

РАСЧЕТ КИНЕТИКИ ПАРОФАЗНОГО РАДИОЛИЗА БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ ГЕПТАН-ВОДА

Р.С.РЗАЕВ, К.М.АХМЕДЛИ, И.И.МУСТАФАЕВ

*Институт Радиационных Проблем НАН Азербайджана
AZ 1143, г.Баку, ул.Ф.Агаева, 9*

На основании экспериментального исследования кинетики образования углеводородов при радиационно-термическом разложении примесей гептана в водной среде предложена кинетическая схема протекающих процессов. По кинетической схеме проведены компьютерные расчеты кинетики образования продуктов и разложения исходного гептана с использованием метода Гира. Результаты расчетов с преимущественным использованием литературных значений констант скоростей реакций удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными.

ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЕ МЕТОДЫ И ПРОГРАММЫ

В настоящей работе численное моделирование кинетики процессов проводилось при помощи программы детерминистического моделирования кинетики гомогенных химических и биохимических систем GEPASI (ver.3.30) для операционной системы MS Windows. Описание этой программы приведено в [3,4]. Интерфейс программы GEPASI существенно упрощает задачу построения модели, помогая пользователю программным образом перевести описание химической системы с языка химических реакций на язык математики (матриц и дифференциальных уравнений). Программа предлагает на выбор 2 метода численного интегрирования: метод Адамса [5,6], относящийся к классу прямых или явных методов, и метод обратного дифференцирования Гира (Gear) [5-7], относящийся к классу неявных методов. Выбор того или другого метода основывается на соображениях степени жесткости интегрируемой системы дифференциальных уравнений. Мы в настоящей работе использовали преимущественно метод Гира, так как он позволяет интегрировать как жесткие, так и нежесткие системы.

Использованные единицы измерений: время – секунда, объем – см³, концентрация – число молекул/см³; при моделировании использовались следующие параметры: фактор численного дифференцирования (Derivation factor) - $\pm 0.1\%$, стационарное разрешение (S. S. resolution) – 10^{-9} , число ньютоновских итераций (Newton iterations) – 50, порядок метода Гира (BDF order) – 5, порядок метода Адамса (Adams order) – 12, абсолютная точность (Absolute tolerance) – $1000 \text{ молекул/см}^3$, относительная точность (Relative tolerance) - 10^{-8} .

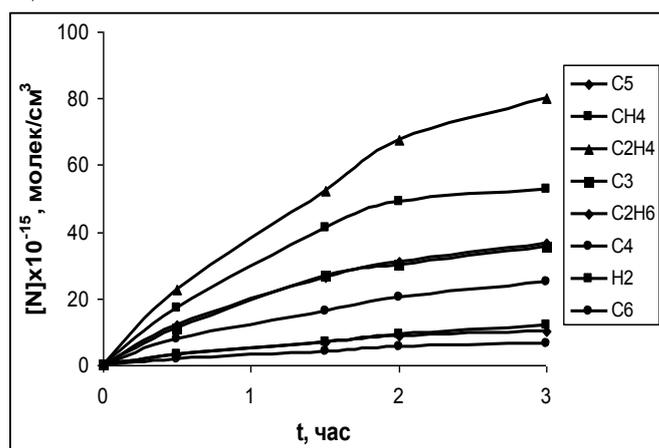
В программу GEPASI дополнительно введены формулы для расчета констант скоростей при различных температурах по уравнению Аррениуса $k=A \cdot \exp(-E/RT)$.

В расчетах использованы следующие константы: универсальная газовая постоянная $R=1,987 \text{ кал/(К} \cdot \text{моль)}$, нормальное атмосферное давление $101\,325 \text{ Па}$, мощность дозы излучения $\rho=3,6 \text{ кГр/ч}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ

Закономерности образования водорода и углеводородов C₁-C₆, а также разложения гептана при радиационно-термическом превращении смесей гептана с водой изучены в статических условиях под действием гамма-излучения. Параметры изменялись в следующих пределах: начальное соотношение компонентов - $[C_7H_{16}]/[H_2O]=0.02$, мощность поглощенной дозы гамма-излучения – 3.6 кГр/ч ,

поглощенная доза – до 10.8кГр, температура – 400⁰С. Водород и монооксид углерода определялись на хроматографе «Газохром-3101», а углеводороды - на «Цвет-102М».



На Рис.1 показаны основные кинетические экспериментальные результаты, компьютерное моделирование которых предпринято в настоящей работе, а также условия, при которых они были получены.

Рис.1.

Кинетика образования газов при радиационно-термическом разложении гептана в водной среде. Условия реакции УР-1: [C₇H₁₆]/[H₂O]=0.02, T=400⁰С, p=3.6кГр/ч.

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Численные эксперименты были направлены на то, чтобы путем включения в модель тех или иных реакций и подбора констант скоростей получить по возможности близкое согласие расчетных кривых с экспериментальными.

