

A 02.00.15
E-815

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԱԱ Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆԻ ԱՆՎԱՆ
ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՖԻԶԻԿԱՅԻ ԻՆՍՏԻՏՈՒՏ

ԵՍԱՅԱՆ ՈՒՌԶԱՆՆԱ ՍԵՐԳԵՅԻ

**ԿՈՆՑԵՆՏՐԱՑԻՈՆ ԻՆՔՆԱՏԱՏԱՆՈՒՄՆԵՐ
ԱՅԵՏԱՆԴԵՀԻԴԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՈՆԿՑԻԱՅՈՒՄ**

Բ. 00.15 - "Քիմիական կինետիկա և կատալիզ" մասնագիտությամբ
քիմիական գիտությունների թեկնածուի գիտական աստիճանի հայցման
ատենախոսության

Ս Ե Ղ Մ Ա Գ Ի Ր

ԵՐԵՎԱՆ - 2001

ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ имени А. Б. НАЛБАНДЯНА
НАН РА РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ

ЕСАЯН РУЗАНА СЕРГЕЕВНА

**КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ АВТОКОЛЕБАНИЯ В РЕАКЦИИ
ОКИСЛЕНИЯ АЦЕТАЛЬДЕГИДА**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

Диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук по специальности
02.00.15 - "Химическая кинетика и катализ"

ЕРЕВАН – 2001

Ատենախոսության բեման հաստատվել է « ՀԱԱ Քիմիական
Ֆիզիկայի ինստիտուտում:

Գիտական ղեկավար՝ քիմիական գիտ. դոկտոր, « ՀԱԱ
ակադեմիկոս՝ Ի. Ա. Վարդանյան

Պաշտոնական ընդդիմախոսներ՝ քիմիական գիտությունների դոկտոր,
պրոֆեսոր՝ Ս.Պ. Դավթյան
քիմ. գիտ. թեկնածու՝
Լ. Ա. Ներսիսյան

Առաջատար կազմակերպություն՝ Մոսկվայի Պետական Համալսարան:
Պաշտպանությունը կայանալու է՝ 07.12.2001թ., ժամը 14:00-ին « ՀԱԱ
Քիմիական ֆիզիկայի ինստիտուտի (375044, Երևան, Պ.Սևակի փ. 5/2)
017 մասնագիտական խորհրդում:
Ատենախոսությանը կարելի է ծանոթանալ « ՀԱԱ ԲՖԻ-ի գրադարանում:
Սեղմագիրն առաքված է 07.11.2001թ.
Մասնագիտական խորհրդի գիտական քարտուղար,
քիմիական գիտ. թեկնածու

Կ. Գ. Հաչկոբյան/

Тема диссертации утверждена в Институте
Химической Физики НАН РА

Научный руководитель: доктор хим. наук, академик НАН РА
И. А. Варданян

Официальные оппоненты: доктор хим. наук, профессор,
С. П. Давтян
кандидат хим. наук,
Л. А. Нерсесян

Ведущая организация: Московский Государственный Университет.
Защита состоится 07.12.2001г в 14:00 на заседании
специализированного совета 017 в ИХФ НАН РА по адресу 375044,
Ереван, ул.П.Севака 5/2
С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИХФ НАН РА.
Автореферат разослан 07.11.2001 г.
Ученый секретарь специализированного совета,
Кандидат хим. наук

А. Г. Акоюн/

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Прогнозирование и управление химическими процессами, протекающими в химических реакторах, лазерах, в верхних слоях атмосферы тесно связаны с исследованиями процессов окисления углеводородов и соединений со сложным - цепным разветвленным механизмом.

Особого внимания заслуживают исследования динамических режимов протекания таких процессов, в частности, установление, выявление и устранение неустойчивостей и автоколебаний в химических системах, а следовательно и в агрегатах, работающих на их основе.

Интенсификация химических процессов и увеличение селективности выхода целевого продукта также зависят от установления причин возникновения неустойчивостей и автоколебаний в химических агрегатах, так как колебательное поведение системы часто способствует понижению качества продукции, а при большой амплитуде может привести 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 быть выгодным и дать больший средний выход промежуточного ценного продукта, чем стационарный режим.

Актуальность исследований нестационарных явлений в химической кинетике определяется как необходимостью объяснения экспериментальных данных сложного динамического поведения системы, так и потребностями современной химической технологии.

Исследование устойчивости химических реакционных систем является важным направлением науки, позволяющим путем математического моделирования и экспериментального зондирования процессов определить динамику химического превращения. В этом аспекте большой интерес представляют холодные пламена при окислении органических соединений, сопровождающиеся светозлучением и проявляющие разнообразный колебательный характер.

Автоколебания в химической системе были обнаружены Б.Белюсовым при

окислении лимонной кислоты броматом с катализатором - ионами церия. Реакция Белоусова—Жавотинского, названная так в честь ее первоисследователей, является ярким примером автоколебаний в жидкофазных процессах. Термодинамическое обоснование возможности автоколебаний дано в работах И.Пригожина.

Причины возникновения автоколебаний, наблюдаемых в реакциях окисления органических соединений объясняются, в основном, как закономерностями тепло-и массового обмена реакционной среды с окружающей средой (термокинетические осцилляции), так и сложной взаимосвязью цепей (колебания, имеющие кинетический характер).

