в реактор температура реактора должна постепенно повышаться. Лодочка с веществом помещается на расстоянии нескольких миллиметров от натекателя, изготовленного как и реактор из пирекса. Натекатель и образец имеют одинаковую температуру. Натекатель имеет отверстие диаметром (~ 50 мк) и находится на расстоянии в 3 мм от ионного источника время — пролетного масс-спектрометра МСХ-3А, благодаря чему надежно регистрируются агрессивные и сильно сорбируемые газы. Через реактор пропускается поток инертного газа (аргона), расход которого измеряется реометром.

Описанная установка использовалась также для изучения кинетики гетерогенно-каталитических и гомогенных реакций разложения хлорной кислоты и реакций хлорной кислоты с газообразными и конденсированными горючими (на рис. 1 показаны некоторые детали установки в этом варианте). Кинетика разложения конденсированных систем изучалась весовым методом с использованием венгерского дериватографа на воздухе в кварцевом тигле в неизотермических и изотермических условиях. В последнем случае использовалась заранее нагретая до необходимой температуры печь. При этом температура образца принимала постоянное значение через 3–5 мин после надевания печи на тигель с образцом.

Образцы перхлората аммония тщательно перемешивались с катализатором на кальке резиновой пробкой. Смеси прессовались в таблетки при давлении 3000 кг/см^2 .

Кинетика и механизм каталитического разложения смеси ПХА с полистиролом

В работе [6] приводятся данные по кинетике тепловыделения и изменения веса систем на основе ПХА, полученные с помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и дифференциальной термогравиметрии (ДТГ). Однако эти сведения не объясняют природу пиков на кривых ДСК и ДТГ. Метод МТА позволяет

это сделать. На рис. 2 представлены зависимости от времени скоростей образования различных газообразных компонентов при разложении стехиометрической смеси ПХА — полистирол в условиях монотонного нагрева. Спад разложения полистирола с образованием мономера стирола (кривая 1) совпадает с началом диссоциации ПХА на HClO_4 и NH_3 (кривая 2). Из рис. 2 видно, что максимумы пиков на кривых МТА для различных компонентов не совпадают. Это подтверждает предположение о протекании в системе ПХА — ПС ряда последовательно-параллельных реакций. В присутствии Fe_2O_3 (рис. 3) возрастает в 1,5—2 раза

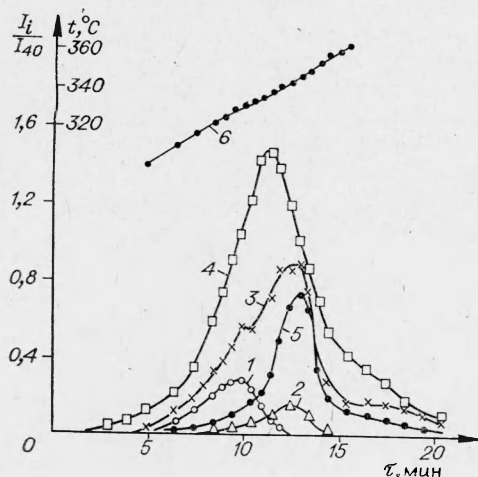


Рис. 2. Зависимость от времени интенсивностей ионных пиков (I_i), отнесенных к пику аргона (I_{40}), при разложении смеси 80% ПХА (250÷500 мк) + 20% ПС.
1 — I_{104}/I_{40} ; 2 — I_{83}/I_{40} ; 3 — I_{36}/I_{40} ; 4 — I_{44}/I_{40} ; 5 — I_{70}/I_{40} ; 6 — температура.

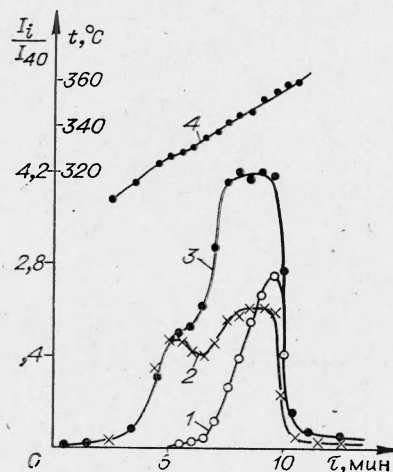


Рис. 3. Зависимость от времени интенсивности ионных пиков, отнесенных к пику аргона, при разложении смеси 80% ПХА (250÷400 мк) + 20% ПС + 2,5% (по отношению к смеси) Fe_2O_3 (50 м²/г):
1 — I_{70}/I_{40} ; 2 — I_{36}/I_{40} ; 3 — I_{44}/I_{40} ; 4 — температура.

