

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

УДК 536.46

Р. С. Есаян

Параметрический анализ фазового пространства
модели, описывающей осцилляции в системе $CH_3CHO + O_2$

(Представлено академиком И. А. Варданян 7/VIII 2001)

Исследование нелинейной связи и обусловленных ею осцилляционных явлений путем математического моделирования и экспериментального зондирования процессов позволяет определить причины возникновения различных динамических режимов химического превращения [1-6].

Интенсификация химических процессов и увеличение селективности выхода целевого продукта также зависят от установления причин возникновения нестабильностей и автоколебаний в реакциях, осуществляемых в химических агрегатах, так как колебательное поведение системы часто способствует снижению качества продукции, а при большой амплитуде приводит к авариям. Знание механизма колебательного режима работы реактора позволит в таких случаях подавить колебания наиболее экономичным способом. Однако в сложных цепных реакциях колебательное протекание реакции в реакторах может оказаться выгодным и дать больший средний выход промежуточного ценного продукта, чем стационарный режим.

Ранее [7,8] нами была предложена гетерогенно-гомогенная модель окисления ацетальдегида, учитывающая поверхностные процессы и обратную связь, осуществляемую активными центрами системы – радикалами RCO_3 и возбужденным ($CH_2O(v)$) продуктом реакции адсорбированных радикалов RCO_3 . Известно, что формальдегид является ингибитором процесса [9]. Возможность образования возбужденной молекулы формальдегида в реакциях окисления органических соединений отмечается в [10],

На основе этой модели, описывающей осцилляции в системе $CH_3CHO + O_2$, были получены два дифференциальных параметрических уравнения [7,8]:

$$\begin{aligned}\frac{dx}{dt} &= K_2x - \frac{Kx}{1 + \alpha x} - k_6xy, \\ \frac{dy}{dt} &= \frac{Kx}{1 + \alpha x} - k_6xy - K_8y,\end{aligned}$$

где переменными являются $x \equiv [RCO_3]$, $y \equiv [CH_2O(v)]$; а K_2 , α , K , K_8 - параметры, характеризующие поведение системы.

Параметр α связан с процессами как адсорбции ведущих цепь радикалов RCO_3 на поверхности реакционного сосуда, так и с их уводом из-за гетерогенной рекомбинации радикалов. Этот параметр количественно отражает соотношения скоростей процессов адсорбции и реакций радикалов RCO_3 на поверхности реакционного сосуда и может меняться самопроизвольно по ходу процесса из-за модификации поверхности. Величина параметра K_2 представляет собой произведение константы скорости реакции радикалов RCO_3 с молекулами ацетальдегида на концентрацию ацетальдегида. Изменение параметра K_2 характеризует влияние изменения концентрации горючего на ход процесса. Величина параметра K представляет собой произведение константы скорости адсорбции радикалов на полное число активных центров на поверхности. Так, изменение параметра K может характеризоваться изменением числа активных центров на поверхности. k_6 представляет собой константу скорости ингибирования реакции окисления ацетальдегида. Величина параметра K_8 представляет собой произведение скорости дезактивации колебательно-возбужденных молекул формальдегида при объемных столкновениях на концентрацию инертных молекул. Изменение параметра K_8 характеризуется скоростью релаксации вследствие возможного изменения давления атмосферного газа, флуктуации числа радикалов в системе или накопления промежуточного продукта.

Параметрический анализ этой модели окисления ацетальдегида подтвердил возможность возникновения концентрационных колебаний при участии гетерогенных стадий [8]. Исследование фазового портрета системы показало, что параметры α , K_2 , K , K_8 могут быть бифуркационными. Оказалось, что система более чувствительна к изменениям K_2 , K и α . Изменение K_8 сильно влияет на амплитуду, частоту колебаний и число пульсаций в системе.

Целью настоящей работы является исследование фазового портрета системы $CH_3CHO + O_2$, в частности изменение стационарного значения концентраций RCO_3 и $CH_2O(v)$ в пространстве параметров $(\alpha; K_2)$, $(\alpha; K)$ и $(\alpha; K_8)$ для установления влияния взаимосвязи пары характерных параметров на устойчивость системы.