Возникновение осцилляций при протекании цепных разветвленных реакций окисления углеводородов, СО и ряда других соединений экспериментально зафиксировано и объяснено в работах Н.Семенова, В.Штерна, А. Налбандяна, А.Мантасяна, В.Веденеева, П.Грея, К.Янга. С точки зрения развиваемых в настоящей работе представлений особый интерес представляют работы П.Грея, К.Янга по окислению СО в изотермических условиях, в которых осцилляции концентраций реагентов были объяснены наличием в системе обратной связи в результате взаимодействия ведущей цепи атомов О с возбужденными молекулами СО*₂ и релаксацией последних при соударениях с атмосферным газом. Кроме того математический анализ предложенной ими модели показал, что за возникновение непрерывных автоколебаний отвечает конкуренция каналов адсорбции и увода атомов кислорода с поверхности реакционного сосуда.

Однако роль гетерогенных факторов в появлении автоколебаний в реакциях окисления органических соединений (углеводородов, альдегидов и т.д.), чувствительных к природе и состоянию поверхности реакционного сосуда, не принималась во внимание, хотя она может быть немаловажной. На основании исследований А. Б. Налбандяна и И. А. Варданян реакций окисления альдегидов на уровне реакций свободных радикалов, подтверждающих участие поверхности не только в стадиях обрыва, но и разветвления и продолжения цепей можно ожидать и развивать концепцию гетерогенно-гомогенного механизма возникновения концентрационных осцилляций.

Кроме того, при объяснении причин автоколебаний в реакциях окисления органических соединений возможность участия колебательно-возбужденных молекул в системе детально не рассматривалась.

В решении проблемы обнаружения концентрационных колебаний большое значение имеет как моделирование реакции для изучения осцилляционных динамических режимов, так и экспериментальное исследование в проточных условиях.

Цель работы. Основной целью работы является развитие представлений о гетерогенно-гомогенном механизме осцилляционных явлений в газофазных реакциях окисления органических соединений на примере реакции окисления ацетальдегида и усовершенствование методики их экспериментального исследования. В связи с этим поставлены и решены следующие задачи:

1. На примере реакции окисления ацетальдегида разработка гетерогенно-гомогенной модели возникновения осцилляций в процессах окисления органических соединений с учетом обратной связи, осуществляемой ведущими цепью радикалами RCO₂ и ингибитором – колебательно-возбужденными молекулами CH₂O(v), а также ее теоретическое исследование.
2. Параметрический анализ предложенной модели. Расчет фазовых траекторий системы. Изучение роли поверхностных процессов и скорости релаксации возбужденных молекул ингибитора.
3. Разработка метода определения температуры газов в проточных условиях на основе зависимости коэффициента динамической вязкости от температуры.

Научная новизна.

1. Разработана гетерогенно-гомогенная модель возникновения концентрационных осцилляций в реакциях окисления органических соединений на примере реакции окисления ацетальдегида.
2. Проведен параметрический анализ модели изотермического окисления ацетальдегида с учетом поверхностных процессов и обратной связи между активным центром RCO₂ и продуктом реакции адсорбированного радикала RCO₂ - ингибитором CH₂O(v). Найден 3 типа стационарного состояния, в которых может находиться система: 2 стационарные точки типа “седла” и одна типа

"фокуса". Установлено, что вокруг неустойчивого "фокуса" может существовать предельный цикл, что означает возможность непрерывных осцилляций в системе.

3. Путем параметрического анализа установлены пределы изменения отдельно взятого параметра, приводящего к бифуркационному изменению фазового портрета системы. Выяснилось, что система более чувствительна к изменениям природы поверхности реакционного сосуда и концентрации горючего в реакционной зоне.

4. Установлено влияние процесса объемной релаксации высоко-колебательно-возбужденных молекул на режим окисления. Показано, что этот процесс может являться причиной возникновения пульсаций в системе, а увеличение его скорости может привести к быстрому затуханию осцилляций в системе.

5. Для экспериментального изучения автоколебаний в реакторе идеального перемешивания в проточных условиях предложен и апробирован метод определения среднего значения температуры, основанный на зависимости коэффициента динамической вязкости газа от его температуры. Путем теоретического анализа проблемы получена формула, которая описывает зависимость температуры газа в реакторе от его начальной температуры при условии, когда скорость массового потока через капилляры поддерживается постоянной.

Практическая ценность.

1. Разработан и апробирован универсальный метод определения температуры, преимуществом которого является отсутствие его зависимости как от химической активности газа в зоне реакции, так и от теплового излучения печи.

2. Теоретическое исследование причин возникновения осцилляций в процессах окисления органических соединений позволит устранить их возникновение и будет способствовать осуществлению процесса в оптимальном режиме протекания.

3. Результаты исследований используются в цикле лекций профессора Куvasова на химическом факультете МГУ, посвященных основному курсу физической

химии, а также в специальном курсе химии полимеров, входящем в цикл лекций по кинетики и катализу для студентов IV курса.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих международных конференциях и конгрессах:

1. Intern. Scient. Congress "Youth and Science" – Looking into the Third Millenium'96", Russia, Moscow, 1996.
2. 26th Intern. Symp. on Combustion, Italy, Napoli, 1996.
3. 8th International Symposium on Flow Visualization, Italy, Sorrento, 1998.
4. 9th Intern. Symp. on Flow Visualization, UK, Edinburg, 2000.

