

О СВЯЗИ ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ТЕМПЕРАТУРНОГО
 КОЭФФИЦИЕНТА СКОРОСТИ РЕАКЦИИ
 С ХОЛОДНОПЛАМЕННЫМ ВОСПЛАМЕНЕНИЕМ

В. И. ВЕДЕНЕЕВ, Ю. М. ГЕРШЕНЗОН и О. М. САРКИСОВ

Проанализированы условия цепочно-теплового воспламенения в случае наличия в реакции отрицательного температурного хода скорости. Показано, что при достаточно сильном отрицательном ходе должно иметь многократное воспламенение (условие 4).

В настоящее время установлено, что критические явления в газо-фазных реакциях (одиночное и многократное воспламенение) имеют либо цепную, либо тепловую природу. В первом случае переход от медленной реакции к взрыву обусловлен размножением материальных активных центров, во втором — разогревом газовой смеси из-за экзотермичности реакции.

Теория как цепного, так и теплового самовоспламенения довольно хорошо разработана [1].

Сальников [2], а затем Грей и Янг [3] провели анализ системы двух дифференциальных уравнений, описывающих цепочно-тепловое воспламенение. Одно из этих уравнений описывает кинетику реакции, другое — тепловой баланс.

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = n_0 + \varphi x \\ c \frac{dT}{dt} = KQX - \frac{as}{V} (T - T_0), \end{cases} \quad (1)$$

где x — концентрация ведущего активного центра, n_0 — скорость зарождения активных центров, φ — разность эффективных констант реакций разветвления и гибели, Q — суммарный тепловой эффект реакции, C — теплоемкость 1 см³ смеси, a — эффективный коэффициент теплопередачи, s — поверхность реакционного сосуда, V — объем сосуда, K — константа скорости продолжения, умноженная на концентрацию реагента, T — средняя температура смеси, T_0 — температура стенки.

Нестационарное протекание реакции связано с наличием определенных особых точек системы уравнений (1). Особые точки должны удовлетворять системе алгебраических уравнений:

$$\begin{cases} n_0 + \varphi x = 0 \\ KQX - \frac{as}{V} (T - T_0) = 0. \end{cases} \quad (2)$$

В работе [3] рассмотрен случай двух особых точек системы уравнений (1). Это возможно лишь в наиболее простом случае монотонного возрастания кривых I ($X = -\frac{n_0}{\varphi}$) и II ($X = \frac{sa}{V}(T - T_0)$), представленных на рисунке 1а. Особая точка α на плоскости X, T является устойчивым узлом, точка β — седлом, T_n — температура изотермического цепного воспламенения ($\tau_{(T_n)} = 0$). При изменении таких параметров, как n_0, T_0 и других, кривые I и II перемещаются друг относительно друга. Условием цепочно-теплого воспламенения является касание кривых I и II (слияние особых точек), которое легко может быть записано в математической форме:

$$\begin{cases} -\frac{n_0}{\varphi} = \frac{as}{V} \frac{(T - T_0)}{KQ} \\ \frac{d}{dT} \left(-\frac{n_0}{\varphi} \right) = \frac{d}{dT} \left[\frac{as}{V} \frac{(T - T_0)}{KQ} \right] \end{cases} \quad (3)$$

В ряде случаев кривые I и II могут не быть монотонными. Тогда система (1) может иметь более двух особых точек. На рисунке 1б кривая I имеет отрицательный температурный ход в некотором температурном интервале. Физически кривая I характеризует стационарные концентрации X при каждой температуре смеси. Кривая II характеризует такие значения X и T , при которых скорость тепловыделения равна скорости теплоотвода. Стационарные концентрации X (кривая I) связаны со скоростью реакции W через монотонно убывающую функцию температуры $\frac{1}{k}$: $X = W \frac{1}{k}$.

Поэтому область отрицательного температурного коэффициента скорости реакции должна быть при более высоких температурах, чем область отрицательного температурного хода стационарной концентрации X . Легко видеть, что при наличии отрицательного температурного хода реакции возможны четыре особые точки ($\alpha, \beta, \gamma, \delta$ на рисунке 1б).

Из сказанного ранее следует, что точка α — является устойчивым узлом, точка β — седлом. Легко видеть, что точка δ также является