скорость образования CO_2 , HCl , Cl_2 и резко уменьшается скорость образования мономера стирола и диссоциации ПХА. Как показали специально поставленные опыты по изучению кинетики реакций в системе пары HClO_4 — газообразный мономер стирол — Fe_2O_3 , уже при низких давлениях на катализаторе успевают пройти реакции разложения HClO_4 и окисления мономера стирола до конечных продуктов.

Наряду с упомянутыми выше пиками в масс-спектре продуктов разложения присутствуют также достаточно интенсивные пики $I_{28}(\text{CO} + \text{N}_2)$, $I_{30}(\text{NO}_2, \text{NO})$, $I_{46}(\text{NO}_2)$, $I_{51}(\text{ClO}_2, \text{ClOH})$. Следует отметить, что количество образующегося Cl_2 больше, чем HCl , поскольку чувствительность по Cl_2 в 1,65 раз меньше, чем по HCl .

Важную роль в механизме разложения смешанного состава играют реакции взаимодействия хлорной кислоты и промежуточных продуктов ее разложения с жидким полимером. На это указывают опыты по воспламенению полимеров парами хлорной кислоты [7]. Масс-спектрометрическая методика оказалась эффективной и при изучении такого рода взаимодействий. В опытах над помещенной в реактор лодочкой с навеской полистирола (чистого или в смеси с катализатором) пропускались пары HClO_4 . В присутствии HClO_4 меняется механизм деструкции полимера, что выражается в исчезновении в масс-спектре продуктов деструкции димер-тримерной фракции (91 пик). Аналогичное явление наблюдалось и при разложении смешанного состава ПХА — ПС. Согласно

существующим в настоящее время представлениям о механизме деструкции ПС, образование димеров и тримеров происходит в результате внутримолекулярного взаимодействия свободной валентности радикала (продукта разрыва полимерной цепи) с реакционноспособным атомом водорода, связанным с третичным атомом углерода главной цепи. Хлорная кислота, очевидно, более активно взаимодействует с этими радикалами. Этим, видимо, можно объяснить исчезновение димер-тримерной фракции в продуктах деструкции ПС в присутствии HClO_4 . Вероятно,

эта реакция играет важную роль и при разложении смешанного состава ПХА—ПС.

Для выяснения роли реакций HClO_4 со связкой в разложении смешанного состава были проведены эксперименты с использованием метода ДТГ, в которых ПХА (250÷400 мк) и 10% ПС не имели прямого контакта. Это достигалось тем, что между слоем ПХА (лежащем на дне тигля) и находящимся над ним слоем полистирола, в 10 раз разбавленного порошком пирекса (~100÷250 мк) для сохранения газопроницаемости слоя после плавления связки, помещался слой крупинок стекла (той же дисперсности). Оказалось, что кривые ДТГ этой схемы опыта (рис. 4) мало отличаются от кривых ДТГ смешанного состава при наличии контакта между ПХА и ПС. Для выяснения механизма действия катализатора

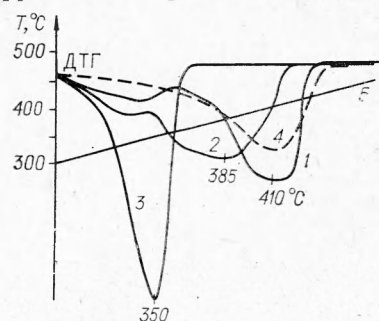


Рис. 4. Кривые ДТГ (скорость нагрева 3 град/мин) каталитического (2,5% Fe_2O_3 , $S_{\text{уд}} = \text{м}^2/\text{г}$) разложения ПХА (250÷400 мк) + ПС без контакта между ними:

1 — без катализатора; 2 — катализатор в слое ПС; 3 — катализатор в слое ПХА; 4 — разложение чистого ПС; 5 — температура.