Объем работы. Работа содержит 116 страниц текста, 34 рисунка, 4 таблицы. В списке цитируемой литературы 140 источников.

Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов и списка цитируемой литературы.

$$\frac{dy}{dt} = \frac{K}{1+ax} - k_1xy - K_2y$$

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

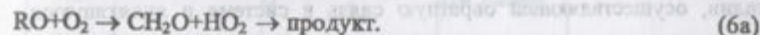
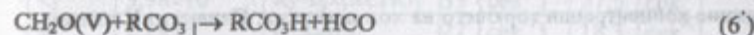
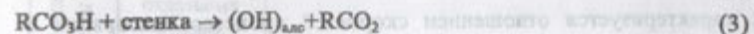
В первой главе приводится краткий обзор теоретических и экспериментальных исследований автоколебаний в химических системах. Особое внимание уделено реакции Белоусова—Жавотинского, в которой, в частности, при изучении каталитической реакции окисления лимонной кислоты броматом в присутствии ионов церия автоколебания связывалась со сложным химизмом реакции и существованием в системе обратной связи.

В I главе рассматриваются также газофазные химические осцилляторы, включая холодные пламена, наблюдаемые в реакциях окисления органических соединений, а также колебательную реакцию окисления монооксида углерода, и приводятся теоретические представления о механизме автоколебаний, кинетические модели химических осцилляторов.

На основании анализа литературных данных сделано заключение о необходимости изучения роли гетерогенных стадий и колебательно-возбужденных молекул в возникновении осцилляций в химических системах.

Во второй главе приводятся результаты математического анализа нестационарных явлений в химических процессах с учетом поверхностных реакций на примере реакции окисления ацетальдегида. В связи с этим использован математический аппарат качественной теории дифференциальных уравнений, использованный в расчетах.

На основе литературных данных и исследований, проведенных в лаборатории цепных радикальных реакций ИХФ НАН РА, предложена гетерогенно-гомогенная модель окисления ацетальдегида на основе схемы реакции, рассмотренной в работах А.Б.Налбаджяна и И.А.Варданян, упрощенной и дополненной поверхностными реакциями адсорбированных радикалов RCO_2 , приводящими к образованию ингибитора реакции - $\text{CH}_2\text{O}(\text{v})$, осуществляющего обратную связь и создающего предпосылки для возникновения автоколебаний.



где $\text{R} = \text{CH}_3$, M - молекула газа, S - активный центр на поверхности, $\text{CH}_2\text{O}(\text{v})$ - колебательно-возбужденная молекула формальдегида.

Предполагается, что автоколебания - следствие взаимодействия процессов, протекающих на поверхности и в приповерхностном слое, а также в объеме реактора.

Модель рассматривается при условиях $k_4 \gg k_4'$ и $k_6 \ll k_6'$, а $[\text{O}_2] > [\text{RCHO}]$, т.е. рассматривается случай, когда скорость адсорбции радикалов RCO_2 намного превышает скорость распада RCO_2S , а возбужденный формальдегид, реагируя с радикалом RCO_2 , по реакции (6), приводит к образованию малоактивного радикала HO_2 (скорость реакции (6a) больше скорости реакции (6b)).

На основании механизма модели получены следующие два дифференциальных параметрических уравнения, описывающие динамическое поведение системы.

$$\frac{dx}{dt} = K_2 x - \frac{K}{1 + \alpha x} - k_6 x y$$

$$\frac{dy}{dt} = \frac{K}{1 + \alpha x} - k_6 x y - K_8 y$$

где переменные $x=[\text{RCO}_3]$; $y=[\text{CH}_2\text{O}(v)]$; параметры $K_2 = k_2[\text{RCHO}]$; $K = k_4S_0$; $K_8 = k_8[M]$, $\alpha = k_4/(k_5[(\text{OH})_{\text{акт}}])$

Параметр α характеризуется отношением скоростей процессов адсорбции и реакций радикалов RCO_3 на поверхности реакционного сосуда и может меняться самопроизвольно по ходу процесса из-за модификации поверхности. Параметр K_2 отражает влияние концентрации горючего на ход процесса. Параметр K связан с числом активных центров на поверхности. k_6 представляет собой константу скорости стадии, осуществляющей обратную связь в системе и являющуюся реакцией ингибирования процесса. Параметр K_8 определяется скоростью релаксации и давлением в системе.

Ввиду того, что математическим обоснованием наличия непрерывных автоколебаний в любой химической системе является установление существования предельного цикла при данной выбранной модели, было проведено исследование стационарных состояний системы.

Точками равновесия на фазовой плоскости (x,y) являются решения уравнений $dx(x,y)=0$; $dy(x,y)=0$. В этих точках dy/dx становится неопределенностью типа $0/0$. Найлены три решения (x_1, y_1) ; (x_2, y_2) ; (x_3, y_3) системы дифференциальных уравнений: Первое решение $x_1 = 0, y_1 = 0$, а второе и третье решения находятся по формулам:

$$x_{2,3} = \frac{[2k_6K - k_6K_2 - \alpha K_8K_2 \pm \sqrt{(2k_6K - k_6K_2 - \alpha K_8K_2)^2 - 4\alpha k_6K_8K_2(K_2 - K)}]}{[2\alpha k_6K_2]}$$

$$y_{2,3} = K_2/k_6 - K / k_6(1 + \alpha x_{2,3})$$

Теоретический анализ особых точек показал, что особая точка типа "фокус" имеет место в точке фазового пространства (x_2, y_2) , а точки (x_1, y_1) и (x_3, y_3) соответствуют "седлам".

