

УДК 541.124:547.235.5:547.772.1

ВЛИЯНИЕ САМОРАЗОГРЕВА НА КИНЕТИКУ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ В ИЗОТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

© 2024 г. Б.Л. Корсунский^{1,2}, Н.Г. Самойленко^{1*}

¹ Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии
Российской академии наук, Черноголовка, Россия

² Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова
Российской академии наук, Москва, Россия

* E-mail: n.g.samoilenko@mail.ru

Поступила в редакцию 28.10.2022;
после доработки 25.11.2022;
принята в печать 20.12.2022

Проведены оценки, показывающие, что при протекании экзотермической реакции в изотермической среде (в термостате) возникают саморазогревы, величины которых определяются конкуренцией процессов теплоприхода и теплоотвода. Получены соотношения, позволяющие оценить отклонения наблюдаемых величин кинетических параметров от истинных значений и выявить влияние различных параметров на эти отклонения.

Ключевые слова: кинетика, экзотермическая реакция, теплоперенос.

DOI: 10.31857/S0207401X24010066 EDN: mjdeev

ВВЕДЕНИЕ

При исследовании кинетики экзотермических химических реакций в изотермических условиях обычно предполагается, что температура изучаемого вещества равна температуре окружающей среды (температуре термостата). Иными словами, считается, что вследствие эффективного теплоотвода саморазогревами образца в выбранном интервале температур можно пренебречь.

Заметим, что простые экзотермических реакции осуществляются в квазистационарном режиме охлаждения, когда при равенстве теплоприхода и теплоотвода равновесие между этими процессами смещается в сторону уменьшения разогрева образца за счет увеличения глубины превращения. Таким образом, при исследовании в изотермических условиях простых экзотермических реакций температура реагирующего вещества всегда выше температуры термостата. Измерение температуры такой системы представляет собой сложную экспериментальную задачу, иногда практически невыполнимую. Поэтому при исследовании подобных реакций всегда стремятся осуществить процесс таким образом, чтобы разогрев при переходе в стационарный режим был пренебрежимо мал, вследствие чего температуру реакционной системы можно было бы считать практически равной температуре термостата.

На практике, однако, такое предположение о незначительности разогрева фактически постулиру-

ется, так что не представляется возможным утверждать, насколько оно верно. Между тем имеющиеся немногочисленные данные свидетельствуют о том, что упомянутые разогревы могут иметь место. Так, исследование термического разложения динитроксиэтилнитрамина при относительно невысоких температурах: 103–111 °С, показало, что упомянутые величины разогревов достигают 6–7 °С [1].

Важно и то, что даже небольшие разогревы могут привести к существенному искажению измеряемых активационных параметров, так как эти разогревы зависят от температуры окружающей среды (термостата) и тем самым влияют на определяемые величины энергии активации и предэкспоненциального множителя. Именно такие эффекты наблюдались при изучении кинетики термического разложения ряда нитросоединений [2, 3].

В настоящей работе предпринята попытка оценить величины возможных разогревов в экзотермических реакциях при постоянной температуре окружающей среды и установить, в какой степени эти разогревы могут влиять на наблюдаемые кинетические параметры.

МОДЕЛЬ

Рассмотрим реакционную систему объемом V с теплоотдающей поверхностью S . В объеме протекает экзотермическая реакция с тепловым эффектом Q , а через поверхность осуществляется теплоотвод

в окружающую среду с коэффициентом теплоотдачи α .

Анализ проводится при следующих предположениях:

- кинетика реакции описывается уравнением первого порядка;
- температура реакционной системы однородна по всему объему;
- теплоотдача в окружающую среду осуществляется путем естественной конвекции.

В этом случае выражение для скорости теплоотвода в окружающую среду можно записать в виде

$$\alpha \frac{S}{V} (T - T_0),$$

а для скорости теплоприхода в объеме — в виде

$$Qk_0\rho e^{-E/RT} (1 - \eta).$$

Здесь α — коэффициент теплоотдачи, кал/см² × с · град; S — площадь поверхности реакционной системы, см²; V — ее объем, см³; T — температура реакционной системы, К; T_0 — температура окружающей среды (температура термостата), К; Q — тепловой эффект реакции, кал/г; k_0 — предэкспоненциальный множитель, с⁻¹; E — энергия активации, ккал/моль; R — универсальная газовая постоянная, кал/моль · град; ρ — плотность реагирующего вещества, г/см³; η — степень превращения (безразмерная).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Уравнение теплового баланса для расчета температуры T реакционной среды при квазистационарном режиме протекания простой экзотермической реакции первого порядка имеет вид

$$Qk_0\rho e^{-E/RT} [1 - \eta(t)] = \alpha \frac{S}{V} (T - T_0). \quad (1)$$

Для дальнейшего анализа удобно рассчитывать не температуру, а саморазогрев системы $\Delta T = T - T_0$. Для этого воспользуемся разложением экспоненты, предложенным Франк-Каменецким [4]:

$$\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{E}{RT_0}\right) \exp\left(\frac{E\Delta T}{RT_0^2}\right).$$