Исследовано изменение стационарного значения RCO_3 и $CH_2O(v)$ в вышеназванных плоскостях. На графиках приведены контурные картины зависимостей концентраций RCO_3 и $CH_2O(v)$ от набора параметров $(\alpha; K_2)$, $(\alpha; K)$ и $(\alpha; K_8)$. По горизонтальной оси x на всех графиках представлены значения α в пределах, от 10^{15} до $2 \times 10^{15} \text{ см}^3 \times \text{молек}^{-1}$. По вертикальной оси y отложены значения параметров K_2 , K и K_8 соответственно.

Рис.1, а демонстрирует поведение концентрации радикалов RCO_3 в плоскости $(\alpha; K)$ вблизи стационарной точки типа неустойчивого "фокуса". Интерес представляло поведение системы в интервале параметра K от 15 до 25 с^{-1} . Как видно из рисунка, два пика с максимальным значением концентрации радикалов ($\approx 1.1 \times 10^{13} \text{ молек} \times \text{см}^{-3}$) приходится на интервал $K = 17-18 \text{ с}^{-1}$ и $\alpha = 10^{15} - 4 \times 10^{-15} \text{ см}^3 \times \text{молек}^{-1}$. В этом диапазоне концентрация $CH_2O(v) \approx 1.6 \times 10^{14} \text{ молек} \times \text{см}^{-3}$.