В случае (x_2, y_2) найдены значения параметров, при которых возможно колебательное поведение системы. Значения характерных параметров системы приведены в таблице 1. Набор параметров для случая 1 соответствует $T=450\text{K}$, $[\text{RCHO}] = 8.3 \times 10^{16} \text{ молек. см}^{-3}$, $[O_2] > 10^{16} \text{ молек. см}^{-3}$.

Таблица 1.

Константы скорости	Значения констант скоростей отдельных стадий, $(\text{см}^3 \times \text{молек}^{-1} \times \text{сек}^{-1})$	ЗНАЧЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ			
		Случай 1	Случай 2	Случай 3	
k_2	$3,98 \times 10^{-16}$	$K_2 = k_2 \times [\text{RCHO}]$	33 {сек ⁻¹ }	27,5 {сек ⁻¹ }	31,3 {сек ⁻¹ }
k_4	$2,2 \times 10^{-15}$	$K = k_4 \times [S]$	22 {сек ⁻¹ }	18,3 {сек ⁻¹ }	20,9 {сек ⁻¹ }
		α	10^{-14} {см ³ молек ⁻¹ }	10^{-14} {см ³ молек ⁻¹ }	10^{-14} {см ³ молек ⁻¹ }
k_6	10^{-13}		10^{-13} {см ³ молек ⁻¹ сек ⁻¹ }	$1,2 \times 10^{-13}$ {см ³ молек ⁻¹ сек ⁻¹ }	$1,09 \times 10^{-13}$ {см ³ молек ⁻¹ сек ⁻¹ }
X_2	$\frac{\text{частиц}}{10^{12} \text{ см}^3}$, x		1.06	1.067	1.067
Y_2	$\frac{\text{частиц}}{\times 10^{14} \text{ см}^3}$, y		1.123	0.78	0.78
			неустойчивый фокус	устойчивый фокус	составной фокус

Величины констант скоростей оценены на основе данных, приведенных в монографии А.Б.Назбаняна, И.А.Варданян.

Для исследования возможности существования предельного цикла был применен полуэмпирический метод интегрирования (графический метод). На рисунке 1 приведен график решения системы параметрических дифференциальных уравнений для точки (x_2, y_2) при наборе параметров, соответствующих случаю 1 таблицы на фазовой плоскости (x,y) . Из рисунка видно пересечение фазовых траекторий в точке $M (x = 1,5 \times 10^{13}, y = 1,68 \times 10^{14})$. Траектории, идущие от точки равновесия, соответствующей неустойчивому "фокусу" имеют тенденцию раскручиваться. Поэтому, пересечение фазовых траекторий означает, что, начиная с некоторого значения в окрестности точки M , траектории будут стремиться внутрь, откуда следует, что в этой области существует предельный цикл. А существование в системе предельного цикла

говорит о возможности возникновения автоколебаний.

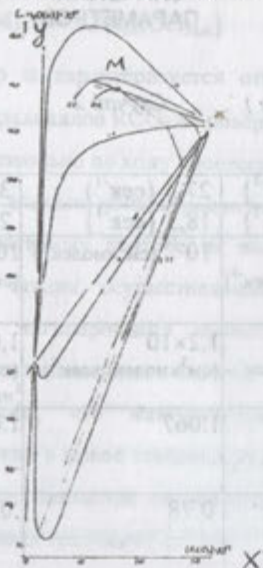


Рис.1. Фрагмент фазовой траектории системы $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{O}_2$.

В третьей главе представлены результаты параметрического исследования фазового пространства реакции $\text{RCHO} + \text{O}_2$ с использованием программы "MathCad". Решение системы дифференциальных уравнений на компьютере позволило получить строгие математические доказательства возможности автоколебаний в системе $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{O}_2$ с учетом поверхностных процессов. Если данные, полученные полуэмпирическим методом, позволили сделать это утверждение только на основании сходности траекторий, то в данном случае был получен фазовый портрет системы и представлено поведение активных центров и ингибитора во времени.

Проверка справедливости наших представлений о механизме возникновения автоосцилляций проводилась на основании исследований фазового портрета посредством варьирования параметров. Особое внимание было уделено изучению

влияния числа активных центров на поверхности, скорости затухания ингибитора, адсорбции и гетерогенной рекомбинации радикалов на динамику реакции.

На рисунке 2 представлены фазовый портрет системы $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{O}_2$, вблизи осевой точки (x_2, y_2) , соответствующей неустойчивому фокусу при наборе параметров, приведенных в таблице 1 случай 1, и изменения концентраций радикалов RCO_3 и ингибитора $\text{CH}_2\text{O}(v)$ в зависимости от времени. Замкнутая траектория, на которую наматываются фазовые траектории системы, описывающая предельный цикл, свидетельствует о возможности установления режима автоколебаний в системе при значении $\alpha = 0.96 \times 10^{-14} \text{ см}^3 \text{ молек}^{-1}$ уже за первые 10 секунд вблизи стационарной точки. Этот режим в дальнейшем был выбран за стандартный.

