

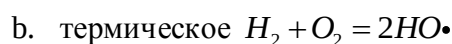
3. Цепное самовоспламенение

1. Цепные химические реакции.

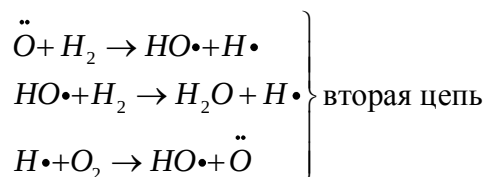
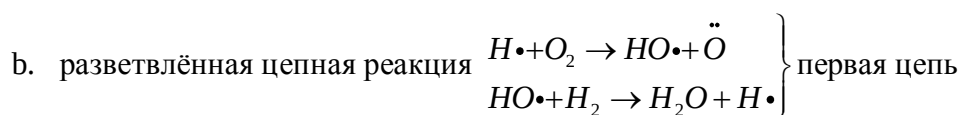
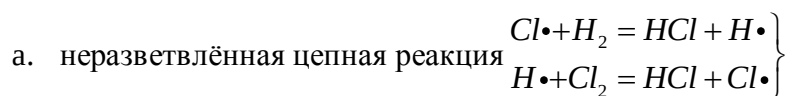
Цепными химическими реакциями называют химические реакции, в которых появление одной активной частицы вызывает большое число химических превращений вследствие регенерации активных частиц в каждом элементарном акте. Различают неразветвлённые цепные реакции, в которых на одну израсходованную активную частицу регенерируется одна новая и разветвлённые цепные реакции, в которых гибель одной активной частицы порождает несколько новых активных частиц.

Любая цепная химическая реакция состоит из следующих стадий:

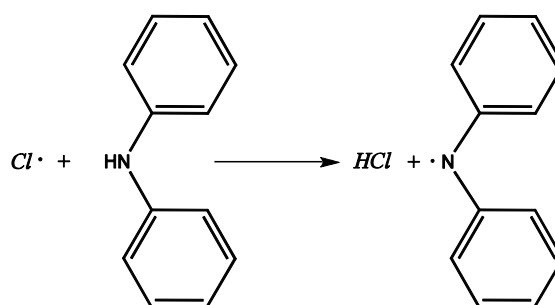
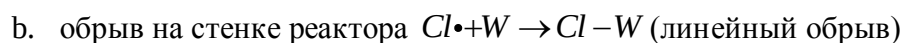
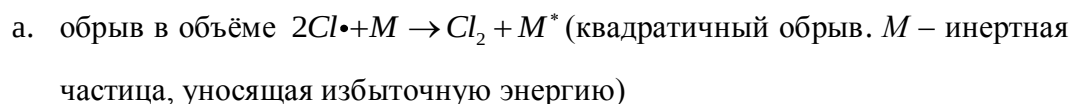
1. Зарождение цепи



2. Развитие цепи



3. Обрыв цепи



c. ингибирование

2. Кинетика цепных реакций

Цепным воспламенением называют переход от стационарного протекания процесса к самоускоряющемуся процессу.

Запишем уравнение для изменения числа активных частиц со временем, считая для простоты, что все реакции в системе это реакции первого порядка.

$$\frac{dn}{dt} = W_0 + fn - g'n, \quad (3.1)$$

где W_0 – скорость зарождения активных частиц, f – константа скорости разветвления, $g' = g + k_1$ – константа суммарной скорости обрыва цепей, в которой g – константы скорости гибели активных частиц в объёме, k_1 – константа скорости гибели частиц на стенках реактора.

При начальных условиях $t = 0, n = 0$ решение уравнения (3.1) имеет вид

$$n = W_0 \frac{e^{\varphi t} - 1}{\varphi}, \quad (3.2)$$

где $\varphi = f - g' = f - g - k_1$.

Скорость образования продукта пропорциональна числу активных частиц

$$W = kn = kW_0 \frac{e^{\varphi t} - 1}{\varphi} \quad (3.3)$$

Ход реакции зависит от значения φ . При условии $\varphi < 0$ т.е. скорость обрыва больше скорости разветвления получим, что при $t \rightarrow \infty$

$$\begin{aligned} n &\rightarrow \frac{W_0}{g + k_1 - f}, \\ W &\rightarrow \frac{kW_0}{g + k_1 - f}, \end{aligned} \quad (3.4)$$

т.о. скорость реакции стремится к постоянному (стационарному) значению.

