

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124.7:519.6

Академик И. А. Варданян, Л. А. Манучарова, А. М. Арустамян, С. В. Царукян

Исследование динамических режимов окисления ацетальдегида в
зависимости от гетерогенных радикальных стадий методом
математического моделирования

(Представлено 18/XI 2005)

Ключевые слова: *моделирование, окисление, ацетальдегид, поверхность, радикал*

Гетерогенные радикальные стадии играют важную роль в процессах газофазного окисления и воспламенения органических соединений, влияя как на их динамические режимы, так и на скорость и выход продуктов [1-4]. В зависимости от природы поверхности, инертной или активной по отношению к распаду пероксидных соединений и радикалов, в одном случае реакция окисления альдегидов идет с большим выходом пероксикислот, в другом - кислот. Ранее представления о роли поверхностных радикальных стадий в реакции окисления CH_3CHO нашли отражение в работах [5,6], посвященных моделированию этого процесса. Согласно [6] концентрационные колебания при окислении ацетальдегида обусловлены взаимодействием колебательно возбужденного формальдегида, образовавшегося на поверхности при рекомбинации радикалов, с ведущим активным центром реакции - радикалом RCO_3 .

Однако полученные за последние годы методом ЭПР и ИК-спектроскопии экспериментальные результаты [3,7,8], касающиеся возможности реакций пероксидных радикалов CH_3CO_3 с альдегидом на поверхности и радикалов CH_3O_2 с NO_2 , CH_4 , C_3H_6 и CH_3CHO на поверхности KCl , позволяют по-новому развить эти представления на примере модели, предложенной в настоящей работе. Эти данные послужили основанием для включения в схему окисления ацетальдегида реакции радикалов CH_3CO_3 с альдегидом на поверхности.

На основании анализа схемы термического окисления ацетальдегида [5] и метана [9] рассмотрена модель, включающая основные стадии цепного процесса окисления органического соединения. В расчетах использованы значения некоторых констант скорости, приведенные в [5,9]. Значения констант скорости гетерогенных радикальных стадий, хотя и носят несколько произвольный характер, однако находятся в рамках допустимых значений.

- | | |
|---|--|
| 1. $R + O_2 \rightarrow RO_2$ | 6. $RO_2 + CH_2O \rightarrow ROOH + HCO$ |
| 1'. $RO_2 \rightarrow R' + CO_2$ | 7. $R'O + RH \rightarrow R'OH + R$ |
| 2. $RO_2 + RH \rightarrow ROOH + R$ | 8. $CH_2O + M \rightarrow \text{продукт}$ |
| 3. $ROOH \xrightarrow{s} OH + R''$ | 9. $RO_2 \xrightarrow{s} \text{гибель}$ |
| 3a. $R'' + RH \rightarrow R''H + R$ | 9a. $HCO \rightarrow HO_2 \rightarrow \text{гибель}$ |
| 4. $OH + RH \rightarrow R + H_2O$ | 10. $R \xrightarrow{s} \text{продукт}$ |
| 5. $R'O + O_2 \rightarrow CH_2O + HO_2$ | |
| 5a. $R'O \rightarrow CH_2O + H$ | |

где s - поверхность, M - частица, $R = CH_3CO$, $R' = CH_3$, $R'' = CH_3CO_2$, $RH = CH_3CHO$.

Источником формальдегида являются реакции метоксильного радикала. В принципе допускаются их реакции и на поверхности. Наличие обратной связи обусловлено реакцией пероксидных радикалов с промежуточным продуктом - формальдегидом на поверхности. На начальной стадии реакции окисления CH_3CHO образование менее активных радикалов HO_2 рассматривается как стадия обрыва цепей. Стадия (8) описывает канал расходования формальдегида. Стадия (10) подразумевает совокупность гетерогенных реакций радикалов CH_3CO , приводящих к образованию продуктов. Особое внимание обращено на стадию гетерогенной гибели радикалов CH_3CO_3 . Впервые в расчетах рассматривается влияние заполнения поверхности на ход процесса на начальных стадиях реакции. Скорость этой стадии записывается следующим образом [11], характерным для гетерогенных реакций:

$$W_9 = A[CH_3CO_3]/(1 + \alpha[CH_3CO_3]).$$

На основе модели составлены соответствующие дифференциальные уравнения для изменения концентраций реагирующих веществ. Анализ проведен на начальной стадии реакции, когда расходом CH_3CHO и O_2 можно пренебречь. Применялось квазистационарное приближение для активных центров реакции: радикалов CH_3CO , CH_3O , OH , CH_3CO_2 с учетом того, что радикалы HCO быстро переходят в малоактивные радикалы HO_2 , а скорость реакции (5) при низких температурах, при которых обычно протекает процесс