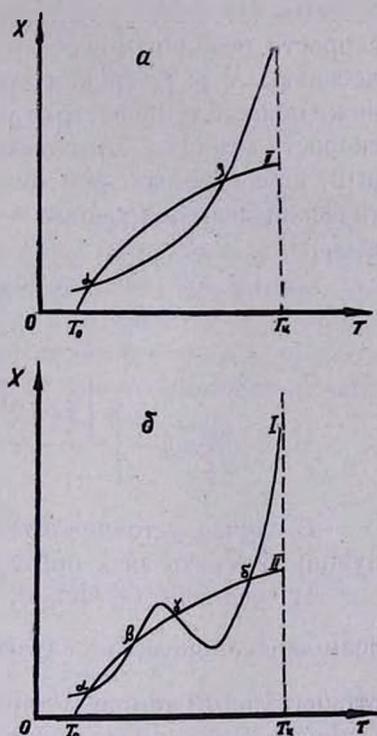


Рис. 1. Качественная зависимость

$$X_{(T)} = -\frac{n_0}{\varphi} \quad (\text{кривая I}) \quad \text{и} \quad X_{(T)} = \frac{sa}{V} \frac{(T - T_0)}{KQ} \quad (\text{кривая II}).$$

а) простейший случай (монотонность кривых I и II), б) при наличии отрицательного температурного хода реакции.

седлом, а точка γ должна быть устойчивой. Точка γ может быть либо устойчивым узлом, либо устойчивым фокусом (автоколебания здесь не рассматриваются [2]). Если ранее слияние особых точек α и β приводило к взрыву (X и T стремятся к бесконечности), то в данном случае X и T стремятся к устойчивой точке C . В случае устойчивого фокуса система приходит в точку γ через ряд затухающих периодических колебаний величин X и T .

Таким образом, уже из качественного рассмотрения особых точек системы (1) видно, что наличие отрицательного температурного хода скорости реакции может привести к периодическим затухающим колебаниям X и T , причем эти колебания происходят при температурах ниже области температур отрицательного температурного коэффициента скорости реакции. Этот вывод соответствует экспериментальным данным, наблюдаемым при окислении ряда углеводородов [4]. Математический анализ приводит к следующему условию устойчивого фокуса в точке γ :

$$\varphi + Q \frac{dk}{dT} x - a \frac{s}{V} < 0 \quad (4)$$

$$\frac{d\varphi}{dT} < - \left\{ \frac{\left| \varphi - Q \frac{dk}{dT} x_{\gamma} - a \frac{s}{V} \right|^2}{4kx_{\gamma}Q} + \frac{1}{x_{\gamma}} \frac{d\pi_0}{dT} \right\}$$

В случае устойчивого узла в последнем неравенстве условия (4) нужно изменить знак неравенства.

Из условия (4) видно, что существование устойчивого фокуса возможно лишь в том случае, когда $\frac{d\varphi}{dT} < 0$, что и характеризует отрицательный температурный ход реакции*. Однако наличие слабого отрицательного хода может быть недостаточным для периодических вспышек.

Отметим, что кривая II (рис. 1б) также может иметь экстремумы, которые могут приводить к появлению новых особых точек. Однако, как видно из условия (4), это не может привести к возникновению устойчивого фокуса.

Таким образом, наличие периодических холоднопламенных вспышек возможно лишь в случае достаточно большого отрицательного температурного коэффициента скорости реакции.

Предел многократного воспламенения по-прежнему определяется условием слияния особых точек α и β (т. е. системой уравнений (3)). Однако, в этом случае необходимо выполнение условия (4). Предел высокотемпературного самовоспламенения определяется тоже систе-

* Для возникновения предельных циклов (автоколебания) также необходимо чтобы $\frac{d\varphi}{dT} < 0$ (2)

мой уравнений (3), что соответствует касанию кривых I и II (рис. 1) в области высоких температур.

Институт химической физики
АН СССР

Поступило 16 XI 1967

ՍԱՌՋԱՐՈՑ ԲՈՑԱՎԱՌԾԱՆ ՀԵՏ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ԲԱՑԱՍԱԿԱՆ
ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ԳՈՐԾԱԿՑԻ ԿԱՊԻ ՄԱՍԻՆ

Վ. Ի. ՎԵԴԵՆԵՎ, ՅՈՒ. Մ. ԳԵՐՇԵՆՋՈՆ և Օ. Մ. ՍԱՐԿԻՍՈՎ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Գննարկվում են երկու դիֆերենցիալ հավասարումներ, որոնք նկարագրում են պրոցեսի ակտիվ կենտրոնի ռեակցիայի կինետիկան և պրոցեսի ընթացքում խառնուրդի տաքացումը: Ձևակերպված են կրիտիկական երեվուլյուցիաների երևան գալու պայմանները: Ցույց է տրված, որ կրիտիկական երևուլյուցիաների տատանողական բնույթը կապված է շերմաստիճանային բացասական գործակցի հետ: Այդ ձևով բացատրվում է ածխաջրածինների օքսիդացման ժամանակ դիտվող բացավառման բազմիցս կրկնվելը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. Н. Семенов. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. АН СССР, Москва, 1958.
2. И. Е. Сальников, ДАН СССР, 60, 405 (1948).
3. В. F. Gray, C. H. Yang, J. Phys. Chem., 69, 2747 (1965).
4. В. Я. Штерн. Механизм окисления углеводов в газовой фазе. АН СССР, Москва, 1960.