последний помещался в полистирол или в ПХА, когда прямого контакта между ними не было. Как видно из рис. 4, эффективность действия больше, когда катализатор помещен в слой ПХА (кривая 3), по сравнению со случаем, когда он помещен в слой связки (кривая 2). Это очевидно, связано с тем, что связка, плавясь, обволакивает частицы катализатора и затрудняет к ним доступ хлорной кислоты. В случае смеси ПХА+ПС+катализатор и смеси ПХА+катализатор кривые ДТГ совпадают.

Таким образом, полученные выше данные позволяют заключить, что скорость каталитического разложения смешанного состава определяется, с одной стороны, реакцией разложения HClO_4 на катализаторе, которая сопровождается окислением продуктов деструкции полистирола, влияющих на скорость этой реакции, и с другой — реакцией взаимодействия промежуточных продуктов распада HClO_4 с конденсированной связкой. Важную роль при этом играет степень контакта катализатора с ПХА. Вследствие важности каталитического разложения ПХА в разложении смешанного состава ниже приводятся результаты детальных исследований кинетики разложения ПХА в смеси с Fe_2O_3 методом ДТГ.

Кинетика высокотемпературного разложения ПХА в присутствии Fe_2O_3

Опыты проводились с порошками (навески 40 мг) и таблетками ($\varnothing$ 8 мм, 100 мг) смесей ПХА (250÷400 мк) + 2,5% F_2O_3 . В опытах с таблетками (в отличие от порошков) низкотемпературное разложение ПХА на кривых ДТГ ярко выражено и для его исключения проводилось предварительное разложение таблеток на 30%. Для определения зависимости скорости разложения от степени превращения твердой фазы (т. е. порядка реакции) проводились опыты в изотермических условиях. Как видно из рис. 5, 2, скорость разложения на значительном протяжении

опыта практически не зависит от времени реакции (или степени превращения к-фазы), т. е. в этом случае порядок реакции нулевой. В случае порошков, не подвергавшихся предварительному разложению, обработка приведенных на рис. 5, 1 данных дает порядок реакции, близкий к 2/3. Таким образом, справедливо уравнение, близкое к уравнению сжи-

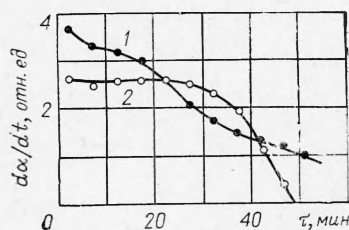


Рис. 5. Зависимость от времени скорости разложения смесей ПХА (250÷400 мк) + 2,5% Fe_2O_3 (30 $\text{м}^2/\text{г}$) в изотермических условиях.

1 — порошок при 310°С; 2 — таблетка при 315°С, разложившаяся предварительно на 30%.

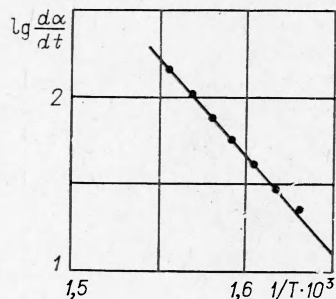


Рис. 6. Температурная зависимость константы скорости разложения таблетки ПХА (250÷400 мк) + 2,5% Fe_2O_3 (30 $\text{м}^2/\text{г}$), предварительно разложившейся на 30% (получена в предположении нулевого порядка реакции из экспериментов в неизотермических условиях).

мающейся сферы. Эти уравнения и были использованы для получения кинетических данных при обработке результатов экспериментов в неизотермических условиях:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k^0 \exp(-E/RT) \cdot (1 - \alpha)^n, \quad (1)$$

где n — порядок реакции (0 или 2/3).

Из приведенных на рис. 6 данных следует, что энергия активации каталитического распада ПХА равна 50 ккал/моль.