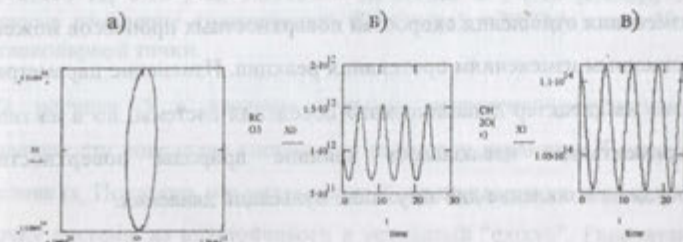


Рис.2: Фазовый портрет системы за время $t=10$ сек. вблизи стационарной точки при $\alpha=0.96 \times 10^{-14} \text{ см}^3 \text{ молек}^{-1}$, $K_2=33 \text{ с}^{-1}$, $K=22 \text{ с}^{-1}$, $K_8=0.1 \text{ с}^{-1}$, $k_6=1.05 \times 10^{-13} \text{ см}^3 \text{ молек}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; $(X_0=[\text{RCO}_3], X_1=[\text{CH}_2\text{O}(v)])$ (а); кривые изменения концентраций $\text{CH}_2\text{O}(v)$ (б) и RCO_3 (в) за 30 секунд.

Исследования показали, что при наборе параметров, соответствующих случаю 2 таблицы 1, вблизи осевой точки, являющейся устойчивым "фокусом", фазовая кривая представляет собой разматывающуюся спираль, а концентрационные колебания ингибитора и радикалов RCO_3 являются затухающими. Что касается случая 3 таблицы 1, в окрестности сложного, или как принято называть его, составного "фокуса", также возможны автоколебания системы.

При исследовании фазового пространства системы в зависимости от изменения величины отдельного параметра подбирался набор значений характерных параметров при определенном типе устойчивости стационарной точки, затем выделялся параметр, значение которого изменялось в определенных пределах.

Выводы об изменении динамического поведения системы делались на основании сравнения полученных данных с так называемым стандартом, представленным на рисунке (2). Диапазон изменения параметров и комментарии приведены в таблице 2.

При вариации параметра α в вышеуказанных условиях стационарная точка может претерпевать бифуркационное изменение, превращаясь из неустойчивого "фокуса" (рис. 2), вокруг которого обнаружен предельный цикл, в устойчивый "фокус" (рис. 3), что приводит к затуханию колебаний в системе. Это наблюдалось уже при уменьшении α на 4%. Увеличение значения параметра α также приводит к изменению режима протекания процесса (рис. 4). Заметна раскачка колебаний, стационарная точка соответствует неустойчивому "фокусу". Наглядно, что изменения отношения скоростей поверхностных процессов может привести к качественным изменениям протекания реакции. Изменение параметра α влияет не только на характер динамического поведения системы, но и на тип режима. Экспериментально наблюдалось влияние природы поверхности реакционного сосуда на появление или затухание пульсаций давления.

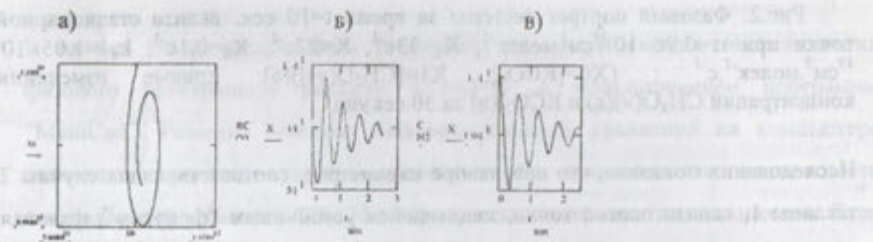


Рис.3: Фазовый портрет системы при $\alpha = 0.96 \times 10^{-15} \text{ см}^3 \text{ молек}^{-1}$, $K_2 = 33 \text{ с}^{-1}$, $K = 22 \text{ с}^{-1}$, $K_8 = 0.1 \text{ с}^{-1}$, $k_6 = 1.05 \times 10^{-13} \text{ см}^3 \text{ молек}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ за $t = 10$ секунд вблизи стационарной точки; ($X_0 = [\text{RCO}_3]$, $X_1 = [\text{CH}_2\text{O}(v)]$); кривые изменения концентраций $\text{CH}_2\text{O}(v)$ (б) и $\text{RCO}_3(v)$ за 30 секунд.

Исследования показали, что при $\alpha = 10^{-15} \text{ см}^3 \text{ молек}^{-1}$ изменение параметра K_8 сильно влияет на амплитуду колебаний и число пульсаций в системе до стабилизации. С ростом K_8 наблюдается резкое уменьшение числа пульсаций до стабилизации. Таким образом, зависимость числа пульсаций в системе от скорости

релаксации колебательно возбужденных частиц может быть одной из причин наблюдаемых в экспериментах различного числа пульсаций при холоднопламенном окислении углеводородов.