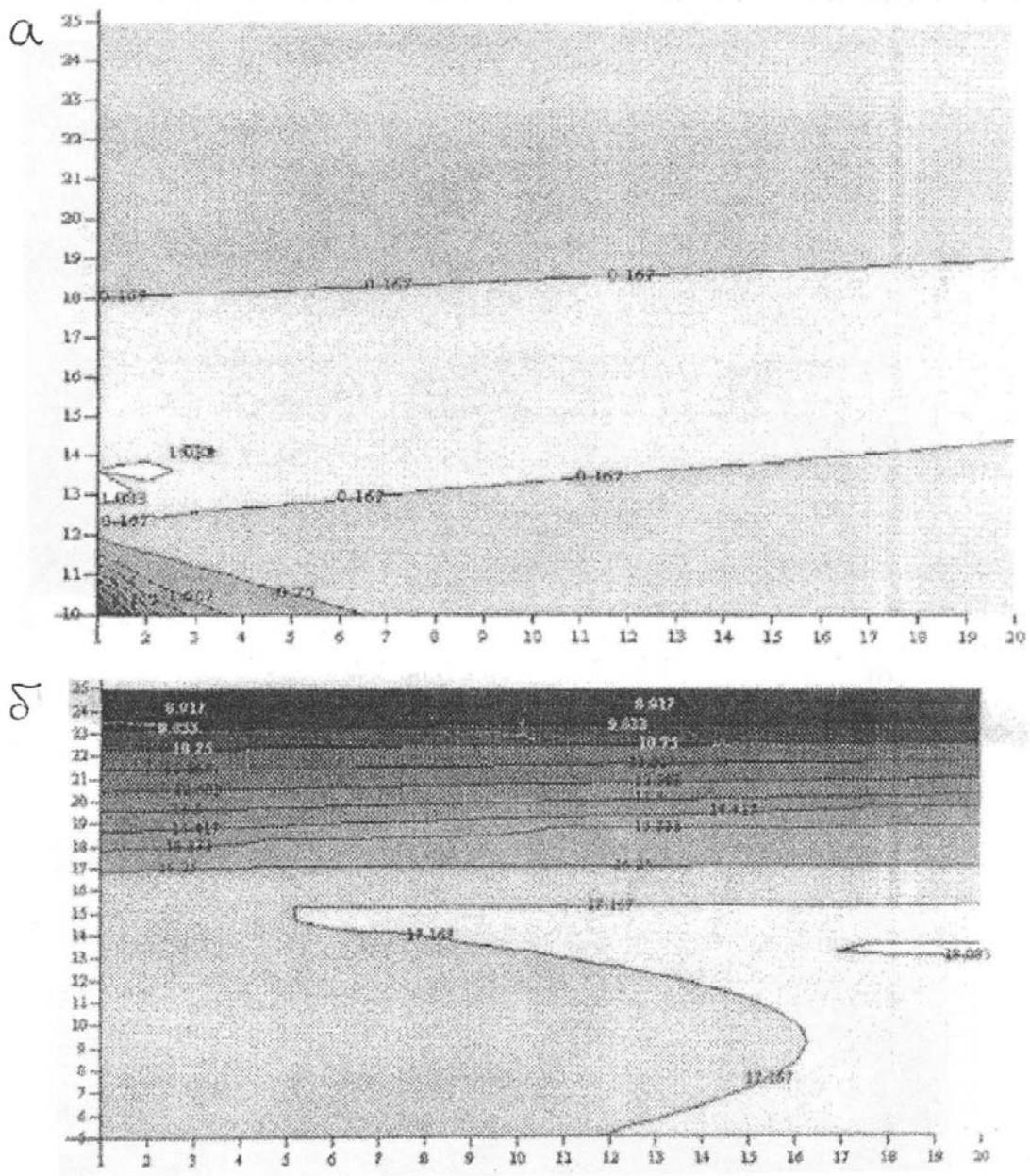


Рис. 1. Фрагмент фазового пространства концентраций RCO_3 (а) и $CH_2O(v)$ (б) в зависимости от $(\alpha; K)$ вблизи стационарной точки.
 $\alpha = 10^{-15} - 2 \times 10^{-14} \text{ см}^3 \text{ молек}^{-1}$ (ось X) и $K = 10-25 \text{ с}^{-1}$ ось Y);
 $[RCO_3] = N \times 10^{13} \text{ молек}^1 \times \text{см}^{-3}$ и $[CH_2O(v)] = N \times 10^{13} \text{ молек}^1 \times \text{см}^{-3}$.

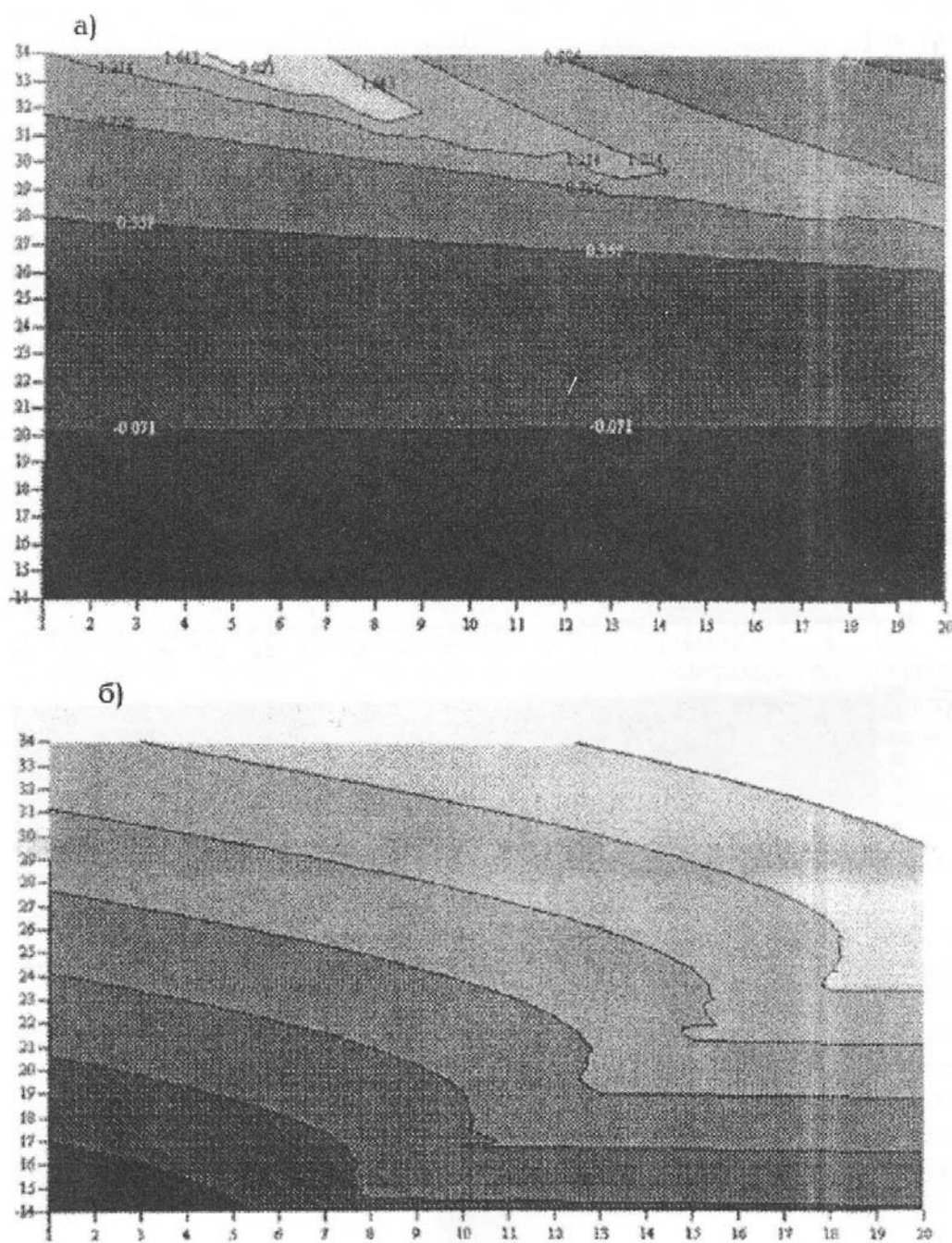


Рис. 2. Фрагмент фазового пространства концентраций RCO_3 (а) и $CH_2O(v)$ (б) в зависимости от $(\alpha; K_2)$ вблизи стационарной точки, $\alpha = 10^{-15} - 2 \times 10^{-14} \text{ см}^3 \times \text{молек}^{-1}$ (ось X) и $K_2 = 14-34 \text{ с}^{-1}$ ось Y) $10^{13} \text{ молек}^1 \times \text{см}^{-3}$; $[RCO_3] = N \times 10^{13} \text{ молек}^1 \times \text{см}^{-3}$ и $[CH_2O(v)] = N \times 10^{13} \text{ молек}^1 \times \text{см}^{-3}$.

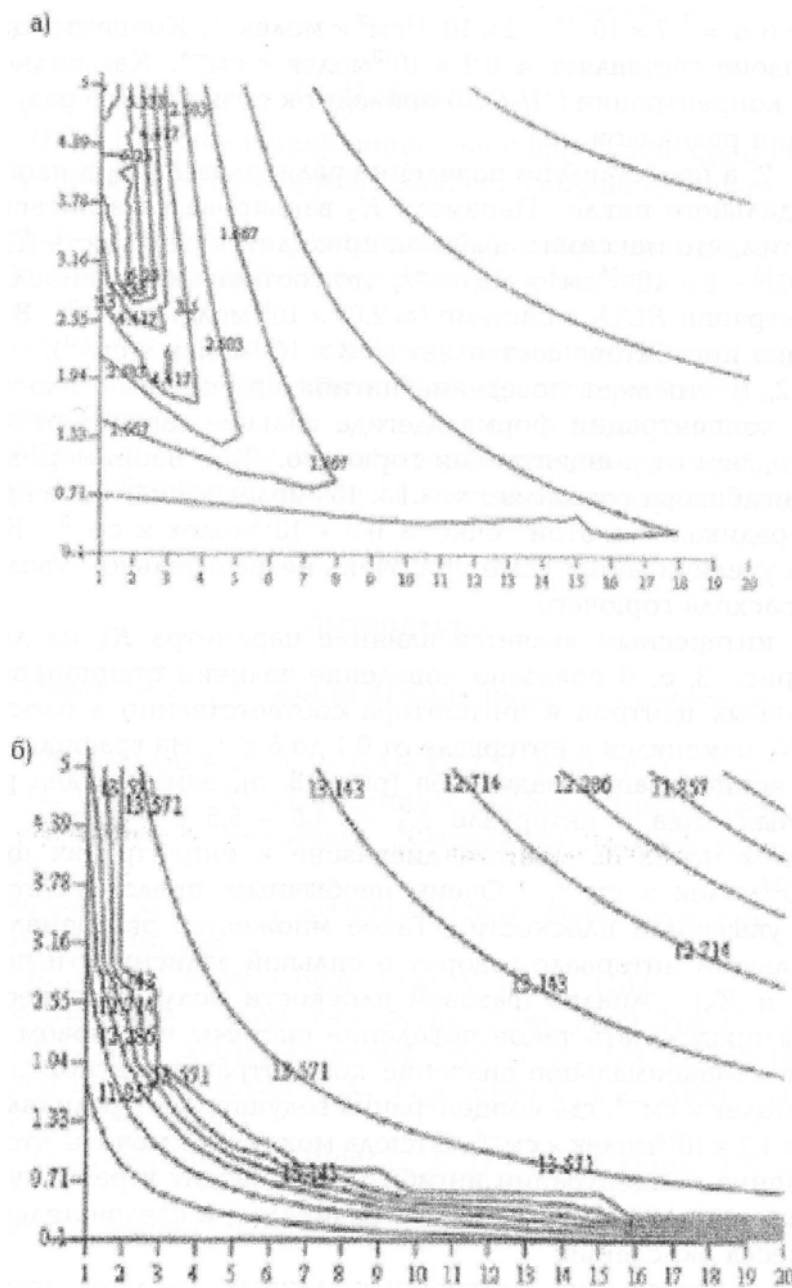


Рис. 3. Фрагмент фазового пространства концентраций RCO_3 (а) и $CH_2O(v)$ (б) в зависимости от $(\alpha; K_8)$ вблизи стационарной точки. $\alpha = 10^{-15} - 2 \times 10^{-14} \text{ см}^3 \times \text{молек}^{-1}$ (ось X) и $K_8 = 0.1-5 \text{ с}^{-1}$ (ось Y); $[RCO_3] = N \times 10^{13} \text{ молек}^1 \times \text{см}^{-3}$ и $[CH_2O(v)] = N \times 10^{13} \text{ молек}^1 \times \text{см}^{-3}$.

Поведение концентрации ингибитора в плоскости $(\alpha; K)$ представлено на рис. 1, б. Здесь максимальное значение концентрации ингибитора ($\approx 1.8 \times 10^{14} \text{ молек} \times \text{см}^{-3}$) приходится на следующий промежуток значений: $K = 13 - 15 \text{ с}$ и $\alpha = 1.7 \times 10^{-14} - 2 \times 10^{-14} \text{ см}^3 \times \text{молек}^{-1}$. Концентрация радикалов в этом диапазоне составляет $\approx 0.2 \times 10^{13} \text{ молек}$

$\times \text{см}^{-3}$. Как видно, небольшое увеличение концентрации $\text{CH}_2\text{O}(v)$ приводит к резкому (≈ 5 раз) уменьшению концентрации радикалов.

На рис. 2, а представлено поведение радикалов RCO_3 в плоскости $(\alpha; K_2)$ вблизи предельного цикла. Параметр K_2 варьировался в интервале от 14 до 34с^{-1} . Заметим, что максимальный пик приходится на область $K_2 = 33 - 34 \text{с}^{-1}$ и $\alpha = 3 \times 10^{-15} - 6 \times 10^{-15} \text{см}^3 \times \text{молек}^{-1}$, что соответствует наибольшему значению концентрации RCO_3 в системе ($\approx 2.07 \times 10^{13} \text{молек} \times \text{см}^{-3}$). В этой области концентрация ингибитора составляет ($\approx 3 \times 10^{14} \text{молек} \times \text{см}^{-3}$).

Рис. 2, б отражает поведение ингибитора системы плоскости $(\alpha; K_2)$. Изменение концентрации формальдегида сильнее зависит от модификации поверхности, чем от концентрации горючего. Так, например, максимальное значение ингибитора составляет и $\approx 3.1 \times 10^{14} \text{молек} \times \text{см}^{-3}$, в то время как концентрация радикалов в этой точке и $\approx 0.3 \times 10^{13} \text{молек} \times \text{см}^{-3}$. Концентрация ингибитора увеличивается даже при очень незначительном увеличении α без заметного расхода горючего.

Весьма интересным является влияние параметра K_8 на динамику системы. На рис. 3, а, б показано поведение величин стационарных концентраций активных центров и ингибитора соответственно в плоскости $(\alpha; K_8)$. Параметр K_8 изменялся в интервале от 0.1 до 5с^{-1} . На графике, отражающем поведение концентрации радикалов (рис. 3, а), заметны два равно-сильных максимальных пика в интервале $K_8 = 4.5 - 5.5 \text{с}^{-1}$ и $\alpha = 1.5 \times 10^{-15} - 2 \times 10^{-15} \text{см}^3 \times \text{молек}^{-1}$. В этом диапазоне концентрация формальдегида $\approx 1.1 \times 10^{14} \text{молек} \times \text{см}^{-3}$. Очень необычным представляется поведение $\text{CH}_2\text{O}(v)$ в указанной плоскости. Такое множество экстремальных точек в столь небольшом интервале говорит о сильной зависимости поведения системы от α и K_8 . Анализ фазовой плоскости полуэмпирическим методом не смог бы предсказать такое поведение системы в фазовом пространстве параметров. Максимальное значение концентрации ингибитора составляет $\approx 1.1 \times 10^{13} \text{молек} \times \text{см}^{-3}$, где концентрация ведущих цепь радикалов принимает значение $\approx 1.7 \times 10^{13} \text{молек} \times \text{см}^{-3}$. Отсюда можно, заключить, что незначительное увеличение концентрации ингибитора приводит к резкому уменьшению ($\approx$ в 4 раза) концентрации активных радикалов, а следовательно и скорости всего процесса окисления.

Таким образом, из полученных данных следует, что существуют критические значения концентрации ингибитора, небольшое превышение которых приводит к резкому уменьшению концентрации ведущих цепь радикалов, а следовательно и к уменьшению скорости всего процесса в целом.

Исходя из того, что альдегиды (в частности, ацетальдегид) являются промежуточным звеном в реакциях окисления углеводородов, подобный анализ позволит подобрать оптимальные режимы их проведения и тем самым усовершенствовать промышленную технологию таких процессов.

Автор благодарит Г. Н. Саргсяна и И. А. Варданян за постановку работы и обсуждение результатов.

Ռ. Ս. Եսայան

**$CH_3CHO + O_2$ համակարգի տատանումները նկարագրող մոդելի
ֆազային տարածության պարամետրական անալիզը**

Կատարված է $CH_3CHO + O_2$ համակարգի կոնցենտրացիոն տատանումները նկարագրող հոմոգեն-հետերոգեն մոդելի ֆազային տարածության պարամետրական անալիզը:

Պարզված են ռեակցիայի ակտիվ կենտրոնների՝ RCO_3 ռադիկալների և ինհիբիտորի $CH_2O(v)$ -ի կոնցենտրացիաների վրա պարամետրերի ազդեցության օրինաչափությունները:

Հետազոտվել է $CH_3CHO + O_2$ համակարգի ֆազային հարթությունը $(\alpha; K_2)$, $(\alpha; K)$ և $(\alpha; K_8)$ տարածություններում: Նշված են ռեակցիայի օպտիմալ ռեժիմի ընտրման պայմանները:

Литература

1. Жаботинский А. М. Концентрационные автоколебания. М. Наука 1974.
2. Франк-Каменецкий Д. А. - ДАН СССР. 1939. Т. 25. С. 67.
3. Грей П., Скотт С. К. Изотермические колебания и релаксационные вспышки в газофазных реакциях: Окисление монооксида углерода и водорода. 1984.
4. Гриффите Дж. Термокинетические колебания при гомогенном газофазном окислении. 1984.
5. Noyes R. M. - J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 4404.
6. Mantashyan A. A. - Арм. хим. журн. 1996. Т. 49. N4. С. 107.
7. Саргсян Г. Н. - ДНАН Армении. 1995. Т. 95. N3. С. 162-167.
8. Sargsyan G. N., Yessayan R. S., Vardanyan I. A. - APPLIED Catalysis A; General 203. P. 285-291. 2000.
9. Dixon D. J., Skirrow G., Tipper C. F. H. - Far. Trans. 1974. V. 1(6) P 1078.
10. Льюис Б., Эльбе Г. Горение, пламя и взрывы в газах. 1968.