Влияние концентрации Fe_2O_3 на скорость реакции. В литературе отсутствуют сведения о зависимости скорости каталитического разложения ПХА от концентрации катализатора, поэтому представляло интерес получить такие данные. На рис. 7 и в таблице приведены результаты обработки экспериментов с порошками. В таблице приведены также в зависимости от концентрации катализатора значения толщины δ слоя катализатора, окружающей частицу ПХА радиуса $r_{\text{п}}$ ($r_{\text{п}} = 160$ мк), и δ_1 глубины проникновения в катализатор реакции разложения HClO_4 (при средней температуре в указанном в таблице диапазоне), вычисленных по формулам:

$$\delta = r_{\text{п}} [1 + m_{\text{к}}/m_{\text{ПХА}}]^{1/3} - 1], \quad (2)$$

$$\delta_1 = \sqrt{D_{\text{к}}/K_1},$$

где $m_{\text{к}}/m_{\text{ПХА}}$ — отношение веса катализатора к весу ПХА (их удельные веса считаются равными); $D_{\text{к}}$ — коэффициент

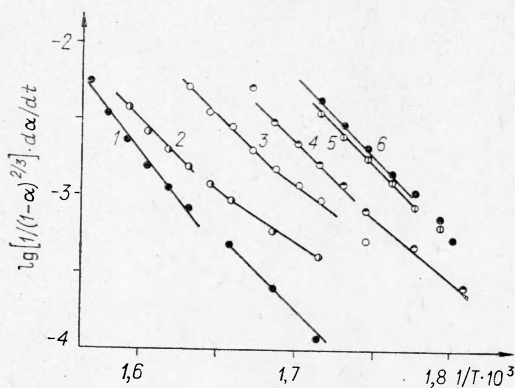


Рис. 7. Температурная зависимость константы скорости каталитического разложения порошков ПХА (250÷400 мк) при разных $m_{\text{к}}/m_{\text{ПХА}}$ с $\text{Fe}_2\text{O}_3 S_{\text{уд}} = 50 \text{ м}^2/\text{г}$ (в предположении порядка реакции $n = 2/3$ из экспериментов в неизотермических условиях):

1 — 0,025; 2 — 0,05; 3 — 0,1; 4 — 0,2; 5 — 0,5; 6 — 1.

Константы кинетических параметров каталитического разложения ПХА при разной концентрации Fe_2O_3

$\frac{m_k}{m_{\text{ПХА}}}$	Область, температур, °C	Энергия активации, вычисленная по (1) при $n=2/3$, ккал/моль	$\lg k_0$	$\delta, \text{мк}$	$\delta_1, \text{мк}$
0,025	340÷365	59	17,9	1,25	8
0,05	330÷350	41	11,8	2,5	11
0,1	320÷340	46	14,1	5	15
0,2	300÷320	46	14,3	10	20
0,5	290÷310	48	15,7	24	30
1	285÷310	46	14,85	42	30

диффузии газа в порах катализатора ($D_k = 2 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2/\text{с}$); K_1 — найденная из экспериментов по разложению HClO_4 константа скорости реакции разложения HClO_4 на Fe_2O_3 $K_1 = 10^{15,9} \exp(-33000/RT) \text{ с}^{-1}$. Приведенные в таблице данные по энергии активации близки к данным [8], полученным при исследовании высокотемпературного разложения таблеток ПХА в смесях с хромитом меди и некоторыми другими катализаторами в изотермических условиях ($E = 46 \div 48 \text{ ккал/моль}$), и расходятся с данными [9] для таблеток ПХА в смесях с Fe_2O_3 при $t > 320^\circ\text{C}$ ($22 \div 30 \text{ ккал/моль}$). Расхождение, видимо, связано с тем, что в [9] за ходом реакции следили по изменению давления, в результате чего степень превращения могла определяться неточно (конденсация паров, вторичные реакции в газовой фазе).

Как видно из таблицы, глубина проникновения реакции δ_1 становится меньше толщины слоя катализатора δ при $m_k/m_{\text{ПХА}} = 1$. С повышением концентрации катализатора реакция из кинетической области переходит во внутридиффузионную. Это видно также из рис. 8, на котором изображена зависимость константы скорости разложения ПХА при 310°C от концентрации катализатора: сначала скорость реакции растет прямо пропорционально концентрации катализатора до $m_k/m_{\text{ПХА}} = 0,5$, а при $1 \geq \frac{m_k}{m_{\text{ПХА}}} \geq 0,5$ скорость слабо меняется (насыщение, переход во внутридиффузионную область).