окисления ацетальдегида, больше скорости реакции (5а). В результате для изменения концентраций радикалов CH_3CO_3 и ингибитора - формальдегида во времени получены следующие уравнения:

$$d[\text{CH}_3\text{CO}_3]/dt = K'_2[\text{CH}_3\text{CO}_3] - k'_6[\text{CH}_2\text{O}][\text{CH}_3\text{CO}_3] - A[\text{CH}_3\text{CO}_3]/(1 + \alpha[\text{CH}_3\text{CO}_3]);$$

$$d[\text{CH}_2\text{O}]/dt = k'_1[\text{CH}_3\text{CO}_3] - k_6[\text{CH}_2\text{O}][\text{CH}_3\text{CO}_3] - K_8[\text{CH}_2\text{O}],$$

где: $k_1, k_2, \dots$ - константы скорости соответствующих стадий, $K_2 = k_2[\text{CH}_3]$ и $K_1 = k_1[\text{O}_2]$, а $K'_2 = 2mK_2 - k'_1 - K_2(1 + 2m)/(1 + K_1/k_{10})$, $k'_6 = \{2m/(1 + K_1/k_{10}) + 1 - 2m\}k_6$, $m = k_3[\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}]/(K_2[\text{CH}_3\text{CO}_3] + k_6[\text{CH}_3\text{CO}_3][\text{CH}_2\text{O}])$ и $m > 0$. Для упрощения дальнейшего анализа введем обозначения: $[\text{CH}_3\text{CO}_3] = X$, $[\text{CH}_2\text{O}] = Y$. Тогда уравнения записываются следующим образом:

$$dX/dt = K'_2X - k'_6XY - AX/(1 + \alpha X), \quad (1)$$

$$dY/dt = k'_1X - k_6XY - K_8Y. \quad (2)$$

Система дифференциальных уравнений (1), (2) рассмотрена с помощью математического аппарата, представленного и развитого в работах [11,12]. Анализ особых точек системы двух уравнений показал, что она допускает возможность существования устойчивого и неустойчивого фокусов в зависимости от величины констант скорости гетерогенных стадий и значений параметров. Колебательный режим реакции возможен в случае фокуса при значении отношения K_1/k_{10} заметно больше единицы.

На рис. 1 приведены фазовый портрет системы и изменения концентраций радикалов и формальдегида в зависимости от времени (с). При указанных значениях параметров имеет место устойчивый фокус и реализуются затухающие колебания.

Фазовый портрет системы, представленный на рис. 2, соответствует существованию на фазовой плоскости предельных циклов, замкнутых кривых, на которые наматываются фазовые траектории системы, т.е. имеют место автоколебания. Данная ситуация реализуется при увеличении константы k_6 , т.е. увеличении скорости гетерогенной радикальной стадии взаимодействия радикалов CH_3CO_3 с формальдегидом. Это возможно в случае поверхности, инертной к распаду пероксидных соединений и радикалов.

На рис. 3 приведены результаты, полученные для варианта, когда $m = 0.2$. В этом случае имеют место затухающие колебания. Как видно, при увеличении скорости распада пероксидного соединения процесс начинается активней, но и быстрее затухает.

Исследование влияния вариаций параметров на фазовый портрет системы проводилось на варианте, представленном на рис. 2. Установлено,

что при небольшом увеличении параметра A автоколебания все еще имеют место, а при его уменьшении наблюдаются затухание и увеличение частоты осцилляций. При уменьшении параметра α примерно на порядок автоколебательный режим сохраняется, однако при его увеличении наблюдаются затухание процесса и увеличение частоты осцилляций.