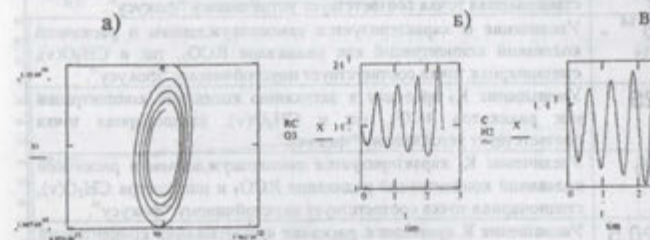


Рис.4. Фазовый портрет системы при $\alpha = 1.2 \times 10^{-14} \text{ см}^3 \text{ молек}^{-1}$, $K_2 = 33 \text{ с}^{-1}$, $K = 22 \text{ с}^{-1}$, $K_8 = 0.1 \text{ с}^{-1}$, $k_6 = 1.05 \times 10^{-13} \text{ см}^3 \text{ молек}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; ($X_0 = [\text{RCO}_3]$, $X_1 = [\text{CH}_2\text{O}(v)]$); кривые изменения концентраций $\text{CH}_2\text{O}(v)$ (б) и $\text{RCO}_3(v)$ за $t = 30$ секунд вблизи стационарной точки.

На рисунке 5 в качестве примера приведены результаты исследования зависимости поведения системы от изменения параметра K_2 при прочих равных условиях. Показано, что уменьшение K_2 от стандартного переводит стационарную точку системы из неустойчивого в устойчивый "фокус". Рассчитано, что 9%-ное уменьшение количества горючего уже приводит к затуханию осцилляций в системе, что также хорошо согласуется данными экспериментов, в которых наблюдалось резкое изменение режима реакции при небольшом изменении концентрации альдегида.

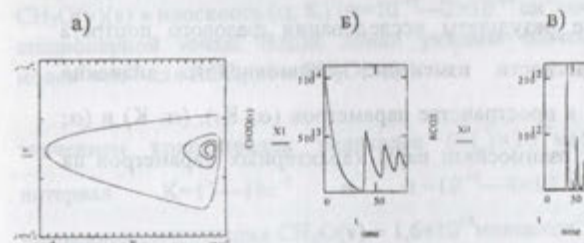


Рис.5: Фазовый портрет системы при $K_2 = 25 \text{ с}^{-1}$, $\alpha = 0.96 \times 10^{-14} \text{ см}^3 \text{ молек}^{-1}$, $K = 22 \text{ с}^{-1}$, $K_8 = 0.1 \text{ с}^{-1}$, $k_6 = 1.05 \times 10^{-13} \text{ см}^3 \text{ молек}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; ($X_0 = [\text{RCO}_3]$, $X_1 = [\text{CH}_2\text{O}(v)]$); кривые изменения концентраций $\text{CH}_2\text{O}(v)$ (б) и $\text{RCO}_3(v)$ за $t = 80$ секунд вблизи стационарной точки.

Таблица 2

Характерные параметры системы	Диапазон изменений	КОММЕНТАРИЙ
α { $\text{см}^3 \times \text{молек}^{-1}$ }	$0.96 \times 10^{-14} - 0.96 \times 10^{-15}$	Уменьшение α приводит к затуханию колебаний концентраций как ведущих цепь радикалов RCO_2 , так и ингибитора — $\text{CH}_2\text{O}(v)$, стационарная точка соответствует устойчивому "фокусу".
	$0.96 \times 10^{-14} - 1,2 \times 10^{-14}$	Увеличение α характеризуется самовозбуждением и раскачкой колебаний концентраций как радикалов RCO_2 , так и $\text{CH}_2\text{O}(v)$, стационарная точка соответствует неустойчивому "фокусу".
K_2 { сек^{-1} }	33 — 25	Уменьшение K_2 приводит к затуханию колебаний концентраций как радикалов RCO_2 , так и ингибитора $\text{CH}_2\text{O}(v)$, стационарная точка соответствует устойчивому "фокусу".
	33 — 35	Увеличение K_2 характеризуется самовозбуждением и раскачкой колебаний концентраций радикалов RCO_2 и ингибитора $\text{CH}_2\text{O}(v)$, стационарная точка соответствует неустойчивому "фокусу".
K { сек^{-1} }	22 — 20,5	Уменьшение K приводит к раскачке автоколебаний концентраций радикалов RCO_2 и $\text{CH}_2\text{O}(v)$, стационарная точка соответствует неустойчивому "фокусу".
	22 — 27	Увеличение K приводит к затуханию колебаний концентраций радикалов RCO_2 и $\text{CH}_2\text{O}(v)$, стационарная точка соответствует устойчивому "фокусу".
K_6 { $\text{молек} \times \text{см}^{-3}$ }	$1 \times 10^{-13} - 0,8 \times 10^{-13}$	Уменьшение скорости взаимодействия RCO_2 с ингибитором — $\text{CH}_2\text{O}(v)$ характеризуются раскачкой колебаний их концентраций, стационарная точка соответствует типу неустойчивого "фокуса".
	$1 \times 10^{-13} - 1,5 \times 10^{-13}$	Увеличение скорости взаимодействия радикалов RCO_2 с $\text{CH}_2\text{O}(v)$ характеризуются затуханием колебаний; стационарная точка соответствует типу устойчивого "фокуса".
K_8 { сек^{-1} }	0,1 — 0,051 0,1 — 0,3	Стационарная точка соответствует неустойчивому "фокусу". Увеличение K_8 приводит к раскачке колебаний.
	При $\alpha = 10^{-15}$	Увеличение K_8 при значении $\alpha = 10^{-15}$ приводит к изменению типа стационарной точки — из неустойчивого в устойчивый "фокус" и числа пучающих в системе до их полного затухания.
	$K_8 = 0,7 - 3$	

В главе III приводятся также результаты исследования фазового портрета системы $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{O}_2$, в частности изменение стационарного значения концентраций RCO_2 и $\text{CH}_2\text{O}(v)$ в пространстве параметров $(\alpha; K_2)$, $(\alpha; K)$ и $(\alpha; K_8)$ для установления влияния взаимосвязи пары характерных параметров на устойчивость системы.

