

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124.7:518.5

КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОДЕЛЕЙ ЦЕПНЫХ  
РАЗВЕТВЛЕННЫХ РЕАКЦИЙ, ВКЛЮЧАЮЩИХ  
РАЗВЕТВЛЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ

А. А. ГРИГОРЯН и А. А. МАНТАШЯН

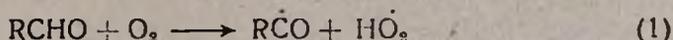
Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 17 VI 1983

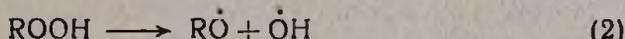
Методом математического моделирования с помощью ЭВМ проанализированы модели цепных разветвленных реакций, включающие различные типы реакций разветвления цепей. Показано различные кинетические свойства моделей в зависимости от типа реакции разветвления.

Рис. 5, табл. 1, библиографических ссылок 7.

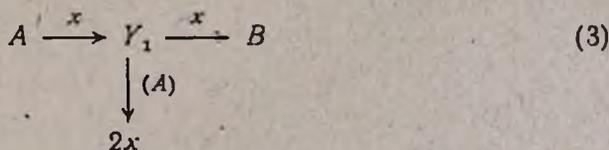
Принято считать, что в процессах окисления углеводородов вырожденное разветвление происходит с участием молекулярного промежуточного продукта [1] по реакции



или



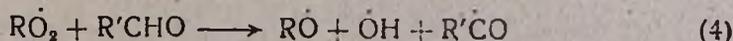
Для реакций разветвления (1) или (2) (назовем их разветвлениями I-го типа) процесс окисления углеводородов с учетом полного расходования разветвляющего продукта условно представим в следующем виде:



A—исходные реагенты, x—свободные радикалы,  $Y_1$ —промежуточный разветвляющий молекулярный продукт (альдегид или гидроперекись), B—конечные продукты реакции.

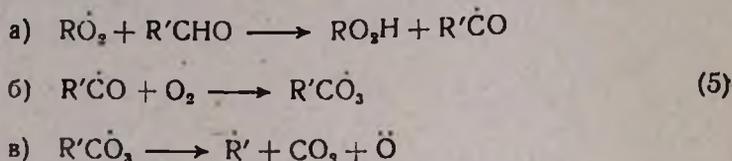
Из теоретического анализа, проведенного Ениколопяном [2] с применением метода квазистационарных концентраций, следует, что подобная модель может описать экспоненциальное нарастание скорости с выгоранием исходного реагента менее 50% при достижении максимальной скорости.

В литературе известен также механизм, предложенный Льюисом и Эльбе [3], в котором разветвление происходит в реакции свободного радикала с промежуточным молекулярным продуктом. Близкую по сути реакцию разветвления предложили Воеводский и Веденеев [4]:

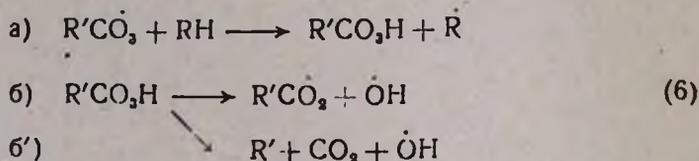


Анализ с помощью приближенных методов решения дифференциальных уравнений показал, что в этом случае можно объяснить длительную «задержку» реакции и последующее резкое нарастание скорости, наблюдаемые при окислении этана [4].

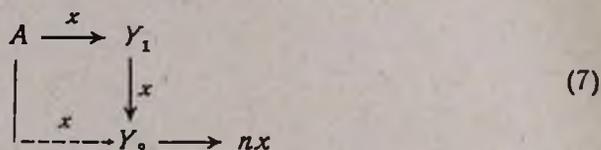
Согласно [5], возможна и несколько иная реакция разветвления, осуществляемая в акте распада радикала  $R'\dot{C}O_3$ :



Разветвление может осуществляться также путем распада надкислоты  $R'CO_3H$  [6]:



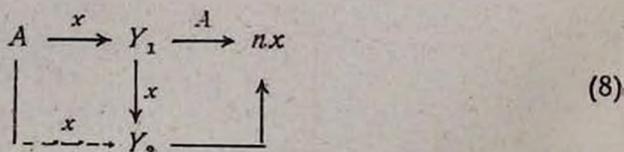
Реакции разветвления (4—6) имеют общую черту: размножение активных центров происходит либо непосредственно в акте взаимодействия ведущего цепь радикала с промежуточным молекулярным продуктом (4), либо в результате последующего распада образующегося вследствие этой реакции радикала (5) или надкислоты (6). В общем случае модель окисления углеводородов с рассматриваемым типом разветвления (назовем его разветвлением II-го типа) упрощенно представим в виде:



где  $Y_2$  — надкислота или радикал.