Тогда уравнение (1) можно переписать в виде

$$Qk_0\rho \exp\left(-\frac{E}{RT_0}\right) \exp\left(\frac{E\Delta T}{RT_0^2}\right) [1 - \eta(t)] = \alpha \frac{S}{V} \Delta T. \quad (2)$$

Принимая во внимание, что рассматриваемые разогревы реакционной системы, обусловленные

экзотермичностью процесса, хотя и имеют место, но все же невелики (при больших разогревах, скорее всего, происходил бы тепловой взрыв), можно с приемлемой точностью считать, что изменение степени превращения во времени происходит при (практически) постоянной температуре. Применительно к реакции первого порядка такая зависимость представима в виде

$$\eta = 1 - e^{-kt}, \quad (3)$$

$$\text{где } k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT_0}\right).$$

Окончательно получаем два уравнения (2) и (3) для расчета временных зависимостей разогрева ΔT и глубины превращения η .

В дальнейших расчетах использовались следующие значения параметров процесса:

$$Q = 1000 \text{ кал/г,}$$

$$k_0 = 10^{14} \text{ с}^{-1},$$

$$E = 40000 \text{ кал/моль,}$$

$$\rho = 1.8 \text{ г/см}^3,$$

$$\alpha = 10^{-4} \text{ кал/(см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{град.)},$$

$$S/V = 50 \text{ см}^{-1}.$$

Приведенные выше значения теплоты реакции и плотности реагирующего вещества характерны для многих энергоемких веществ, склонных к экзотермическим превращениям [5]. То же можно сказать об активационных параметрах реакций [6] и коэффициентах теплоотдачи реагирующих веществ [7]. Предполагается, что образец реагирующего вещества имеет форму цилиндра высотой 0.05 см и радиусом основания 0.2 см. Такой образец при плотности 1.8 г/см³ имеет массу 11.3 мг при величине S/V , приведенной выше.

Полученные соотношения (2) и (3) позволяют проанализировать влияние разогрева на кинетику реакции следующим образом. При заданном значении температуры окружающей среды T_0 и приведенных выше величинах параметров для некоторого момента времени t решаем трансцендентное уравнение (2) и находим значение разогрева реакционной системы ΔT , достигаемого в результате реакции. Зная этот разогрев, находим константу скорости реакции k , а затем с помощью уравнения (3) — степень превращения для того же момента времени.

В табл. 1 в качестве примера приведены результаты расчетов для температуры термостата 180 °С. В этой таблице η — степени превращения, рассчитанные по формуле (3), а $\eta_{\text{ист}}$ — степени превращения с учетом саморазогрева, т.е. при температуре

Таблица 1. Кинетика экзотермической реакции при температуре 180 °С и $S/V = 50 \text{ см}^{-1}$

$t, \text{ с}$	η	ΔT	$T_0 + \Delta T$	$\eta_{\text{ист}}$
0	0	2.25	455.25	0
3600	0.018	2.20	455.20	0.022
7200	0.035	2.15	455.15	0.044
10800	0.052	2.10	455.10	0.064
14400	0.070	2.06	455.06	0.084
18000	0.086	2.01	455.01	0.104
21600	0.103	1.96	454.96	0.123
25200	0.119	1.92	456.92	0.141
28800	0.134	1.87	456.87	0.159
32400	0.150	1.84	456.84	0.177
36000	0.165	1.80	456.80	0.194
39600	0.180	1.76	456.76	0.210
43200	0.195	1.72	456.72	0.226
46800	0.209	1.68	456.68	0.242
50400	0.223	1.65	456.65	0.257
54000	0.237	1.61	456.61	0.272
57600	0.251	1.58	456.58	0.286
61200	0.264	1.55	456.55	0.300
64800	0.278	1.51	456.51	0.314
68400	0.290	1.48	456.48	0.328
72000	0.303	1.45	456.45	0.340

$T = T_0 + \Delta T$. Трансцендентное уравнение (2) решали с использованием программы Maple.

При рассмотрении табл. 1 может создаться парадоксальное мнение о том, что наиболее сильные разогревы (т.е. величины ΔT) возникают в начальный момент времени, т.е. еще до того, как реакция началась. Суть дела, однако, состоит в том, что все полученные в работе результаты относятся к квазистационарному режиму реакции. Поэтому упомянутые выше разогревы действительно возникают на ранних стадиях процесса (когда исходного вещества еще много и скорость реакции высока), но лишь тогда, когда система выходит на квазистационарный режим.