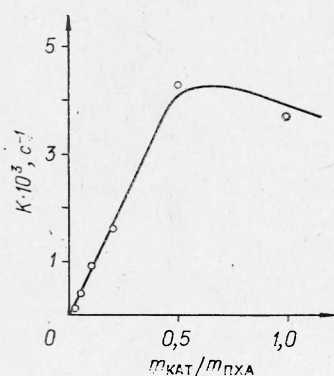


Рис. 8. Зависимость константы скорости разложения ПХА при 310°C от концентрации катализатора (по данным рис. 7).

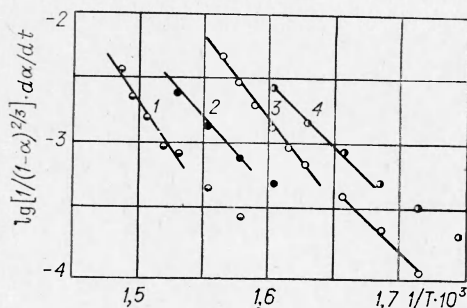


Рис. 9. Температурные зависимости констант скоростей разложения порошков ПХА ($250 \div 400 \text{ мк}$) $+2,5\% \text{ Fe}_2\text{O}_3$ при разной удельной поверхности катализатора (получены в предположении $n=2/3$ из экспериментов в неизотермических условиях).

$S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$: 1 — 1,7; 2 — 19,1; 3 — 50; 4 — 110.

Влияние $S_{уд}$ и дисперсности катализатора на скорость реакции.
 На рис. 9 приведены температурные зависимости констант скоростей разложения ПХА в смеси с катализаторами Fe_2O_3 с различной удельной поверхностью. Скорость разложения прямо пропорциональна удельной поверхности катализатора. На рис. 10 приведены зависимости от времени скоростей реакции (в изотермических условиях) предварительно разложенных таблеток ПХА с катализатором Fe_2O_3 различной дисперсности.

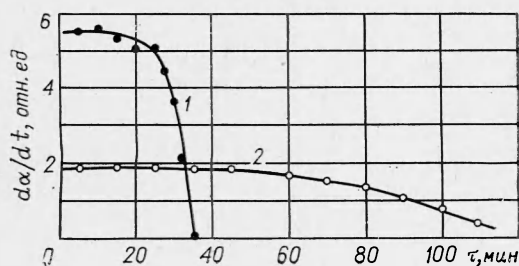


Рис. 10. Зависимости от времени скоростей распада таблеток ПХА (50 мк) + 2,5% Fe_2O_3 с $S_{уд} = 30 \text{ м}^2/\text{г}$, предварительно разложенных на 30%, при разной величине зерен катализатора:
 1 — $d_K \leq 2 \text{ мк}$, $t = 310^\circ \text{C}$; 2 — $50 \text{ мк} < d_K < 65 \text{ мк}$, $t = 315^\circ \text{C}$.

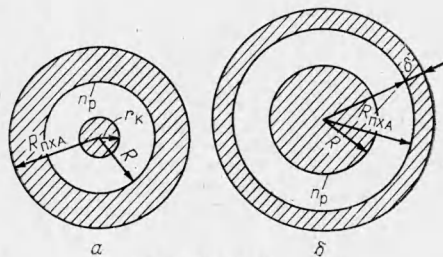


Рис. 11. Схемы, поясняющие расчет скорости каталитического разложения ПХА в двух предельных случаях.

а) $r_K \geq r_{ПХА}$, б) $r_K < r_{ПХА}$

сти: растертого в ступке (1) и рассеянного на ситах (2). В случае крупнодисперсного катализатора скорость разложения в несколько раз меньше, чем в случае мелкодисперсного.