Отметим, что при разветвлении II-го типа в отличие от I-го имеется «нелинейность» в цепи образования разветвляющей частицы  $Y_2$ , связанная с взаимодействием между промежуточными частицами:  $Y_1$  — со сравнительно большим и  $x$  — малым временем жизни.

В работе [7] проанализирована модель цепной разветвленной реакции, включающая «двойное разветвление», которую можно упрощенно представить так:



Как было показано в [7], модель типа (8) позволяет описать как плавные S-образные кинетические кривые расхода исходных реагентов с выгоранием на максимуме скорости менее 50%, так и резкие, с выгоранием более 50%, а также переход от одного типа кривых к другому.

В настоящей работе проведен более подробный сопоставительный анализ моделей, включающих каналы развития цепного процесса с разветвлением I-го или II-го типа путем численного интегрирования с помощью ЭВМ системы дифференциальных уравнений, описывающих процесс окисления в изотермических условиях при начальных условиях:  $[RH]_0 = [O_2]_0 = 3,9 \cdot 10^{-6}$  моль/см<sup>3</sup>. Методика проведения анализа, схемы реакций, а также выбор констант скоростей отдельных элементарных стадий описаны в [7].

Таблица

№	Реакции	A	E
1	$RH + O_2 \longrightarrow \dot{R} + \dot{H}O_2$	$6 \cdot 10^{12}$	210*
2	$\dot{R} + O_2 \xrightleftharpoons[k]{a} \dot{R}O_2$	$6 \cdot 10^{10}$	0
3	$\dot{R}O_2 \longrightarrow R'CHO + \dot{O}H$	$10^{13}$	151
4	$\dot{O}H + RH \longrightarrow \dot{R} + H_2O$	$10^{13}$	21
5	$R'CHO + O_2 \longrightarrow R'CO + \dot{H}O_2$	$6 \cdot 10^{12}$	163*
6	$R'CO + O_2 \xrightleftharpoons[k]{a} R'CO_2$	$6 \cdot 10^{10}$	0
7	$R'CO_2 + RH \longrightarrow R'CO_2H + \dot{R}$	$10^{11}$	33,5
8	$R'CO_2H \longrightarrow R'CO_2 + \dot{O}H$	$10^{13}$	151*
9	$R'CO_2 + RH \longrightarrow R'CO_2H + \dot{R}$	$6 \cdot 10^{12}$	42
10	$\dot{H}O_2 + RH \longrightarrow \dot{R} + H_2O_2$	$10^{11}$	71
11	$R'CO_2 + R'CHO \longrightarrow R'CO_2H + R'CO$	$10^{11}$	33,5
12	$R'CO_2 + R'CHO \longrightarrow R'CO + R'CO_2H$	$6 \cdot 10^{12}$	42
13	$\dot{O}H + R'CHO \longrightarrow R'CO + H_2O$	$6 \cdot 10^{12}$	23
14	$HO_2 \longrightarrow$ обрыв	$K_{14} = 4,3 \cdot 10^{-2}$	
15	$R'CO_2 \longrightarrow$ обрыв	$K_{15} = 6,4 \cdot 10^{-2*}$	
16	$\dot{O}H \longrightarrow$ обрыв	$K_{16} = 1,8 \cdot 10^{-1}$	
17	$\dot{R}O_2 \longrightarrow$ обрыв	$K_{17} = 1,8 \cdot 10^{-2*}$	
18	$R'CHO \longrightarrow$ цепной расход	$K_{18} = 4,6 \cdot 10^{-3*}$	
19	$R'CO_2H \longrightarrow$ цепной расход	$K_{19} = 5,3 \cdot 10^{-2*}$	

A — предэкспонент константы скорости, с<sup>-1</sup> для моно- и см<sup>3</sup>·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> для бимолекулярных реакций, E — энергия активации, кДж/моль.

Константы скорости, отмеченные знаком (\*), варьировались.

Примечания: а) Модель I (с реакцией разветвления I-го типа): стадии 1—7, 10, 11, 13—18.

б) Модель II (с реакцией разветвления II-го типа): стадии 1—4, 6—19.

Схема реакции, приведенная в таблице, включает как модель I с реакцией разветвления I-го типа (стадии 1—7, 10, 11, 13—18), так и модель II с реакцией разветвления II-го типа (стадии 1—4, 6—19).