В табл. 2 приведены кинетические параметры реакции, рассчитанные для интервала температур 150–185 °С. Из этой таблицы видно, что для рассматриваемой системы небольшие разогревы влияют на величины констант скорости, что и проявляется в изменении активационных параметров.

В этой связи представлялось важным выяснить, в какой мере эффекты, обусловленные разогревом, зависят от условий проведения реакции.

Таблица 2. Кинетические параметры реакции при $S/V = 50 \text{ см}^{-1}$

Температура, °С	Константа скорости, с^{-1}	
	без учета разогрева (I)	с учетом разогрева (II)
150	$2.16 \cdot 10^{-7}$	$2.17 \cdot 10^{-7}$
160	$6.45 \cdot 10^{-7}$	$6.58 \cdot 10^{-7}$
170	$1.83 \cdot 10^{-6}$	$1.96 \cdot 10^{-6}$
180	$5.02 \cdot 10^{-6}$	$5.77 \cdot 10^{-6}$
185	$8.21 \cdot 10^{-6}$	$1.07 \cdot 10^{-5}$

Примечание: $E = 40.0$ и 42.5 ккал/моль, $A = 10^{14}$ и $10^{15.3}$ с для случаев (I) и (II) соответственно.

Таблица 3. Влияние величины отношения S/V (в см^{-1}) на кинетические параметры экзотермической реакции

Температура, °С	Константы скорости, с^{-1}			
	$S/V = \infty$ (I)	$S/V = 50$ (II)	$S/V = 25$ (III)	$S/V = 12.5$ (IV)
150	$2.16 \cdot 10^{-7}$	$2.17 \cdot 10^{-7}$	—	—
155	$3.78 \cdot 10^{-7}$	—	—	$3.82 \cdot 10^{-7}$
160	$6.45 \cdot 10^{-7}$	$6.58 \cdot 10^{-7}$	$6.77 \cdot 10^{-7}$	$7.35 \cdot 10^{-7}$
165	$1.06 \cdot 10^{-6}$	—	$1.20 \cdot 10^{-6}$	$1.29 \cdot 10^{-6}$
170	$1.83 \cdot 10^{-6}$	$1.96 \cdot 10^{-6}$	$2.14 \cdot 10^{-6}$	$2.67 \cdot 10^{-6}$
175	$3.05 \cdot 10^{-6}$	—	$3.93 \cdot 10^{-6}$	—
180	$5.02 \cdot 10^{-6}$	$5.77 \cdot 10^{-6}$	—	—
185	$8.21 \cdot 10^{-6}$	$1.07 \cdot 10^{-5}$	—	—

Примечание: $E = 40.0, 42.5, 45.1, 48.1$ ккал/моль и $A = 10^{14}, 10^{15.3}, 10^{16.6}, 10^{18.2}$ для случаев (I), (II), (III) и (IV) соответственно.

В табл. 3 показано, как на наблюдаемую кинетику реакции влияет величина отношения S/V (значение $S/V = \infty$ соответствует отсутствию саморазогрева). Уменьшение этой величины, естественно, обуславливает уменьшение теплоотвода и, как видно из этой таблицы, приводит к очень существенному отклонению наблюдаемых величин активационных параметров от истинных значений.

Подобным образом была изучена зависимость наблюдаемых значений активационных параметров от величины истинной энергии активации. Полученные результаты приведены в табл. 4. Оказалось, что при различных значениях истинной энергии активации саморазогрев обуславливает повышение наблюдаемой энергии активации приблизительно на одну и ту же величину: $4.5\text{--}5.5$ ккал/моль. Иная ситуация с предэкспоненциальным множителем — чем ниже истинная энергия активации, тем сильнее его наблюдаемая величина отличается от истинного значения.

Таблица 4. Влияние величины истинной энергии активации на наблюдаемые значения активационных параметров экзотермической реакции при $S/V=12.5 \text{ см}^{-1}$

E , ккал/моль		A , с^{-1}	
I	II	I	II
30	34.6	10^{14}	$10^{17.2}$
35	39.6	10^{14}	$10^{16.7}$
40	45.3	10^{14}	$10^{16.7}$
45	49.5	10^{14}	$10^{16.1}$

Примечание: I — без учета разогрева, II — с его учетом.