Модель катализа высокотемпературного разложения ПХА

В зависимости от соотношения между радиусами зерна катализатора (r_K) и зерна ПХА ($r_{ПХА}$) могут быть два случая: $r_K \geq r_{ПХА}$ и $r_K \leq r_{ПХА}$. Рассмотрим первый из них: сферическое зерно катализатора (рис. 11, а) запрессовано между частицами ПХА. За счет разложения ПХА вокруг зерна образуется полость. Будем считать, что зерно закреплено в центре полости каким-либо образом. Продукты реакции уходят через поры, имеющиеся в ПХА, так что в полости все время поддерживается внешнее давление. Считаем, что вблизи поверхности ПХА в процессе реакции успевает устанавливаться равновесная при данной температуре концентрация (n_p) продуктов диссоциации ПХА — $HClO_4$ и NH_3 . На катализаторе идет реакция разложения $HClO_4$ первого порядка по кислоте. Решение уравнения диффузии $HClO_4$ от поверхности ПХА к катализатору совместно с химической реакцией $HClO_4$ на катализаторе приводит к следующему выражению для скорости реакции:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{m_K}{m_{ПХА}} \frac{M_{ПХА}}{\rho_{ПХА}} \frac{\psi \cdot K_1 \cdot n_p}{1 + \frac{D_K \cdot r_K}{3D_r \cdot \Delta} \cdot \theta^2 \cdot \psi}, \quad (3)$$

где $M_{ПХА}$, $\rho_{ПХА}$ — молекулярный вес и плотность ПХА; D_K , D_r — коэффициенты диффузии в катализаторе и в газе;

$$\Delta = \frac{r_K \cdot R}{R - r_K}; \quad \theta = r_K \sqrt{K_1/D_K}; \quad \psi = \frac{3}{\theta} \left(\text{cth } \theta - \frac{1}{\theta} \right)$$

(R — текущий радиус полости). Во втором предельном случае $r_K \ll r_{ПХА}$, когда частица ПХА окружена слоем катализатора толщиной δ (рис. 11, б),

расчет приводит к следующему выражению для скорости разложения ПХА:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{m_k}{m_{\text{ПХА}}} \frac{M_{\text{ПХЛ}}}{\rho_{\text{ПХА}}} \frac{\psi_1 \cdot K_1 \cdot n_p}{1 + \frac{D_k}{D_f} \frac{\Delta_1}{\delta} \theta_1^2 \psi_1}, \quad (4)$$

где $\Delta_1 = R_{\text{ПХА}} - r$ — величина зазора между ПХА и катализатором (r , $R_{\text{ПХА}}$ — текущий и начальный радиусы частицы ПХА);

$$\theta_1 = \delta \sqrt{K_1/D_k}; \quad \psi_1 = \frac{1}{\theta_1} \text{th } \theta_1.$$

При $t \leq 350^\circ \text{C}$, $r_{\text{ПХА}} = 160$ мк, $m_k/m_{\text{ПХА}} = 0,025$ и при степенях превращения $\alpha \leq 0,8$ имеет место кинетический режим протекания реакции и (4) принимает вид:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{m_k}{m_{\text{ПХА}}} \cdot \frac{M_{\text{ПХА}}}{\rho_{\text{ПХА}}} \cdot K_1 \cdot n_p. \quad (5)$$

Отсюда следует, что порядок реакции в кинетической области равен нулю. Подстановка в (5) n_p из [6] при 350°C дает значение скорости разложения, совпадающее с измеренной с точностью до коэффициента 1,5. Из (4) следует, что при $m_k/m_{\text{ПХА}} > 0,5$ реакция переходит во внутридиффузионную область и не зависит от этого отношения.

Следующие экспериментальные факты подтверждают справедливость принятой модели: 1) нулевой порядок реакции разложенных на 30% таблеток ПХА с катализатором для $\alpha \leq 0,8$ (уравнение, близкое к уравнению сжимающейся сферы, для неразложенных на 30% образцов ПХА, очевидно, есть следствие наложения двух параллельных процессов — низкотемпературного и высокотемпературного); 2) прямо пропорциональная зависимость скорости разложения ПХА от концентрации катализатора при $m_k/m_{\text{ПХА}} \leq 0,5$ (кинетическая область) и отсутствие такой зависимости при $m_k/m_{\text{ПХА}} > 0,5$ (внутридиффузионная область); 3) совпадение по абсолютной величине измеренной скорости разложения ПХА и рассчитанной по (5); 4) зависимость скорости разложения ПХА от дисперсности катализатора при размерах зерен катализатора ≥ 60 мк.