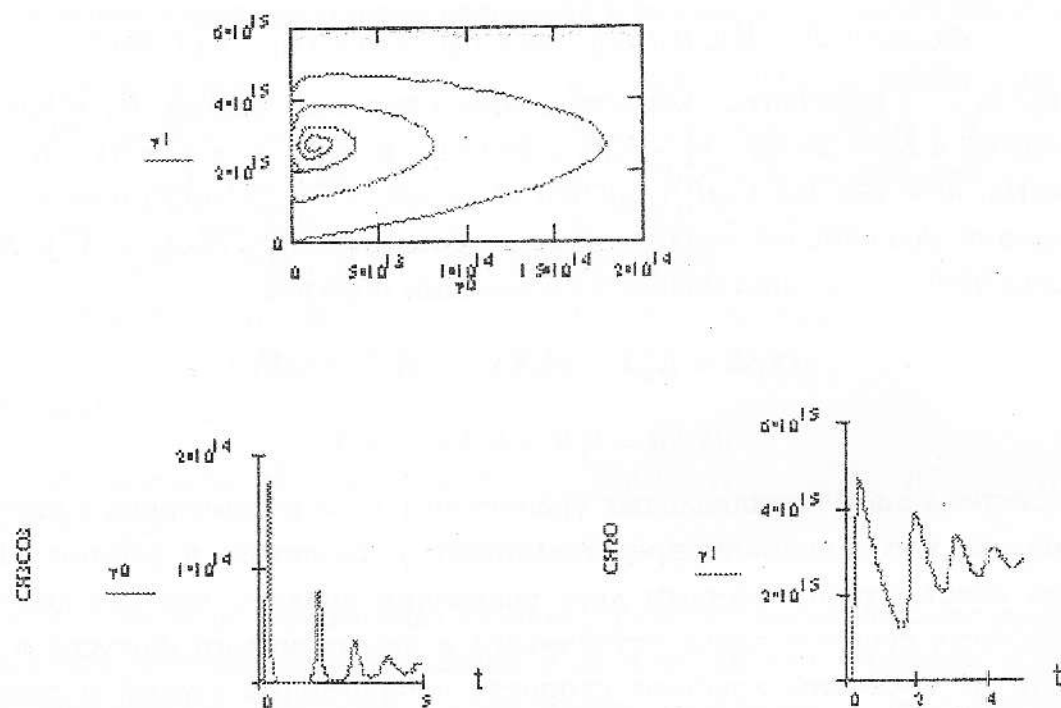


Рис. 1. Фазовый портрет системы и изменения концентрации радикалов CH_3CO_3 и CH_2O в зависимости от времени. $k'_1 = 300 \text{ c}^{-1}$, $K'_2 = 35 \text{ c}^{-1}$, $k_6 = 1.8 \times 10^{-14} \text{ см}^3 \text{ молек.}^{-1} \text{ c}^{-1}$, $k'_6 = 1.26 \times 10^{-14} \text{ см}^3 \text{ молек.}^{-1} \text{ c}^{-1}$, $K_8 = 1.2 \text{ c}^{-1}$, $A = 25 \text{ c}^{-1}$, $\alpha = 1.2 \times 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ част.}^{-1}$, $m = 0.15$.

Фактически динамический режим реакции оказывается зависящим также от скорости гибели ведущих активных центров процесса окисления ацетальдегида - радикалов CH_3CO_3 .

Обобщая данные, можно сделать следующее заключение. Имея в виду, что реакция окисления ацетальдегида является примером цепных радикальных реакций с вырожденным разветвлением цепей, сильно зависящих от природы и состояния поверхности реакционного сосуда, естественно было ожидать зависимости также динамических режимов процесса с определенной совокупностью гетерогенных радикальных стадий от природы поверхности.

