

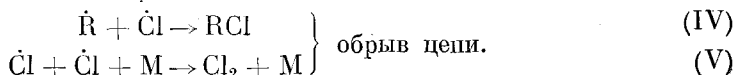
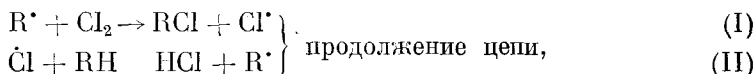
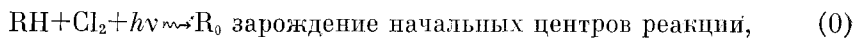
В. А. ПОЛУЭКТОВ

О КИНЕТИЧЕСКИХ АСПЕКТАХ ИНИЦИИРОВАНИЯ ГАЗОФАЗНЫХ ЦЕПНЫХ РЕАКЦИЙ ИМПУЛЬСНЫМИ ЭЛЕКТРОННЫМИ УСКОРИТЕЛЯМИ

(Представлено академиком Я. М. Колотыркиным 16 XII 1974)

Электронный ускоритель является эффективным средством инициирования газофазных цепных реакций и в ближайшем будущем займет важное место в технологии синтеза ряда веществ ⁽¹⁾. В радиационной химии распространены ускорители электронов, работающие в импульсном режиме. Такие ускорители можно применять для инициирования газофазных цепных реакций. Импульсы тока современных ускорителей порядка 10^{-6} сек, в связи с этим в течение импульса имеет место незначительное превращение вещества. Основное количество вещества реагирует в «темновом» периоде, т. е. после «прохождения» импульса тока. Анализ кинетики реакции при импульсном инициировании выполним на примере реакции газофазного хлорирования метана до хлористого метила; для этой реакции известны константы скорости элементарных реакций ⁽²⁾.

Элементарными реакциями цепного хлорирования являются:



обрыв цепи.

Отсюда

$$\frac{d(R)}{dt} = W_i + k_2(RH)(Cl) - k_1(Cl_2)(R) - k_4(R)(Cl) - 2k_3(R)^2, \quad (1)$$

$$\frac{d(Cl)}{dt} = W_i + k_1(Cl_2)(R) - k_2(RH)(Cl) - k_4(R)(Cl) - 2k_5(Cl)^2 \quad (2)$$

и скорость реакции

$$d(RCl)/dt = k_1(Cl_2)(R), \quad (3)$$

где W_i — скорость инициирования начальных центров реакции. При стационарном протекании реакции

$$\frac{d(RCl)}{dt} = \frac{k_1 k_2 (RH) (Cl_2) \sqrt{W_i}}{\sqrt{k_3 k_2^2 (RH)^2 + k_4 k_1 k_2 (RH) (Cl_2) + k_5 k_1^2 (Cl_2)}}. \quad (4)$$

Для нахождения выражения скорости нестационарной реакции необходимо решить уравнения (1) — (3). Получить аналитическое выражение трудно из-за нелинейности уравнений (1) и (2). Однако для некоторых соотношений начальных концентраций исходных реагентов задача упрощается. Изменяя соотношение реагентов, можно добиться того, что концентрация од-

ной из активных частиц, участвующей в продолжении цепи, будет намного меньше концентрации другой частицы и скорость изменения ее концентрации от времени будет близка к нулю. При «большой» концентрации хлора и «малой» концентрации углеводорода реакция (I) будет протекать намного быстрее реакции (II) и концентрацию радикалов (\dot{R}) можно считать квазистационарной. Учитывая, что в этом случае обрыв цепи будет происходить по реакции (V) и приравняв (1) нулю получим

$$d(\dot{C}l)/dt = W_i - k_5(\dot{C}l)^2. \quad (5)$$

Для того чтобы такой случай имел место, необходимо, чтобы

$$k_4 k_1 k_2 (Cl_2) (RH) + k_3 k_2^2 (RH)^2 \leq 0,1 k_5 k_1^2 (Cl_2)^2. \quad (6)$$

Достигаемая при этом в стационарном режиме скорость реакции будет

$$\frac{d(RCl)}{dt} = \frac{k_2}{\sqrt{k_5}} \sqrt{W_i} (RH). \quad (7)$$

При «большой» концентрации углеводорода и «малой» концентрации хлора скорость реакции (II) будет намного больше скорости реакции (I) и концентрацию атомов хлора можно считать квазистационарной. Обрыв цепи в этом случае будет протекать по реакции (III), следовательно

$$d(\dot{R})/dt = W_i - k_3(\dot{R})^2. \quad (8)$$

Для этого необходимо, чтобы

$$k_4 k_1 k_2 (Cl_2) (RH) + k_5 k_1^2 (Cl_2)^2 \leq 0,1 k_3 k_2^2 (RH)^2. \quad (9)$$