Из рассмотренной элементарной модели катализа разложения ПХА и формул (3), (4) следует, что при высоких температурах, близких к температурам на поверхности горения ($\sim 600^\circ \text{C}$) в зависимости от r_k , $r_{\text{ПХА}}$ и степени превращения к-фазы (или размеров полости) могут быть три режима: кинетический, внутридиффузионный и диффузионный (лимитирует диффузия в полости). Поэтому для расчета скорости каталитического разложения при температурах, близких к температурам на поверхности горения, нельзя просто экстраполировать кинетические данные из низкотемпературной области, а необходимо пользоваться формулами типа (3), (4).

Поступила в редакцию
17/VII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. О. П. Коробейников. Усп. химии, 1969, 38, 12, 2113.
2. О. П. Коробейников, В. В. Болдырев, Ю. Я. Карпенко. ФГВ, 1968, 4, 1, 33; 1970, 6, 2, 248.
3. О. П. Коробейников, В. В. Александров, Н. З. Ляхов. Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 3, 612.
4. О. П. Коробейников, Ю. Б. Тютюнников, М. Л. Улановский. Химия твердого топлива, 1970, 4, 132.

5. О. П. Коробейников, Ю. Я. Карпенко. Изв. АН СССР, сер. хим. 1971, 7, 1557.
6. Механизм, кинетика и катализ термического разложения и горения перхлората аммония. Перевод с англ. Новосибирск, СО изд-ва «Наука», 1970.
7. G. S. Pearson, D. Sutton. AIAAJ. 1967, 5, 210; 1967, 5, 344; 1966, 4, 954.
8. P. W. M. Jacobs, A. Russell. Jones 11-th Symposium (Intern.) on Combustion. The Combust. Inst., Pittsburgh, Pa, 1967, p. 457.
9. Ф. Шольмоши, Л. Ревес. Кинетика и катализ, 1963, 4, 1, 88.

УДК 541.124

ПРИМЕНЕНИЕ ИМПУЛЬСНОЙ КАЛОРИМЕТРИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ РЕАКЦИЙ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ

В. В. Александров, Н. С. Буфетов, Т. В. Пастухова, Р. К. Тухтаев
(Новосибирск)

Введение

Научное значение экспериментального изучения реакций в конденсированных средах при высоких температурах состоит в том, что лишь в результате него гипотезы о механизме превращения могут быть переведены в разряд действующих моделей или теорий, описывающих реальные явления.

Очевидна также практическая значимость работ в данной области. Быстрые высокотемпературные реакции связаны с интенсивным воздействием на конденсированные вещества в современных химико-технологических процессах и аппаратах (например, в самораспространяющемся высокотемпературном синтезе, алюмотермии, горении, абляции, в механохимических процессах).

Специфика этих реакций заключается прежде всего в быстротечности, в том, что идут они, как правило, в узкой пространственной зоне в существенно неизотермических условиях и протекают при температурах от нескольких сот до 2000—3000°С. В случае образования газообразных продуктов реакции в конденсированной фазе (к-фазе) проходят лишь частично, т. е. превращение испытывает не все вещество, а значительная часть его разбрасывается расширяющимися газами (диспергируется). Далее вещество обычно продолжает реагировать, но уже в газовой и дисперсной фазах.

Перечисленные выше особенности создают значительные экспериментальные трудности для изучения высокотемпературных реакций.

Известны следующие методы изучения таких реакций: 1) температурного профиля; 2) стационарного горения (основанные на использовании закономерностей стационарного горения). Сюда, в частности, может быть отнесен и метод линейного пиролиза; 3) зажигания; 4) импульсный калориметрический; 5) время-пролетная масс-спектрометрия.

В настоящей работе рассматривается в основном импульсная калориметрия [1, 2], имеющая ряд достоинств, присущих калориметрическим методам вообще.

1. Фундаментальность, поскольку практически нет химических превращений, в которых бы не выделялось или не поглощалось тепло.