### Результаты анализа

Типичные кинетические кривые выгорания  $\eta(t)$  углеводорода для модели I (табл., а), полученные при вариации константы скорости реакции разветвления  $K_5$ , приведены на рис. 1. Они представляют собой плавные S-образные кривые с выгоранием при достижении максимальной скорости  $\eta_m < 50\%$ , что находится в согласии с данными [2]. Вариация  $K_5$  проводилась как для значений константы скорости гомогенной реакции разветвления (кр. 1, 2), так и для больших значений, соответствующих гетерогенной реакции разветвления (кр. 3—5). Как видно из рис. 1, увеличение  $K_5$  в широком диапазоне (от  $4,5 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  для кр. 1 до  $80,6 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  для кр. 5) приводит к увеличению скорости процесса и соответствующему уменьшению времени достижения максимальной скорости. При этом и других значениях констант скоростей отдельных элементарных стадий кинетические кривые имеют аналогичный вид.

Иной вид имеют кинетические кривые выгорания углеводорода для модели II (табл. б), приведенные на рис. 2, с характерным временем «задержки» и последующим резким нарастанием скорости вплоть до полного выгорания одного из реагентов. Максимум скорости наступает при выгорании более 50%. С уменьшением константы скорости реакции разветвления  $K_5$  уменьшается максимальная скорость и увеличивается время ее достижения (кр. 1—4). При дальнейшем уменьшении  $K_5$  реакция идет без автоускорения (кр. 5).

Значения  $\eta_m$ , соответствующие данным рис. 1 и 2, приведены на рис. 3. Для разветвления I-го типа наблюдается плавная зависимость от  $K_5$  и  $\eta_m < 50\%$  (кр. 1—1). Для разветвления II-го типа соответствующая зависимость от  $K_5$  носит экстремальный характер (кр. II—1). Незначительные (в пересчете на энергию активации не превышающие  $4 \text{ кДж/моль}$ ) вариации  $K_5$  приводят к изменению значений  $\eta_m$  от нескольких процентов до значений, превышающих 60%. Как показали расчеты, значения  $K_5$ , при которых происходит переход через «пограничную» область (заштрихована) от одного типа кинетических кривых к другому, существенно зависят от остальных параметров модели.

Можно было ожидать [5], что усиление расхода (например, по реакции (15) обрыва цепи) активных центров, приводящих к образованию разветвляющего продукта, приведет к уменьшению резкости кинетических кривых выгорания. На рис. 4 приведены значения  $\eta_m$ , полученные при вариации константами скоростей реакций обрыва цепи  $K_{15}$  и нецепного расхода промежуточного продукта  $K_{18}$ . Видно, что как и при вариации  $K_5$  (ср. с рис. 3), имеется область значений  $K_{15}$ , где  $\eta_m > 50\%$ , область значений, в которой реакция практически не идет (соответствующие кр.  $\eta(t)$  приведены на рис. 2), а также «пограничная» область (заштрихована), где незначительные изменения  $K_{15}$  приводят к качест-

венному изменению режима протекания реакции. Аналогичная «критическая» зависимость наблюдалась и при вариации  $K_{18}$  (кр. II—3). Для сравнения на том же рис. 4 приведена кривая I—1, полученная при аналогичной вариации для модели I, имеющая плавный вид. Более подробный анализ в «пограничной» области показал, что если и можно специальным подбором констант скоростей отдельных элементарных стадий получить для модели II кинетическую кривую выгорания с  $\eta_m$  около 50%, то она, тем не менее, имеет либо резкий, несимметричный вид, либо процесс идет без автоускорения, причем в обоих случаях наблюдается рассмотренная выше «критичность» по параметрам.

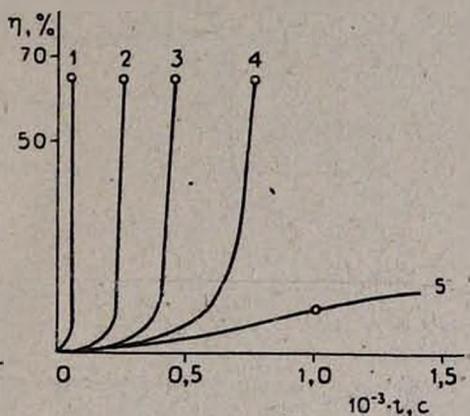
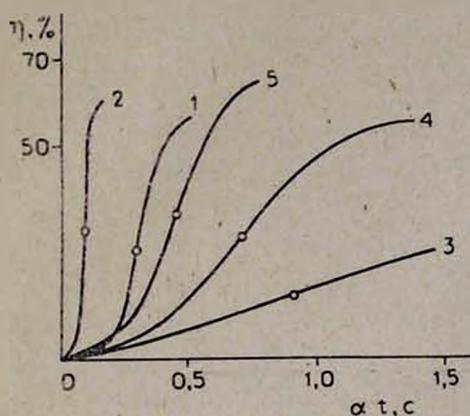


Рис. 1. Кинетические кривые выгорания углеводорода  $\eta(t)$ , полученные при вариации константой скорости реакции разветвления (5) I-го типа ( $E_3$ , кДж/моль): 1 — 163,  $\alpha = 2 \cdot 10^{-5}$ ; 2 — 151,  $\alpha = 10^{-4}$ ; 3 — 131, 4 — 130, 5 — 126. Кр. 1, 2 получены при  $E_1 = 210$  кДж/моль,  $K_{17} = 1,77 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$  и  $K_{18} = 0$ ; кр. 3, 4, 5 — при  $E_1 = 155$  кДж/моль,  $\alpha = 10^{-3}$ . Знаком  $\circ$  обозначен момент достижения максимальной скорости выгорания RH.

Рис. 2. Кинетические кривые выгорания углеводорода  $\eta(t)$ , полученные при вариации константой скорости реакции разветвления (8) II-го типа ( $E_3$ , кДж/моль): 1 — 151, 2 — 163, 3 — 172, 4 — 178, 5 — 180. Кривые получены при  $E_1 = 155$  кДж/моль.

Вариация константой скорости реакции зарождения  $K_1$  в пределах от  $4,7 \cdot 10^{-6}$  до  $0,2 \text{ см}^2 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$  (что соответствует вариации  $E_1$  в пределах от 210 до 155 кДж/моль) приводит к увеличению максимальной скорости выгорания и уменьшению времени ее достижения.

Как следует из вышеприведенного анализа, вариация константами скоростей отдельных элементарных стадий по-разному влияет на кинетику процесса с тем или иным типом реакции разветвления. Изменение характера кинетической кривой выгорания для модели II (рис. 2 и 3) происходит при изменении  $K_8$  менее чем в 1,5 раза, что соответствует уменьшению температуры на величину  $\Delta T < 7\text{K}$ . На рис. 5 приведены кинетические кривые выгорания углеводорода, полученные при различных температурах в интервале 600—650 K, а соответствующие значения  $\eta_m$  приведены на рис. 3 (кр. II—2). Видно, что с увеличением температуры в интервале  $\Delta T < 5\text{K}$  происходит изменение характера кинетичес-

кой кривой выгорания для модели II (кр. II—1, 2 на рис. 5). При дальнейшем повышении температуры происходит увеличение максимальной скорости и уменьшение времени ее достижения, при этом выгорания остаются все же больше 50%. Для сравнения приводятся данные аналогичных расчетов для модели I. Как видим, влияние температуры на кинетику процесса различно в зависимости от типа модели и соответствует влиянию константы скорости соответствующей реакции разветвления.

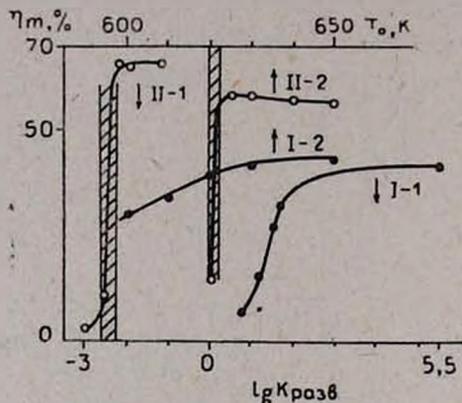


Рис. 3. Выгорание углеводорода  $\eta_m$  на максимуме скорости при вариации: константой скорости  $K_3$  реакции разветвления I-го типа — кр. I—1 ( $E_1=155$  кДж/моль); константой скорости  $K_8$  реакции разветвления II-го типа — кр. II—1 ( $E_1=155$  кДж/моль); исходной температурой — кр. I—2 для модели I ( $E_1=210$ ,  $E_3=151$  кДж/моль,  $K_{17}=1,77 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ ,  $K_{18}=0$ ) и кр. II—2 для модели II ( $E_1=197$ ,  $E_8=184$  кДж/моль,  $K_{18}=0$ ).