При условии $\varphi > 0$, т.е. когда скорость разветвления больше скорости обрыва об- щая скорость реакции экспоненциально возрастает. При $t \rightarrow \infty$ имеем

$$\begin{aligned} n &= W_0 \frac{e^{\varphi t}}{\varphi} \\ W &= kW_0 \frac{e^{\varphi t}}{\varphi}. \end{aligned} \quad (3.5)$$

Уравнения (3.5) в форме $W = Ae^{\varphi t}$, $A = \frac{kW_0}{\varphi}$ называют *уравнением Н.Н. Семёнова*.

Критическим условием перехода от стационарного режима к нестационарному является

условие равенства скоростей разветвления и обрыва цепей $\phi = 0$. Зависимость относительной концентрации $\frac{n}{W_0}$ активных частиц от времени приведена на рис. 3-1.

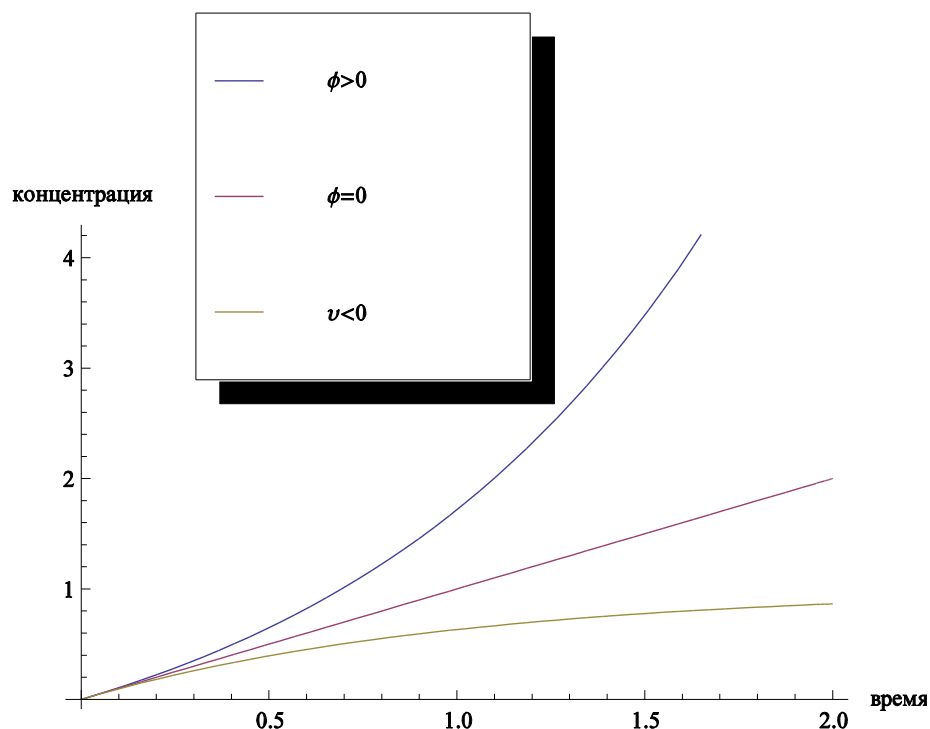


Рис. 3-1 Зависимость относительной концентрации активных частиц от времени для цепной реакции при различных соотношениях констант скорости разветвления и обрыва

3. Пределы цепного воспламенения

Рассмотрим процесс гибели активных частиц на стенках реактора. Предположим, что число активных частиц, доставляемых диффузией к стенке реактора равно числу адсорбировавшихся частиц.

$$\alpha_D(n - n_w) = \chi_w n_w, \quad (3.6)$$

где α_D - коэффициент диффузионного обмена, n_w - концентрация частиц у стенки, χ_w - константа скорости адсорбции. Отсюда мы можем выразить концентрацию частиц у стенки

$$n_w = \frac{\alpha_D n}{\chi_w + \alpha_D}. \quad (3.7)$$

Преобразуем правую часть (3.6)

$$\chi_w n_w = \frac{\chi_w \alpha_D n}{\chi_w + \alpha_D} \quad (3.8)$$

Умножив последнее выражение на S — площадь стенок реактора и поделив на V — объём реактора найдём скорость гибели активных центров на стенках в расчёте на единицу объёма реактора.

$$\left. \frac{dn}{dt} \right|_w = \frac{S \chi_w n \alpha_D}{V(\chi_w + \alpha_D)} = k_1 n, \quad (3.9)$$

где $k_1 = \frac{S}{V} \frac{\chi_w \alpha_D}{\chi_w + \alpha_D}$.