Из соотношения (2) видно, что отклонение наблюдаемых величин активационных параметров от истинных значений может быть обусловлено и другими параметрами процесса, такими как теплота реакции, плотность исходного вещества, коэффициент теплоотдачи. Однако все эти параметры входят в соотношение (2) в качестве сомножителей, совершенно таких же, как и поверхность теплоотдачи, роль которой подробно рассмотрена выше. Поэтому варьирование упомянутых параметров будет влиять на наблюдаемые значения активационных параметров так же, как и величина удельной поверхности.

ВЫВОДЫ

Полученные результаты показывают, что при протекании экзотермической реакции в изотермической среде (в термостате) возникают разогревы, величины которых определяются соотношением между процессами теплоприхода и теплоотвода. В результате истинная температура реакционной системы превышает температуру термостата, а наблюдаемые величины кинетических параметров (измеренных в предположении того, что температура реакционной системы совпадает с температурой термостата) могут существенно отличаться от истинных значений. Величина отклонений наблюдаемых величин от истинных значений определяется целым

рядом параметров, таких как поверхность теплоотдачи, коэффициент теплоотдачи и др. Чтобы уменьшить упомянутые отклонения, необходимо обеспечить такие условия проведения реакции, при которых минимизируется различие между интенсивностями теплоприхода и теплоотвода. Этого можно добиться путем уменьшения массы исследуемого вещества, интенсификации теплоотвода и др.

В заключение отметим, что ситуация типа той, которая рассмотрена в данной статье, особенно часто складывается при термическом разложении твердых веществ в закрытом сосуде при максимально возможной степени заполнения сосуда веществом: $m/V = \rho$ (m — масса вещества, ρ — его плотность, V — объем сосуда). В этом конкретном случае упомянутая в предыдущем абзаце интенсификация теплоотвода может быть достигнута путем уменьшения величины m/V либо проведения реакции в открытой системе, когда значительная часть выделившегося тепла уносится газообразными продуктами реакции.

Работа выполнена в рамках госзадания №№ АААА-А19-119022690098-3, АААА-А19-119071190040-5, АААА-А21-121011990037-8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Самойленко Н.Г., Винокуров А.А., Абрамов В.Г., Мержанов А.Г. // ЖФХ. 1970. Т. 44. № 1. С. 39.
2. Сербинов А.И. // Докл. АН СССР. 1959. Т. 129. № 3. С. 627.
3. Сербинов А.И. // ЖФХ. 1959. Т. 33. № 12. С. 2641.
4. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987.
5. Meyer R., Kohler J., Homburg A. Explosives. Wiley-VCH, 2002. 474 p.
6. Манелис Г.Б., Назин Г.М., Рубцов Ю.И., Струнин В.А. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов. М.: Наука, 1996.
7. Кутателадзе С.С., Боришанский В.М. Справочник по теплопередаче. Л.-М.: Гос. изд-во энергетич. лит-ры, 1958.

INFLUENCE OF SELF-HEATING ON THE KINETICS OF AN EXOTHERMAL REACTION UNDER ISOTHERMAL CONDITIONS

N. G. Samoilenko¹, B. L. Korsunskiy^{1,2}

¹ *Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry
Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia*

² *N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

Estimates have been made showing that when an exothermal reaction proceeds in an isothermal medium (in a thermostat), self-heating occurs, the values of which are determined by the competition between the processes of heat input and heat removal. Relationships are obtained that make it possible to estimate the deviation of the observed values of the kinetic parameters from the true values and to reveal the influence of various parameters on these deviations.

Keywords: kinetics, exothermal reaction, heat transfer.

REFERENCES

1. N. G. Samoilenko, A. A. Vinokurov, V. G. Abramov, A. G. Merzhanov, *Zhurnal fiz. khimii* 44(1), 39 (1970) [in Russian].
2. A. I. Serbinov, *Doklady akademii nauk SSSR* 129(3), 627 (1959) (in Russian).
3. A. I. Serbinov, *Zhurnal fiz. khimii* 33(12), 2641 (1970) (in Russian).
4. D. A. Frank-Kamenetskii, *Diffusion and Heat Exchange in Chemical Kinetics* (Nauka, Moscow, 1987; Springer, Heidelberg, 1995).
5. R. Meyer, J. Kohler, A. Homburg, *Explosives*. (Wiley-VCH, 2002. 474 p.).
6. G. B. Manelis, G. M. Nazin, Yu. I. Rubtsov, V. A. Strunin. *Thermal Decomposition and Combustion of Explosives and Propellants* G. B. Manelis, s. (Taylor and Francis Group. L.-N.Y. 2003. 362 p.)
7. S. S. Kutateladze, V. M. Borishanskiy. *Spravochnik po teploperedache*. (Gosudarstvennoye izdatel'stvo energeticheskoy literatury. L.-M. 1958. 414 p.) (in Russian).