В качестве примера на рисунке 6(а) представлено поведение концентрации радикалов RCO_2 в плоскости $(\alpha; K)$ вблизи стационарной точки типа неустойчивого "фокуса". Как видно из рисунка, два пика с максимальным

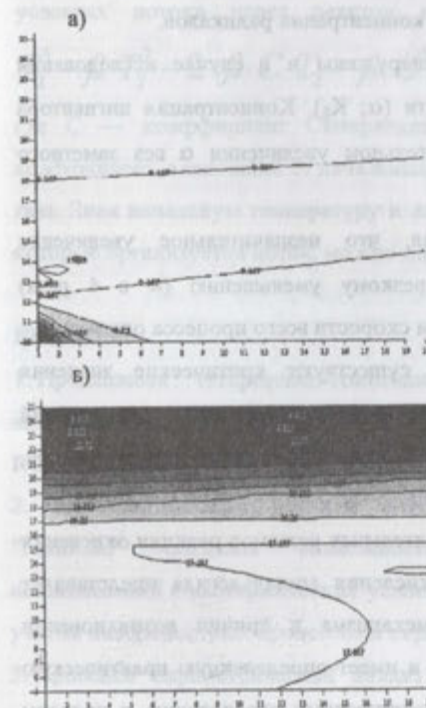


Рисунок 6: Фрагмент фазового пространства концентраций RCO_2 (а) и $\text{CH}_2\text{O}(v)$ (б) в плоскости $(\alpha; K)$ ($\alpha = 10^{-15} - 2 \times 10^{-14} \text{ см}^3 \times \text{молек}^{-1}$; $K = 10 - 25 \text{ с}^{-1}$) вблизи стационарной точки. Вдоль линий указаны значения концентраций $N \times 10^{13} \text{ молек}^{-1} \times \text{см}^{-3}$ для RCO_2 (а) и $\text{CH}_2\text{O}(v)$ (б).

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 $\text{CH}_2\text{O}(v) = 1,6 \times 10^{14} \text{ молек} \times \text{см}^{-3}$.

Поведение концентрации ингибитора в плоскости $(\alpha; K)$ представлено на рисунке 6(б). Здесь максимальное значение концентрации ингибитора ($\approx 1,8 \times 10^{14} \text{ молек} \times \text{см}^{-3}$)

³) приходится на следующий промежуток значений: $K=13-15\text{с}^{-1}$ 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, невольное увеличение концентрации $\text{CH}_2\text{O}(v)$ приводит к резкому (≈ 5 раз) уменьшению концентрации радикалов.

Подобные же закономерности были обнаружены и в случае исследования фазового портрета системы в в плоскости (α ; K_2). Концентрация ингибитора увеличивается даже при очень незначительном увеличении α без заметного расхода горючего.

Анализ в плоскости (α ; K_8) показал, что незначительное увеличение концентрации ингибитора приводит к резкому уменьшению (\approx в 4 раза) концентрации радикалов, а следовательно и скорости всего процесса окисления.

Из полученных данных следует, что существуют критические значения концентрации ингибитора, невольное превышение значений концентраций которых приводит к резкому уменьшению концентрации ведущих цепь радикалов, а отсюда и к уменьшению скорости процесса.

Математическое моделирование автоколебательных режимов реакции окисления органических соединений на примере окисления ацетальдегида представляет интерес не только для установления механизма и причин возникновения автоосцилляций в подовных системах, но и имеет определенную практическую ценность. Оно может способствовать теоретическому обоснованию и подбору режима колебательного протекания реакции на основе выбора соответствующей обработки поверхности реакционного сосуда с целью получения высокого выхода целевого продукта.

В четвертой главе приведено описание разработанного и апробированного способа измерения температуры газа в проточных условиях. Метод основан на зависимости коэффициента динамической вязкости газов от температуры. Он может быть использован в таких условиях, когда не представляется возможным или же является нецелесообразным помещение внутри реактора специальных датчиков температуры, в частности, при изучении роли гетерогенных стадий в возбуждении автоколебаний. Предлагаемый способ не зависит ни от химической

активности газа в зоне реакции, ни от теплового излучения печи, ни от рекомбинации активных частиц на поверхности датчиков.

Для определения температуры потока газа через капилляры в стационарных условиях потока через реактор было получено следующее уравнение:

$$T_2^3 - \beta \cdot T_2^2 - 2 \cdot \beta \cdot C \cdot T_2 - \beta \cdot C^2 = 0,$$

где C — коэффициент Сюзерленда, не зависящий от температуры, β — коэффициент, зависящий от начальных условий проведения эксперимента и рода газа. Зная начальную температуру и давление газа, диаметры капилляров, через которые организуется поток, можно определить температуру газа в реакторе.