Можно выделить две крайние области реагирования. Если $\chi_w \ll \alpha_D$ (кинетическая область) то $k_1 \approx \frac{S \chi_w}{V} \sim \frac{\chi_w}{L}$, где L – характерный размер реактора. Если $\chi_w \gg \alpha_D$ (диффузионная область) то $k_1 \approx \frac{S \alpha_D}{V} \sim \frac{D}{L^2}$ (с учётом того, что $\alpha_D \sim \frac{D}{L}$, D – коэффициент диффузии). Т.о. скорость гибели частиц на стенках зависит от геометрических характеристик реактора.

Для газовых смесей, реагирующих по цепному механизму характерна своеобразная зависимость пределов воспламенения от давления и температуры, получившая название «полуостров воспламенения».

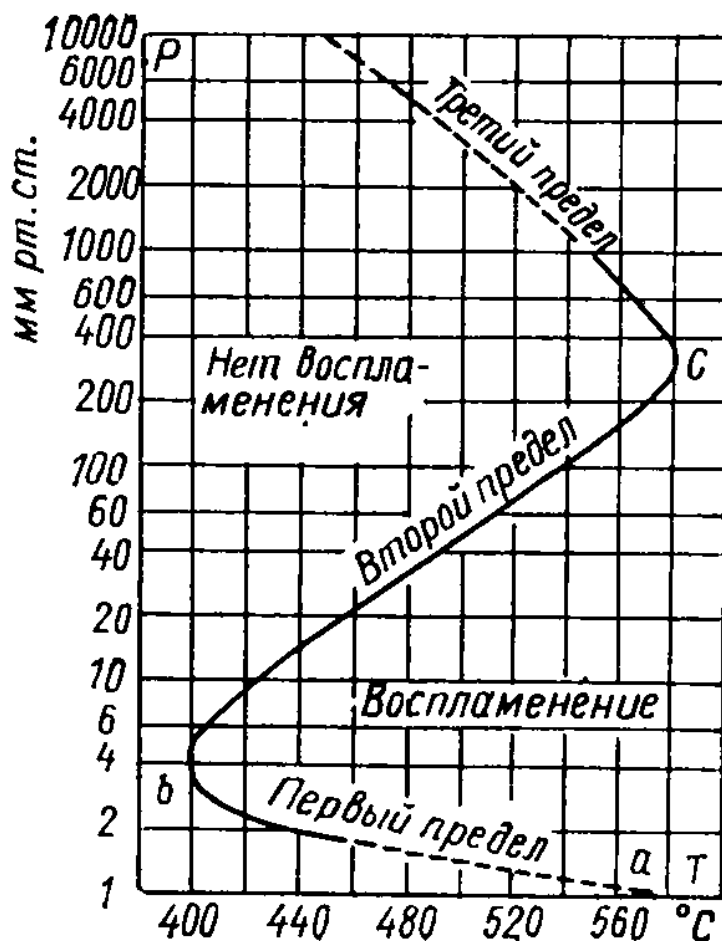


Рис. 3-2 Полуостров воспламенения для стехиометрической смеси водорода с кислородом.

Кривая описывает пределы воспламенения, отвечающие критическому условию $\varphi = 0$. Положение первого предела воспламенения зависит от материала стенок и геометрии реактора и определяется равенством скоростей реакций разветвления и гибели частиц

на стенках $f \approx k_1, g \approx 0$. Второй предел не зависит от геометрии и материала стенок, но чувствителен к наличию инертных примесей. Так как наличие инертных частиц необходимо для протекания реакций обрыва частиц в объёме второй предел соответствует равенству скоростей зарождения и гибели активных частиц в объёме $f \approx g, k_1 \approx 0$. Третий предел соответствует ускорению реакции под действием выделяющегося тепла, несмотря на высокую скорость гибели активных частиц в объёме в результате тройных столкновений при высоких давлениях. Первый предел воспламенения может быть повышен за счёт увеличения соотношения $\frac{S}{V}$, или с помощью уменьшения размеров реактора, второй предел может быть понижен за счёт введения инертных примесей или ингибиторов цепных реакций.

Выражения, связывающие значения давления и температуры для взрывных пределов могут быть получены следующим образом:

Для нижнего предела $f \approx k_1$

В кинетической области $k_1 \approx \frac{S\chi_w}{V} \approx \frac{\chi_w}{L}$.

χ_w может быть представлена, по закону Аррениуса, в виде

$$\chi_w = \chi_{w0} e^{\frac{E_w}{RT}}, \quad (3.10)$$

где E_w - энергия активации адсорбции.

Зависимость скорости реакции обрыва на стенке реактора по закону действующих масс запишется в виде

$$w = aPe^{\frac{E_1}{RT}}, \quad (3.11)$$

где P – давление реагента, a – коэффициент пропорциональности, E_1 – энергия активации реакции обрыва. Откуда

$$P = \frac{\chi_{w0} e^{\frac{E_w}{RT}}}{aLe^{\frac{E_1}{RT}}}, \quad (3.12)$$

или

$$\ln P = A + \frac{B}{T}, \quad (3.13)$$

где

$$\begin{aligned} A &= \ln \frac{\chi_{w0}}{aL} \\ B &= \frac{E_1 - E_w}{R} \end{aligned} \quad (3.14)$$

В диффузионной области $k_1 \approx \frac{D}{L^2}$. Отсюда получаем

$$P = \frac{D}{aL^2 e^{-\frac{E_1}{RT}}}, \quad (3.15)$$

или

$$\ln P = A' + \frac{B'}{T}, \quad (3.16)$$

где

$$\begin{aligned} A' &= \ln \frac{D}{aL^2} \\ B' &= \frac{E_1}{R} \end{aligned} \quad (3.17)$$

Для верхнего предела $f \approx g$. Реакция обрыва цепи в объёме – реакция 2-го порядка может быть представлена в виде

$$w = bP^2 e^{-\frac{E_v}{RT}}, \quad (3.18)$$

где b – коэффициент пропорциональности, E_v – энергия активации объёмного обрыва. Отсюда

$$P = \frac{ae^{-\frac{E_1}{RT}}}{be^{-\frac{E_v}{RT}}} = \frac{a}{b} e^{\frac{E_v - E_1}{RT}}. \quad (3.19)$$

Учитывая, что $E_v < E_1$ получим

$$\ln P = A'' - \frac{B''}{T}, \quad (3.20)$$

где

$$\begin{aligned} A'' &= \ln \frac{a}{b} \\ B'' &= \frac{E_v - E_1}{R} \end{aligned} \quad (3.21)$$

Т.о. на нижнем пределе воспламенения критическое давление падает с ростом температуры, на верхнем пределе – растёт.

4. Время индукции цепной реакции.

В начальной стадии цепных реакций превращения настолько малы и незаметны, что не улавливаются приборами. Лишь по прошествии некоторого времени скорость реакции достигает заметных величин. Этот промежуток времени, вообще говоря, зависящий от регистрирующих приборов, важная для практики величина. Он называется периодом индукции химической реакции - t_i . Если в выражении для скорости цепной реакции (3.3) положить $t = t_i$ то получим и выразим t_i

$$t_i = \frac{1}{\varphi} \ln \left(\frac{\varphi W}{kW_0} + 1 \right). \quad (3.22)$$

Единицей в большинстве случаев можно пренебречь

$$t_i = \frac{1}{\varphi} \ln \frac{\varphi W}{kW_0}. \quad (3.23)$$

Логарифм – функция медленно меняющаяся, «вялая», поэтому основная зависимость

$$t_i = \frac{1}{\varphi}, \quad (3.24)$$

следовательно время индукции обратно пропорционально разности констант скорости разветвления и обрыва цепей.