Стационарная скорость реакции будет

$$W_c = \frac{d(RCl)}{dt} = \frac{k_1}{\sqrt{k_3}} \sqrt{W_i} (Cl_2). \quad (10)$$

Для выяснения основных закономерностей протекания реакции при импульсном иницировании рассмотрим последний случай. Припускаем, что импульсы тока ускорителя являются прямоугольными. Во время «прохождения» импульса тока превращение будет описываться уравнениями (8) и (3), а после импульса этими же уравнениями при $W_i = 0$. Если импульсы тока сольются, тогда будет постоянное во времени иницирование реакции, при этом через незначительный промежуток времени после включения ускорителя будет достигнута стационарная концентрация радикалов

$$(\dot{R})_c = \sqrt{W_i/k_3}. \quad (11)$$

Обозначим длительность импульса тока через τ_1 (световой период), а промежуток времени между импульсами τ_2 (темновой период). Рассмотрим случай, когда время между импульсами таково, что образовавшиеся активные частицы во время импульса успевают почти полностью прореагировать в темновом периоде. Решая уравнение (8) при граничных условиях $(\dot{R}) = 0$, при $t = 0$ получим

$$(\dot{R}) = (\dot{R})_c \operatorname{th} \frac{t}{\tau_0}, \quad (12)$$

где $\tau_0 = 1/\sqrt{k_3 W_i}$ — среднее время жизни радикалов. В конце импульса тока $t = \tau_1$ концентрация радикалов будет $(\dot{R})_1 = (\dot{R})_c \operatorname{th} \frac{\tau_1}{\tau_0}$.

Скорость реакции

$$\frac{d(RCl)}{dt} = W_c \operatorname{th} \frac{t}{\tau_0}, \quad (13)$$

а концентрация конечного продукта реакции в конце импульса тока

$$\Delta(\text{RCl})_1 = W_c \int_0^{\tau_1} \frac{t}{\tau_0} dt = \frac{k_1}{k_3} (\text{Cl}_2) \ln \text{ch} \frac{\tau_1}{\tau_0}. \quad (14)$$

Изменение концентрации радикалов после «прохождения» импульса тока в темновом периоде найдем, решая уравнение (8) при $W_i=0$ и граничных условиях $t=\tau_1$, $(\dot{\text{R}}) = (\dot{\text{R}})_1$,

$$(\dot{\text{R}}) = \frac{(\text{R})_1}{k_3(\text{R})_1(t-\tau_1)+1}. \quad (15)$$

Скорость реакции будет

$$\frac{d(\text{RCl})}{dt} = k_1(\text{Cl}_2) \frac{(\text{R})_1}{k_3(\text{R})_1(t-\tau_1)+1}, \quad (16)$$

а увеличение концентрации конечного продукта реакции за темновой период

$$\Delta(\text{RCl})_2 = k_1(\text{Cl}_2) (\dot{\text{R}})_1 \int_{\tau_1}^{\tau_2+\tau_1} \frac{dt}{k_3(\text{R})_1(t-\tau_1)+1} = \frac{k_1}{k_3} (\text{Cl}_2) \ln \left[\frac{\tau_2}{\tau_0} \text{th} \frac{\tau_1}{\tau_0} + 1 \right]. \quad (17)$$

Скорость реакции за цикл $\Delta\tau = \tau_1 + \tau_2$

$$W = \frac{\Delta(\text{RCl})_1 + \Delta(\text{RCl})_2}{\Delta\tau} = \frac{k_1}{k_3} \frac{(\text{Cl}_2)}{\Delta\tau} \ln \left[\frac{\tau_2}{\tau_0} \text{sh} \frac{\tau_1}{\tau_0} + \text{ch} \frac{\tau_1}{\tau_0} \right]. \quad (18)$$

Из выражения (15) следует, что концентрация радикалов $(\dot{\text{R}})$ в темновом периоде падает до нуля за бесконечно большой промежуток времени, т. е. время периода неопределенно. Чтобы определить τ_2 достаточно задать величину остаточной концентрации радикалов $(\dot{\text{R}})$, которой мы можем пренебречь при вычислении скорости реакции. Выберем время темнового периода таким, чтобы количество образовавшихся в конце светового периода радикалов снизилось на 90%, т. е. чтобы $(\dot{\text{R}}) = 0,1 (\dot{\text{R}})_1$, тогда

$$\tau_2 = 9\tau_0 / \text{th} \frac{\tau_1}{\tau_0} \approx 9 \frac{\tau_0^2}{\tau_1}, \quad (19)$$