ВЫВОДЫ:

1. Предложена гетерогенно-гомогенная модель окисления ацетальдегида, включающая обратную связь, осуществляемую активным центром-радикалом RCO_2 и ингибитором реакции - $\text{CH}_2\text{O}(v)$.
2. Полуэмпирическим методом интегрирования и с помощью программы "MathCad" показана возможность возникновения концентрационных автоколебаний в изотермических условиях в реакции окисления ацетальдегида с учетом поверхностных процессов и обратной связи.
3. Проведен параметрический анализ предложенной модели. Показано, что модификация поверхности, изменение количества и газового состава может привести к возникновению или подавлению колебаний в вырожденно-разветвленном цепном процессе окисления органических соединений.
4. Установлено влияние скорости релаксации высоко-колебательно возбужденных молекул ингибитора ($\text{CH}_2\text{O}(v)$) на динамические режимы газофазного окисления углеводородов. Обнаружена зависимость числа пульсаций от скорости колебательной релаксации $\text{CH}_2\text{O}(v)$ в реакции газофазного окисления ацетальдегида.
5. Предложен метод определения температуры, основанный на зависимости ее от коэффициента динамической вязкости газа для экспериментального изучения автоколебаний в реакторе идеального перемешивания в проточных условиях.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Yessayan R. S., Sargsyan G. N., 1996, "Autooscillations in $\text{CH}_3\text{CHO}+\text{O}_2$ System Taking into Account Heterogeneous Factors" W-I-P Abstracts Intern. Scient. Congress "YSTM'96", Russia, Moscow, "Diploma of Prize Winner" - II Rang.
2. Sargsyan G. N., Yessayan R. S., Vardanyan I. A., 1996, "Role of Heterogeneous Reactions in Excitation of Oscillation in $\text{CH}_3\text{CHO}+\text{O}_2$ System", W-I-P Abstracts, 26th Intern. Symp. on Combustion, Italy, Napoli, p. 56.
3. Sargsyan G. N., Yessayan R. S., 1998, "Method of Measurement of Temperature in Gas Flow Using Temperature Dependence of Dynamic Viscosity Coefficient, 8th International Symposium on Flow Visualization, Printed Proceedings, Sorrento, p.103-105.
4. Саргсян Г. Н., Есаян Р. С., 1998, Способ определения температуры газов в струевых условиях, ХЖА, т. 51, N3-4.
5. Sargsyan G. N., Yessayan R. S., Vardanyan I. A., 2000, "Analysis of heterogeneous-homogeneous model, describing oscillations in system $\text{CH}_3\text{CHO}+\text{O}_2$, Applied Catalysis A: General 203, p.285-291;
6. Есаян Р. С., 2001, Параметрический анализ фазового пространства низкотемпературного окисления ацетальдегида, Докл. Акад. Наук РА, т.101, N4.

Եսայան Ռուզաննա Սերգեյի
Կոնցենտրացիոն ինքնատատանումներ ացետալդեհիդի օքսիդացման
ռեակցիայում
Անփոփազիր

Ատենայտության հիմնական նպատակն է օրգանական միացությունների օքսիդացման գազաֆազ ռեակցիայում տատանողական երևույթների հետերոգեն-հոմոգեն մեխանիզմի մասին պատկերացումների զարգացումը և նրանց փորձնական հետազոտման մեթոդային կատարելագործումը:

Առաջարկված է ացետալդեհիդի օքսիդացման հետերոգեն-հոմոգեն մոդելը, որը ներառում է ակտիվ կենտրոն՝ ռադիկալ RCO_3 -ի և ռեակցիայի ինիիբիտորի $\text{CH}_2\text{O}(v)$ -ի կողմից իրականացվող ռետադարձ կապը:

Ինտեգրացման գրաֆիկական եղանակով և "MathCad" ծրագրի օգնությամբ ցույց է տրված ացետալդեհիդի օքսիդացման ռեակցիայում իզոթերմիկ պայմաններում կոնցենտրացիոն ինքնատատանումների առաջացման հնարավորությունը, մակերևութային պրոցեսները և հետադարձ կապը:

Արված է առաջարկված մոդելի պարամետրիկ վերլուծությունը: Ցույց է տրված, որ մակերևութի վերափոխությունը, քանակի և զազային կազմի փոփոխությունը կարող է հանգեցնել օրգանական միացությունների այլատեսակ ճյուղավորված շղթայական օքսիդացման պրոցեսում տատանումների առաջացմանը կամ մարմանը:

Պարզված է ինիիբիտորի ($\text{CH}_2\text{O}(v)$) բարձր տատանողական զրգռված մոլեկուլների ռելաքսացիայի արագության ազդեցությունը ացետալդեհիդի գազաֆազ օքսիդացման դինամիկ ռեժիմների վրա: Հայտնաբերված է ացետալդեհիդի գազաֆազ ռեակցիայում բարախումների քանակի կախվածությունը $\text{CH}_2\text{O}(v)$ -ի տատանողական ռելաքսացիայի արագությունից:

Առաջարկված է գազերի ջերմաստիճանի որոշման մեթոդ հոսքային պայմաններում հիմնված գազի դինամիկ մածուցիկության գործակցի ջերմաստիճանային կախվածության վրա:

