

УДК 536.46

Г. Н. Саргсян

Роль гетерогенных факторов в возбуждении концентрационных автоколебаний при окислении ацетальдегида

(Представлено чл.-корр. НАН Армении И. А. Варданян 20/VII 1993)

Примеры изучения концентрационных автоколебаний при холодно-пламенном режиме окисления углеводородов и других газов описаны в работах (1-4), в которых приводятся как экспериментальные, так и теоретические модели, объясняющие данное явление.

Колебательные режимы при окислении СО, этана, ацетальдегида, водорода, в условиях реактора полного перемешивания фундаментально исследованы Греем и сотр (3-5-7). Исходя из экспериментальных данных, авторы приходят к выводу, что в системах $\text{CO} + \text{O}_2$ и $\text{H}_2 + \text{O}_2$ подобные колебания обусловлены цепным разветвленным характером этих реакций. В случае реакций окисления этана и ацетальдегида колебания имеют термокинетический характер — в открытой системе осцилляции возникают из-за специфики тепло- и массообмена с окружающей средой.

Хотя наблюдаемое в процессе окисления ацетальдегида явление автоколебаний (3) объясняется только термокинетическим характером реакции, однако, учитывая чувствительность этой реакции к природе поверхности реакционного сосуда (8), представляет интерес выяснение роли поверхности в образовании автоколебаний. Согласно представлениям, развитым в работах (8-10), поверхность реакционного сосуда может принимать участие в различных стадиях цепного разветвленного процесса окисления ацетальдегида.

В настоящей работе исследованы динамические режимы цепного разветвленного процесса, при больших давлениях ($P \sim 100$ кПа) и малых временах контакта, в случае зажигания смеси газов горячей поверхностью, на примере реакции $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{O}_2$. В этих условиях, в начальной стадии процесса, объемные реакции затруднены из-за относительно низкой температуры в объеме, и реакция в основном локализована в приповерхностном слое.

В рамках представленной ниже модели принимается, что из-за генерации в объем продукта поверхностной реакции, являющегося ингибитором реакции, стенка реакционного сосуда может способствовать обрыву цепей в объеме.

Анализ модели осуществлен на основе совокупности следующих реакций:

В частности, авторы работы (14) приходят к выводу об участии радикалов $(OH)_{ад}$ в реакциях с CO , альдегидами и т. д. Что касается RCO_3 , то согласно (13) их реакция с альдегидами на поверхности приводит к образованию пероксидных соединений.

Представленная нами модель предполагает, что количество радикалов OH и RCO_3 на стенке достигает стационарного значения.

При гетерогенной реакции радикалов $(OH+RCO_3)S$ часть выделяющейся энергии может распределяться по внутренним степеням свободы продукта, в частности формальдегид может образоваться в электронно-возбужденном состоянии



что наблюдается в объемных реакциях окисления углеводородов (15). При стабилизации CH_2O^* высвечивает квант света, а продукт образуется в колебательно-возбужденном состоянии $-CH_2O(v)$. В дальнейшем колебательно-возбужденный формальдегид будет дезактивироваться при столкновении с другими частицами (реакции 6 и 7).

Математический формализм. Для удобства сделаем обозначения:

$$[RCO_3] \equiv x; [CH_2O(v)] \equiv y; [RCO_3H] \equiv n; [RCO] \equiv m; [RCO_2] \equiv l;$$

$$k_1[O_2] \equiv K_1; k_2[RCHO] \equiv K_2; k_3[M] \equiv K_3; k_7[RCHO] \equiv K_7.$$

Рассмотрим случай, когда из-за эффективного распада RCO_3H на поверхности в приповерхностном слое возникает ситуация, когда скорости рождения и гибели RCO_3H равны. Тогда для концентрации RCO_3H в реакционной зоне будем иметь

$$n = \frac{K_3 x}{k_4}. \quad (1)$$

Применяя метод квазистационарных концентраций по отношению к активным радикалам RCO и RCO_2 при учете (1), получим:

$$l^0 = \frac{K_2 x}{K_7 + K_{10}}; \quad (2)$$

$$m^0 = \frac{2K_2 x}{K_1 - k_9}. \quad (3)$$

При условии достижения равновесия на стенке $[xS]$, после несложных математических преобразований получим:

$$[xS]^0 = \frac{k_4 S_0 x}{k_5 [(OH)_{ад}] + k'_4 x + k_4 x} \quad (4)$$

В условиях $k'_4 x \ll k_5 [(OH)_{ад}]$; $k_4 x$ и обозначив $\alpha = k_4 / k_5 [(OH)_{ад}]$ и $k_4 S_0 = K$, (5)

где S_0 — общее число центров на стенке, получим

$$[xS]^0 = \frac{Kx}{1 + \alpha x} \cdot \frac{1}{k_5 [(OH)_{ад}]} \quad (6)$$

После проведения вышеуказанных ограничений, имея в виду, что $k_7 \gg K_{10}$; $K_1 \gg 10^8 \gg k_9 \sim 10^{-1}$ (8), будем иметь два кинетических уравнения, описывающих поведение системы:

$$\frac{dx}{dt} = K_1 x - \frac{Kx}{1 + \alpha x} - k_6 xy \equiv P(x, y); \quad (7)$$

$$\frac{dy}{dt} = \frac{Kx}{1+\alpha x} - k_6xy - k_8y \equiv Q(x, y). \quad (8)$$

В пределах предполагаемой схемы реакций и значений параметров (см. таблицу) исследуется поведение системы.

Рассмотрение вопроса о нахождении и квалификации стационарных состояний системы (7, 8) проведем по стандартной схеме ⁽¹⁶⁾.

Исключая параметр времени из системы уравнений (7, 8), получим дифференциальное уравнение первого порядка

$$\frac{dy}{dx} = \frac{Q(x, y)}{P(x, y)}, \quad (9)$$

решениями которого являются интегральные кривые системы (7, 8). Точками равновесия на фазовой плоскости (x, y) являются решениями уравнений

$$P(x, y) = 0; \quad Q(x, y) = 0, \quad (10)$$

в которых $\frac{dy}{dx}$ становится неопределенностью типа 0/0. Система (7, 8)

имеет три решения. Первое решение — (x₁ = 0; y₁ = 0), а второе и третье решения находятся по формулам:

$$x_{2,3} = \frac{2k_6K - k_8K_2 \mp \sqrt{(2k_6K - k_8K_2)^2 - 4k_6K_8K_2(K_2 - K)}}{2k_6K_8},$$

$$y_{2,3} = \frac{K_2}{k_6} - \frac{K}{k_6(1 + \alpha x_{2,3})}. \quad (11)$$

Коэффициенты характеристического уравнения, соотношения между которыми позволяют установить вид особых точек, определяются из

$$\sigma = -(a+d); \quad \Delta = ad - bc; \quad \delta = (a-c)^2 + 4bc. \quad (12)$$

где $a = \frac{\partial P}{\partial x} \Big|_{x^*, y^*}; \quad b = \frac{\partial P}{\partial y} \Big|_{x^*, y^*}; \quad c = \frac{\partial Q}{\partial x} \Big|_{x^*, y^*}; \quad d = \frac{\partial Q}{\partial y} \Big|_{x^*, y^*},$

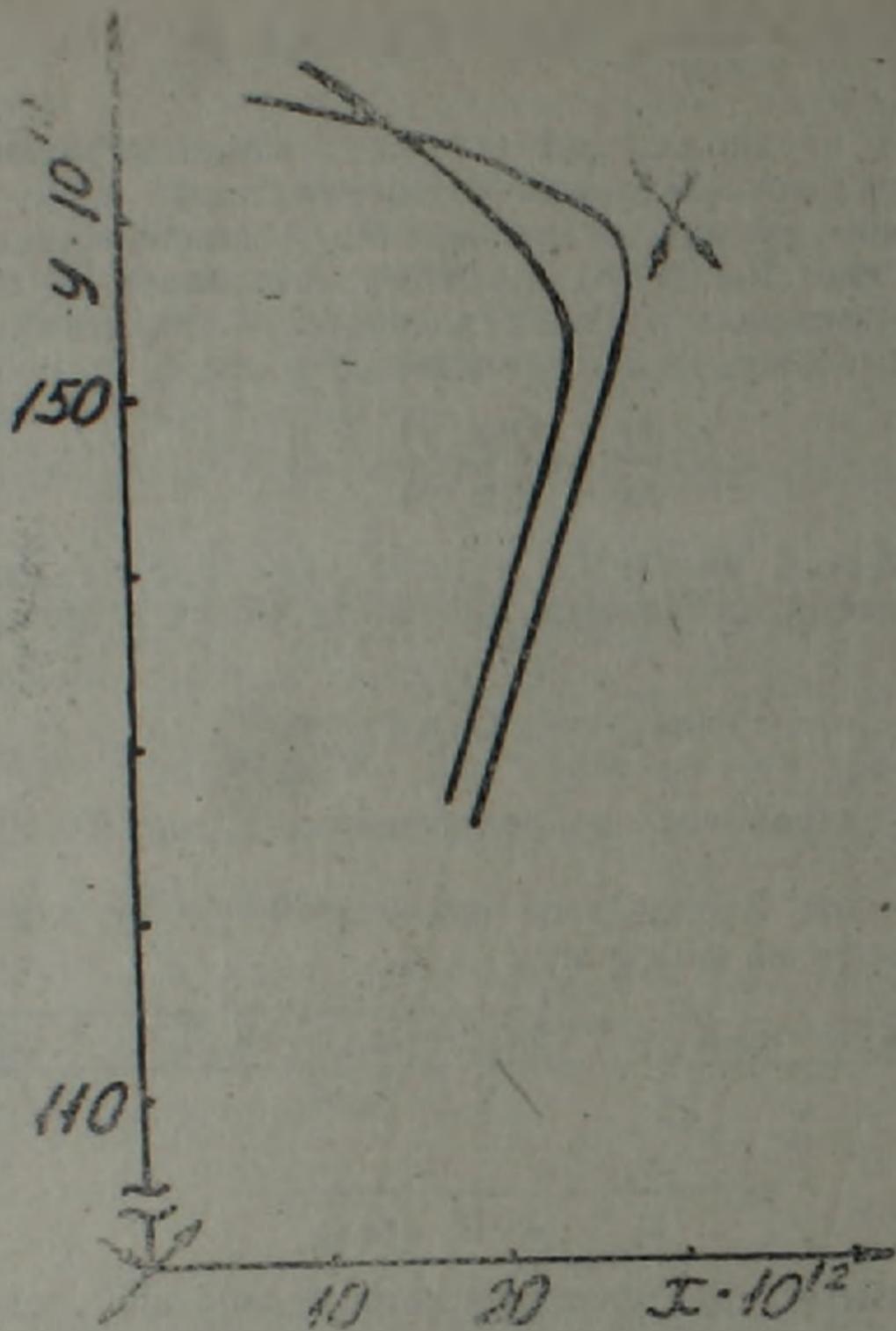
x*, y* означает, что производные берутся в точках равновесия. Для системы (7, 8) имеем

$$a \equiv K_9 - \frac{K}{(1+\alpha x)^2} - k_6y; \quad b \equiv -k_6x; \quad c \equiv \frac{K}{(1+\alpha x)^2} - k_6y; \quad d \equiv -k_6x - K_8.$$

Для точки (x₂, y₂) при наборе значений параметров (1) (см. таблицу) $\sigma < 0; \Delta > 0; \delta < 0$, что соответствует неустойчивому «фокусу», при (2) $\sigma > 0; \Delta > 0; \delta < 0$ — «фокус» устойчивый, в случае (3) $\sigma = 0; \Delta > 0; \delta < 0$ — «фокус» сложный или, как принято говорить, составной.

Для точек равновесия (x₁, y₁) и (x₃, y₃) во всех трех случаях, приведенных в таблице, $\Delta < 0, \delta > 0$, что соответствует особой точке типа «седло».

Предельный цикл и автоколебания. Для нахождения предельного цикла можно воспользоваться графическим методом интегрирования, описанным в ⁽¹⁶⁾ и на фазовой плоскости (x, y) построить фрагмент одной фазовой траектории (рисунок) при значениях параметров, приведенных в таблице (случай 1). Траектория при малых смещениях от точки равновесия раскручивается, так как точка (x₂, y₂) неустойчивый



Фазовые траектории системы (7, 8) на плоскости переменных ($x = \text{CO}_2$); ($y = \text{CH}_2\text{O}(v)$)

«фокус», однако, доходя до окрестности точки ($x = 1,5 \cdot 10^{13}$; $y = 1,68 \cdot 10^{14}$), начинает скручиваться во внутрь и появляется возможность пересечения траектории как с собой, так и с другими траекториями. В данном случае пересечение траектории означает, что в этой области существует замкнутая траектория, на которой наматываются все траектории, идущие как с внутренней области, так и с наружной, так как бесконечность является неустойчивой, и следовательно все траектории, находящиеся между усами «седла» (x_1, y_1) и (x_3, y_3), между которыми находится точка (x_2, y_2), будут стремиться к точке равновесия (x_2, y_2), из которой в свою очередь траектории разбегаются.

В случае 2 (таблица) стационарная точка — устойчивый «фокус», откуда следует возможность возникновения затухающих колебаний.

В случае 3 (таблица) имеется составной «фокус», который при любых незначительных изменениях значений параметров превращается как в неустойчивый, так и в устойчивый «фокус». В случае неустойчивого «фокуса» будем иметь предельный цикл, в случае же устойчивого «фокуса» предельный цикл будет неустойчивым. Во всяком случае можно утверждать, что имеет место колебательное поведение системы — автоколебания или затухающие колебания.

Природу данного явления, в рамках предложенной модели, можно объяснить следующим образом. Первоначально молекулы CO_2 активно адсорбируются на поверхности и при этом генерируют в объеме

молекулы возбужденного формальдегида, которые накапливаются в поверхностном слое и в конце концов нейтрализуют RCO_3 до очень низких значений его концентрации, переводя его в малоактивный радикал HO_2 , вследствие чего и на поверхности уменьшается равновесная концентрация RCO_3 , так как величина $[\text{RCO}_3\text{S}]^0$ зависит от объемной концентрации RCO_3 . Следующий этап — это опять активное увеличение RCO_3 за счет реакции (1) и как следствие рост $[\text{RCO}_3\text{S}]^0$, которая снова начинает генерировать в объем большое количество $\text{CH}_2\text{O}(\text{v})$, и процесс повторяется.

Институт химической физики
НАН Армении

Գ. Ե. ՍԱՐԳՍՅԱՆ

Հետերոգեն գործոնների դերը ացետալդեհիդի օքսիդացման
ռեակցիայում կոնցենտրացիոն ինֆնատատանումների գրգռման գործում

Դիտարկվում են շղթայական ճյուղավորված ռեակցիայում, կոնցենտրացիոն ինֆնատատանումների առաջացման պայմանները, կախված հետերոգեն ստադիաների բնույթից և ընթացքի օրինաչափություններից: Դիտարկումը կատարված է ացետալդեհիդի օքսիդացման ռեակցիայի օրինակի վրա, իզոթերմիկ պայմաններում:

Ցույց է տրված, որ գոյություն ունի պրոցեսը նկարագրող պարամետրերի արժեքների տիրույթ, որին հասնելու դեպքում ռեակցիայի դինամիկան նկարագրող ֆազային տարածությունում կարող են առաջանալ հավասարակշիռ սահմանային շրջագծեր, այսինքն ռեակցիան կարող է ընթանալ ինֆնատատանողական ռեժիմում:

Արված է հետևություն, որ ինֆնատատանումների առաջացման պատճառներից մեկը կարող է հանդիսանալ այն հանգամանքը, որ առաջատար RCO_3 ռադիկալը մակերևույթի վրա բերում է արգասիքի առաջացման ($\text{CH}_2\text{O}(\text{v})$), որի հետ ծավալում փոխազդելիս փոխարինվում է բիչ ակտիվ ռադիկալով:

ЛИТЕРАТУРА — Գ Ր Ա Կ Ա Ն Ո Ւ Ք Յ Ո Ւ Ն

- ¹ C. H. Yang, Combustion and Flame, v. 23, p. 97 (1974). ² А. Д. Берман, А. В. Елник, ДАН СССР, т. 248, № 3, с. 643 (1979). ³ P. Gray, T. F. Griffiths, S. M. Hasko, c. a., Proc. R. Soc. London, Ser. A, v. 374, p. 313 (1981). ⁴ C. H. Yang, T. Phys. Chem., v. 73, p. 3407 (1969). ⁵ P. Gray, T. F. Griffiths, S. K. Scott, Proc. R. Soc. London, Ser. A, v. 397, p. 21 (1985). ⁶ P. Gray, T. F. Griffiths, S. K. Scott, Proc. R. Soc., London, Ser. A, v. 394, p. 243 (1984). ⁷ P. Gray, T. F. Griffiths, S. K. Scott, Twentieth Symposium of Combustion, p. 1809, 1984. ⁸ И. А. Варданян, А. В. Налбандян, Современное состояние проблемы газофазного окисления органических соединений, Ереван, Изд. АН АрмССР, 1986. ⁹ D. A. Bell, G. Skirrow, C. F. H. Tipper, Combustion and Flame, v. 12, p. 557, (1968). ¹⁰ B. T. Popleton, M. F. R. Mulcany, Austr. Journ. Chem., v. 19, p. 65, (1966). ¹¹ D. T. Dixon, G. Skirrow, C. F. H. Tipper, Faraday Transaction, v. 1, № 6, p. 1078, (1974). ¹² Э. А. Оганесян, Канд. дис., Ереван, 1976. ¹³ Р. А. Бахчаджян, К. Г. Казарян, И. А. Варданян, Химическая физика, т. 10, № 5, с. 659 (1991). ¹⁴ Л. А. Вартикян, Т. А. Гарибян, Г. Л. Григорян и др., Кинетика и катализ, т. 21, № 1, с. 174 (1980). ¹⁵ P. Gray, T. F. Griffiths, S. M. Hasko, Proc. R. Soc., London, Ser. A, p. 227 (1984). ¹⁶ А. А. Авдронов, А. А. Витт, С. Э. Хайкин, Теория колебаний, Физматгиз, М., 1959.