поскольку $\tau_1/\tau_0 \ll 1$, то частота импульсов, с которой должен работать ускоритель,

$$v = \frac{1}{\tau_1 + \tau_2} \approx \frac{1}{\tau_2}. \quad (20)$$

При энергии электронов, попадающих в реакционный сосуд после прохождения окошек ускорителя и сосуда, 1 Мэв, силе тока 0,1а, поперечном сечении пучка электронов 1 см² и пробеге электронов в газе при атмосферном давлении около 3 м, средняя мощность дозы в импульсе будет около 10²¹ эв/см³·сек при $\tau_1 = 10^{-6}$ сек. Если импульс прямоугольный, то скорость зарождения начальных центров реакции в импульсе $W_i = IG_0 \cdot 10^{-2} = 3 \cdot 10^{19}$ част/см³·сек ($G_0 \approx 3$). Выберем для рассматриваемого процесса следующие условия: температура реакции 100° С, парциальное давление хлора в реагирующей смеси 70, а метана 690 мм рт. ст. Константа скорости рекомбинации метильных радикалов из (2) $k_3 = 5,26 \cdot 10^{-11}$ см³/молек·сек, константа скорости реакции метильного радикала с молекулой хлора $k_1 = 1,32 \cdot 10^{-11} \exp(-2300/RT)$ (при 100°, $k_1 = 6,05 \cdot 10^{-13}$), $\tau_1 = 10^{-6}$ сек. При этом $\tau_0 = 2,5 \cdot 10^{-5}$ сек., а $\tau_1/\tau_0 = 4 \cdot 10^{-2}$, отсюда

$$(\dot{\text{R}})_1 = (\dot{\text{R}})_c \text{th} \frac{\tau_1}{\tau_0} \approx (\dot{\text{R}})_c \frac{\tau_1}{\tau_0} = W_i \tau_1 = 3 \cdot 10^{13}. \quad (24)$$

Скорость образования конечного продукта реакции в импульсе будет

$$d(\text{RCl})/dt = k_1(\text{Cl}_2) W_i t, \quad (22)$$

а приращение концентрации конечного продукта реакции в течение импульса

$$\Delta(\text{RCl})_1 = \int_0^{\tau_1} k_1(\text{Cl}_2) W_i t dt = \frac{k_1(\text{Cl}_2) W_i \tau_1^2}{2} = 1,7 \cdot 10^{13}. \quad (23)$$

Определим τ_2 так, чтобы в конце темнового периода количество радикалов (R) составляло некоторую долю β ($0 < \beta < 1$) от $(\dot{\text{R}})_1$, тогда

$$\tau_2 = \frac{1-\beta}{\beta} \frac{1}{k_3(\text{R})_1} \approx \frac{1}{\beta k_3 W_i \tau_1}, \quad \text{а} \quad \Delta(\text{RCl})_2 = \frac{k_1}{k_3} (\text{Cl}_2) \ln \frac{1}{\beta}. \quad (24)$$

При $\beta = 0,1$ $\tau_2 = 6,3 \cdot 10^{-3}$ сек., а $(\dot{\text{RCl}})_2 = 5 \cdot 10^{16}$ молек/см³. Таким образом, основное превращение вещества протекает в темновом периоде. Скорость реакции за темновой период $\Delta(\text{RCl})_2/\tau_2 = 7,9 \cdot 10^{18}$ молек/см³·сек. Поглощенная за импульс энергия равна 10^{15} эв/см², а количество образовавшихся молекул за световой и темновой периоды $5 \cdot 10^{16}$ молек/см³, следовательно эффективный радиационно-химический выход будет $G_{\text{эф}} = 5 \cdot 10^3$. При стационарном иницировании цепной реакции при постоянной мощности дозы 10^{21} эв/см²·сек была бы достигнута скорость реакции $8,6 \cdot 10^{20}$ молек/см³·сек, а радиационно-химический выход $G \approx 86$. Таким образом, при импульсном иницировании цепной реакции радиационно-химические выходы намного больше, чем при стационарном режиме иницирования. Учитывая, что при импульсном иницировании $\tau_1/\tau_0 < 0,1$ окончательно приращение концентрации конечного продукта реакции за цикл $(\tau_1 + \tau_2) \approx \tau_2$

$$\Delta(\text{RCl}) = \frac{k_1}{k_3} (\text{Cl}_2) \ln \left[\frac{\tau_2 \tau_1}{\tau_0^2} + 1 \right], \quad (25)$$

скорость химической реакции

$$W = \frac{k_1}{k_3} \frac{(\text{Cl}_2)}{\tau_2} \ln \left[\frac{\tau_2 \tau_1}{\tau_0^2} + 1 \right], \quad (26)$$

а частота импульсов, с которой должен работать ускоритель

$$\nu = 1/\tau_2 = \beta k_3 W_i \tau_1. \quad (27)$$

Филлал Физико-химического института
им. Л. Я. Карпова
Обнинск Калужской обл.

Поступило
16 XII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Р. В. Джагацянцян, Н. Г. Кольков и др., Хим. пром., № 10, 42 (1973). ² В. Н. Кондратьев, Константы скорости газофазных реакций, «Наука», 1970.