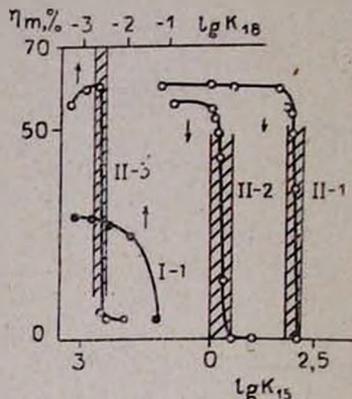


Рис. 4. Выгорание углеводорода  $\eta_m$  на максимуме скорости при вариации: константой скорости  $K_{15}$  реакции обрыва цепи для модели II: кр. II—1 ( $E_1=197$ ,  $E_8=151$  кДж/моль,  $K_{15}=0$ ), кр. II—2 ( $E_1=197$ ,  $E_8=184$  кДж/моль и  $T_0=650$  К); константой скорости  $K_{18}$  гибели промежуточного продукта для модели I: кр. I—1 ( $E_1=155$ ,  $E_3=126$  кДж/моль); для модели II: кр. II—3 ( $E_1=197$ ,  $E_8=184$  кДж/моль).

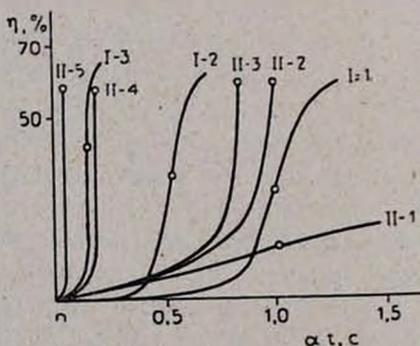


Рис. 5. Кинетические кривые выгорания углеводорода  $\eta(t)$  при различных температурах ( $T_0$ , К): I—1—600, I—2—610, I—3—630 для модели I ( $E_1=210$ ,  $E_3=151$  кДж/моль,  $K_{17}=1,77 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ ,  $K_{18}=0$ ,  $\alpha=10^{-4}$ ); II—1—620, II—2—625, II—3—630, II—4—640, II—5—650 для модели II ( $E_1=197$ ,  $E_8=184$  кДж/моль,  $K_{18}=0$ ,  $\alpha=2,5 \cdot 10^{-5}$ ).

Таким образом, совокупность полученных данных показывает, что модель, включающая реакцию разветвления I-го типа, может описать кинетику выгорания исходного реагента, имеющую плавный характер с выгоранием на максимуме скорости до 50%. В отличие от нее модель, включающая реакцию разветвления II-го типа, может описать, как правило, кинетику процесса с ярко выраженным временем «задержки» с последующим резким нарастанием скорости до выгорания более 50% (вплоть до полного выгорания одного из реагентов). Для подобной модели, в отличие от модели с разветвлением I-го типа, существуют «критические» значения параметров, незначительные изменения которых приводят к изменению режима протекания реакции.

Выражаем благодарность В. И. Веденееву за полезные обсуждения.

**SU.R.F.B.R S.B.U.Y.I X.S.N.I.Q.U.V.O.R.O.H.U.N.B.R Q.N.T.F.R.Y.N.Q Z.Q.F.U.S.U.Y.U.N  
I.T.B.U.Y.S.T.U.N.B.R.I U.N.I.T.B.I.N.B.R.I Y.I.N.B.S.T.Y.U.Y.U.N Z.U.S.Y.N.I.F.S.N.I.N.B.R.Q**

**Ա. Ա. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ Լ'Ա. Հ. ՄԱՆՔԱՇՅԱՆ**

*Մաթեմատիկական մոդելավորման մեթոդով, օգտագործելով էՀՄ-ը, անալիզը անցրածինների օքսիդացման ռեակցիաների օրինակի հիման վրա անալիզի է ենթարկված տարբեր տեսակի ճյուղավորումներ ընդգրկող շղթայական ռեակցիաներ: Յույց է տրված, որ մոդելավորման կինետիկական հատկությունները կախված են տարբեր տեսակի ճյուղավորումներից:*

**KINETIC FEATURES OF CHAIN REACTION MODELS  
INCLUDING DIFFERENT TYPES OF BRANCHING**

**A. A. GRIGORIAN and A. A. MANTASHIAN**

Chain reaction models including different types of branching have been analysed by a mathematical modelling using a computer. It has been shown that the kinetic features of these models depend upon the types of branching.

**Л И Т Е Р А Т У Р А**

1. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1958 г.
2. Н. С. Ениколопян, ЖФХ, 30, 769 (1956).
3. В. Lewis, G. v. Elbe, J. Am. Chem. Soc., 59, 970 (1937).
4. В. В. Воеводский, В. И. Веденеев, ДАН СССР, 106, 679 (1956).
5. С. С. Поляк, В. Я. Штерн, ДАН СССР, 192, 1090 (1970).
6. В. Я. Штерн, Механизм окисления углеводов в газовой фазе, Изд. АН СССР, 1960 г.
7. А. А. Григорян, А. А. Манташян, Арм. хим. ж., 37, 137 (1984).