Отметим, что в работе [12] методом ЭПР при изучении газофазного окисления пропионового альдегида в области отрицательного температурного

коэффициента максимальной скорости реакции было показано, что соотношение вкладов гетерогенного и гомогенного пути расходования альдегида резко меняется в зависимости от природы поверхности реакционного сосуда. При окислении альдегида в реакторе, обработанном KCl, хотя и концентрация радикалов в объеме выше по сравнению с имеющей место в реакторе, обработанном борной кислотой, скорость реакции ниже. Этот факт объясняется большим вкладом гетерогенных радикальных стадий в случае инертной поверхности (борная кислота), а также изменением соотношения скоростей конкурирующих реакций распада и окисления радикалов RCO. Поскольку скорости этих стадий по-разному меняются в зависимости от природы поверхности, то возможны различные варианты реализации динамических режимов процесса. В одном случае [6] важную роль может играть образование колебательно возбужденного формальдегида на поверхности вследствие квадратичной рекомбинации радикалов, в другом - гетерогенное взаимодействие пероксидных радикалов с ингибитором реакции окисления ацетальдегида - CH_2O .

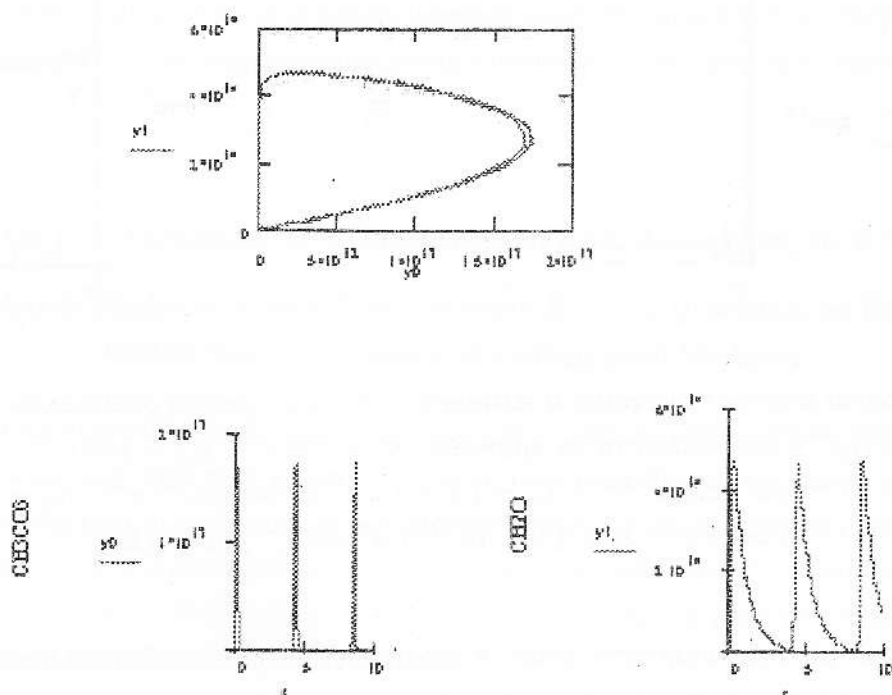


Рис. 2. Фазовый портрет системы и изменения концентрации радикалов CH_3CO_3 и CH_2O в зависимости от времени. $k'_1 = 300 \text{ с}^{-1}$, $K'_2 = 35 \text{ с}^{-1}$, $k_6 = 1.8 \times 10^{-13} \text{ см}^3 \text{ молек.}^{-1} \text{ с}^{-1}$, $k'_6 = 1.26 \times 10^{-13} \text{ см}^3 \text{ молек.}^{-1} \text{ с}^{-1}$, $K_8 = 1.2 \text{ с}^{-1}$, $A = 25 \text{ с}^{-1}$, $\alpha = 1.2 \times 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ част.}^{-1}$, $m = 0.15$.

Имея в виду, что концентрация пероксидных радикалов колеблется с некоторой частотой, то и люминесценция, обычно приписываемая обра-

зованию возбужденного формальдегида вследствие реакции квадратичной рекомбинации радикалов CH_3CO_3 с радикалами, присутствующими в системе (CH_3O , OH и др.), будет колебаться в такт с ними.

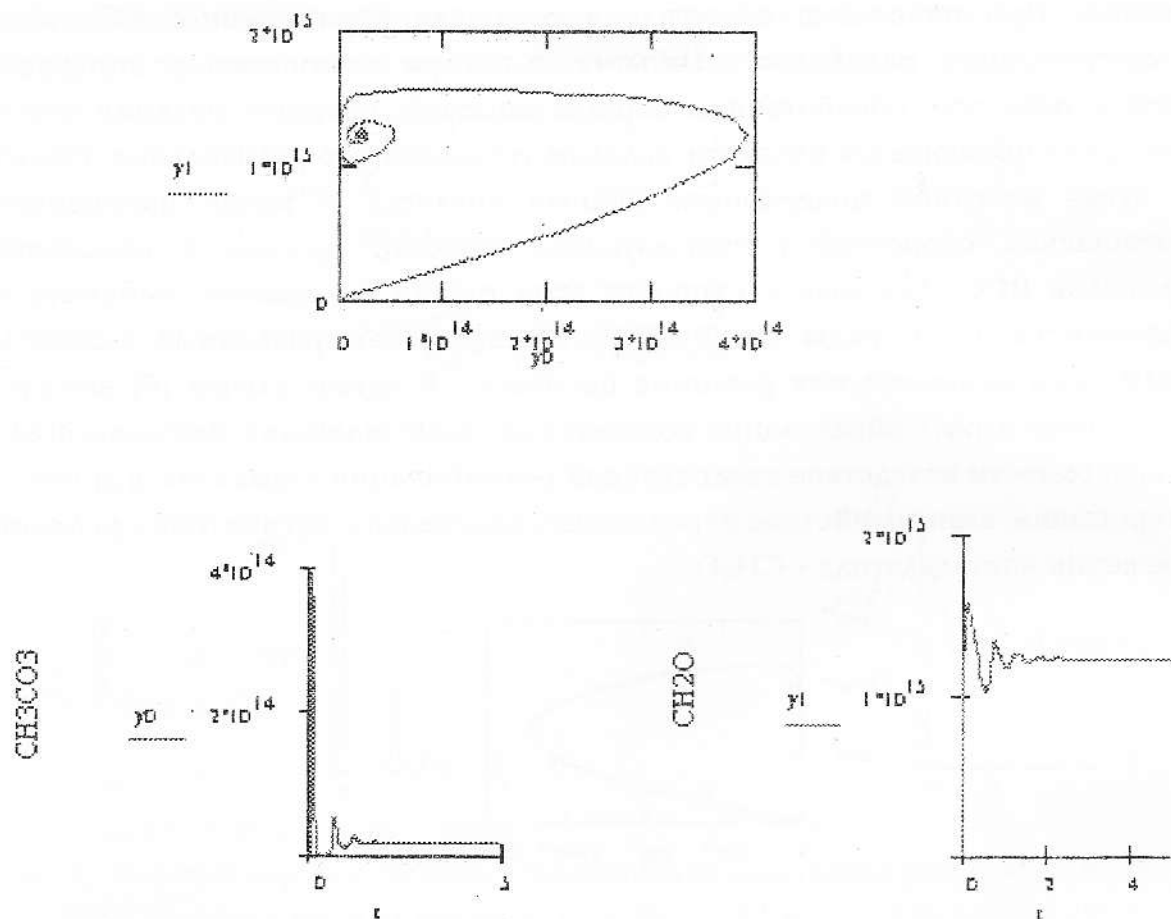


Рис. 3. Фазовый портрет системы и изменения концентрации радикалов CH_3CO_3 и CH_2O в зависимости от времени. $k'_1 = 300 \text{ с}^{-1}$, $K'_2 = 145 \text{ с}^{-1}$, $k_6 = 1.8 \times 10^{-13} \text{ см}^3 \text{ молек.}^{-1} \text{ с}^{-1}$, $k'_6 = 1.1 \times 10^{-13} \text{ см}^3 \text{ молек.}^{-1} \text{ с}^{-1}$, $K_8 = 1.2 \text{ с}^{-1}$, $A = 25 \text{ с}^{-1}$, $\alpha = 1.2 \times 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ част.}^{-1}$, $m = 0.2$.

Таким образом, важную роль в возбуждении колебательного режима реакции при окислении альдегидов играют гетерогенные факторы, в частности реакции пероксидного радикала с альдегидом и его гибели на поверхности. В зависимости от величины соответствующих параметров в системе реализуется тот или иной режим процесса. Тот факт, что значения этих параметров меняются не только в зависимости от типа поверхности, но могут меняться и в ходе реакции, может быть причиной как плохой воспроизводимости данных, так и осложнения наблюдения осцилляций. Полученные данные свидетельствуют в пользу правомерности развиваемых

в настоящей работе представлений о решающей роли гетерогенных радикальных стадий в формировании динамических режимов термического окисления органических соединений, в частности колебательного.

Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна НАН РА

Ակադեմիկոս Ի.Ա.Վարդանյան, Լ.Ա.Մանուչարովա, Ա.Մ.Առուստամյան,
Ս.Վ.Ծարուկյան

Մաթեմատիկական մոդելավորման մեթոդով ացեթալդեհիդի օքսիդացման ուսումնասիրումը՝ կախված դինամիկ ռեժիմների հետերոգեն ռադիկալային փուլերից

Մոդելավորվել է ացեթալդեհիդի օքսիդացման ռեակցիան: Ներառվել է պրոցեսի վրա հետերոգեն ռադիկալային փուլերի ազդեցության խնդիրը: Ստացված արդյունքները վկայում են այդ փուլերի՝ մասնավորապես CH_3CO_3 ռադիկալների վախճանի և ինհիբիտորի՝ ֆորմալդեհիդի հետ փոխազդեցության կարևոր դերի մասին՝ պրոցեսի որոշակի դինամիկական ռեժիմ ձևավորելու գործում: Մակերևույթի բնույթից կախված՝ իրականանում են տարբերակալի պարբերական փոփոխություններ:

Academician I. A. Vardanyan, L. A. Manucharova, A.M. Arustamyan, S. V. Tsarukyan

Study of Dynamic Modes of Acetaldehyde Oxidation Reaction Dependent on Heterogeneous Radical Stages by Method of Mathematical Modeling

Modeling of acetaldehyde oxidation reaction regarding heterogeneous radical stages has been carried out. The data received allow to conclude that in excitation of an oscillatory mode of reaction at oxidation of acetaldehyde the important role play heterogeneous factors, in particular the destruction of CH_3CO_3 radicals and their interaction with inhibitor of the reaction - CH_2O . Depending on values of corresponding parameters in system this or that mode of oscillating process is realized.

Литература

1. Налбандян А.Б., Варданыан И.А. Современное состояние газофазного окисления органических соединений. Ереван. Изд-во АН АрмССР. 1986. 227 с.
2. Луспарян А.П., Оганесян Э.А., Варданыан И.А., Налбандян А.Б. - Арм. хим. журн. 1985. Т. 38. N 5. С. 333-335.
3. Bakhchadjyan R.H., Vardanyan I.A. - Intern. J. Chem. Kinetics. 1994. V. 26.

Р. 595-603.

4. Арустамян А.М., Варданян И.А. - Хим. физика. 1997. Т. 16. N 11. С. 86-91.

5. Ян С.А., Варданян И.А., Налбандян А.Б. - Кинетика и катализ. 1985. Т. 26. Вып. 3. С. 730-736.

6. Sargsyan G.S., Yessayan R.S., Vardanyan I.A. - J. Appl.Catalysis A. 2000. V.203. P. 285-291.

7. Манучарова Л.А., Царукян С.В., Варданян И.А. - ДНАН Армении. 2003. Т. 103. N 2. С. 121-125.

8. Manucharova L.A., Tsarukyan S.V., Vardanyan I.A. - Intern. J. Chem. Kinetics. 2004. V. 36. P. 591-595.

9. Vardanyan I.A., Nalbandyan A.B. - Intern. J. Chem. Kinetics. 1985. V. 17. P. 901-924.

10. Грей П., Скотт С. Колебания и бегущие волны в химических системах. М. Мир. 1988. 720 с. "Изотермические колебания и релаксационные вспышки в газофазных реакциях: Окисление монооксида углерода и водорода". С. 532-568.

11. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М. Наука. 1967. 492 с.

12. Оганесян Э.А., Варданян И.А., Налбандян А.Б. - Хим. физика. 1988. Т.7. N 3. С. 363-369.