Из Рис.1 видно, что экспериментальные выходы продуктов реакции располагаются в следующем порядке по их убыванию: C₂H₄>CH₄>C₂H₆>C₃>C₄>H₂=C₅>C₆.

В процессе моделирования стало ясно, что достижение экспериментально выявленных соотношений (взаимной упорядоченности) между выходами различных газов весьма существенно для выяснения механизма процесса.

Окончательная версия схемы реакций и констант скоростей приведена в Таблице 1

Таблица 1

Окончательная схема реакций (константы скоростей *k* приведены только для тех реакций, энергии активации которых неизвестны либо близки к нулю, *E* – энергии активации, *A* – предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса $k=A \cdot \exp(-E/RT)$)

№	Реакции	<i>k</i> , (см ³ с ⁻¹)	lg <i>A</i>	<i>E</i> , (кал/моль)	Примечания
1	H ₂ O → H + OH	1.3·10 ⁻⁸			Радиолиз
2	C ₇ H ₁₆ → H + C ₇ H ₁₅	9.6·10 ⁻⁸			Радиолиз
3	H + C ₇ H ₁₆ → H ₂ + C ₇ H ₁₅		-13,38	8397	
4	OH + C ₇ H ₁₆ → H ₂ O + C ₇ H ₁₅		-13 ^{*)}	5888	
5	C ₇ H ₁₅ → H + C ₇ H ₁₄		13.2 ^{*)}	35000	
6	C ₇ H ₁₅ → CH ₃ + C ₆ H ₁₂		10.9 ^{*)}	25000	
7	C ₇ H ₁₅ → C ₂ H ₅ + C ₅ H ₁₀		9.7 ^{*)}	22000	
8	C ₇ H ₁₅ → C ₃ H ₇ + C ₄ H ₈		8.4 ^{*)}	20000	
9	C ₇ H ₁₅ → C ₄ H ₉ + C ₃ H ₆		8.3 ^{*)}	18000	
10	C ₇ H ₁₅ → C ₅ H ₁₁ + C ₂ H ₄		8.45 ^{*)}	17000	
11	CH ₃ + C ₇ H ₁₆ → CH ₄ + C ₇ H ₁₅		-14.5 ^{*)}	9449,8	
12	C ₂ H ₅ + C ₇ H ₁₆ → C ₂ H ₆ + C ₇ H ₁₅		-14.5 ^{*)}	10406,7	
13	C ₃ H ₇ + C ₇ H ₁₆ → C ₃ H ₈ + C ₇ H ₁₅		-14.5 ^{*)}	10576	
14	C ₄ H ₉ + C ₇ H ₁₆ → C ₄ H ₁₀ + C ₇ H ₁₅		-14.5 ^{*)}	10709	
15	C ₅ H ₁₁ + C ₇ H ₁₆ → C ₅ H ₁₂ + C ₇ H ₁₅		-14.5 ^{*)}	10576	
16	C ₆ H ₁₃ + C ₇ H ₁₆ → C ₆ H ₁₄ + C ₇ H ₁₅		-14.5 ^{*)}	10576	
17	C ₇ H ₁₅ + C ₇ H ₁₅ → C ₁₄ H ₃₀	10 ⁻¹¹			

№	Реакции	k , ($\text{см}^3 \text{с}^{-1}$)	$\lg A$	E , (кал/моль)	Примечания
18	$\text{C}_7\text{H}_{15} + \text{C}_7\text{H}_{15} \rightarrow \text{C}_7\text{H}_{16} + \text{C}_7\text{H}_{14}$	$5 \cdot 10^{-12}$			
19	$\text{C}_7\text{H}_{16} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{C}_6\text{H}_{13}$	$9.6 \cdot 10^{-9}$			Радиолиз
20	$\text{C}_7\text{H}_{15} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_8\text{H}_{18}$	10^{-12*}			
21	$\text{C}_7\text{H}_{15} + \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_9\text{H}_{20}$	10^{-12*}			
22	$\text{C}_7\text{H}_{15} + \text{C}_3\text{H}_7 \rightarrow \text{C}_{10}\text{H}_{22}$	10^{-12*}			
23	$\text{C}_7\text{H}_{15} + \text{C}_4\text{H}_9 \rightarrow \text{C}_{11}\text{H}_{24}$	10^{-12*}			
24	$\text{C}_7\text{H}_{15} + \text{C}_5\text{H}_{11} \rightarrow \text{C}_{12}\text{H}_{26}$	10^{-12*}			
25	$\text{C}_7\text{H}_{15} + \text{C}_6\text{H}_{13} \rightarrow \text{C}_{13}\text{H}_{28}$	10^{-12*}			

Примечание: значками $*$) помечены значения, полученные в процессе численной подгонки; остальные константы взяты из литературных данных [8-12].

Результаты численного моделирования кинетики, по приведенной в Таблице 1 схеме, представлены на Рис.2 и Рис.3.

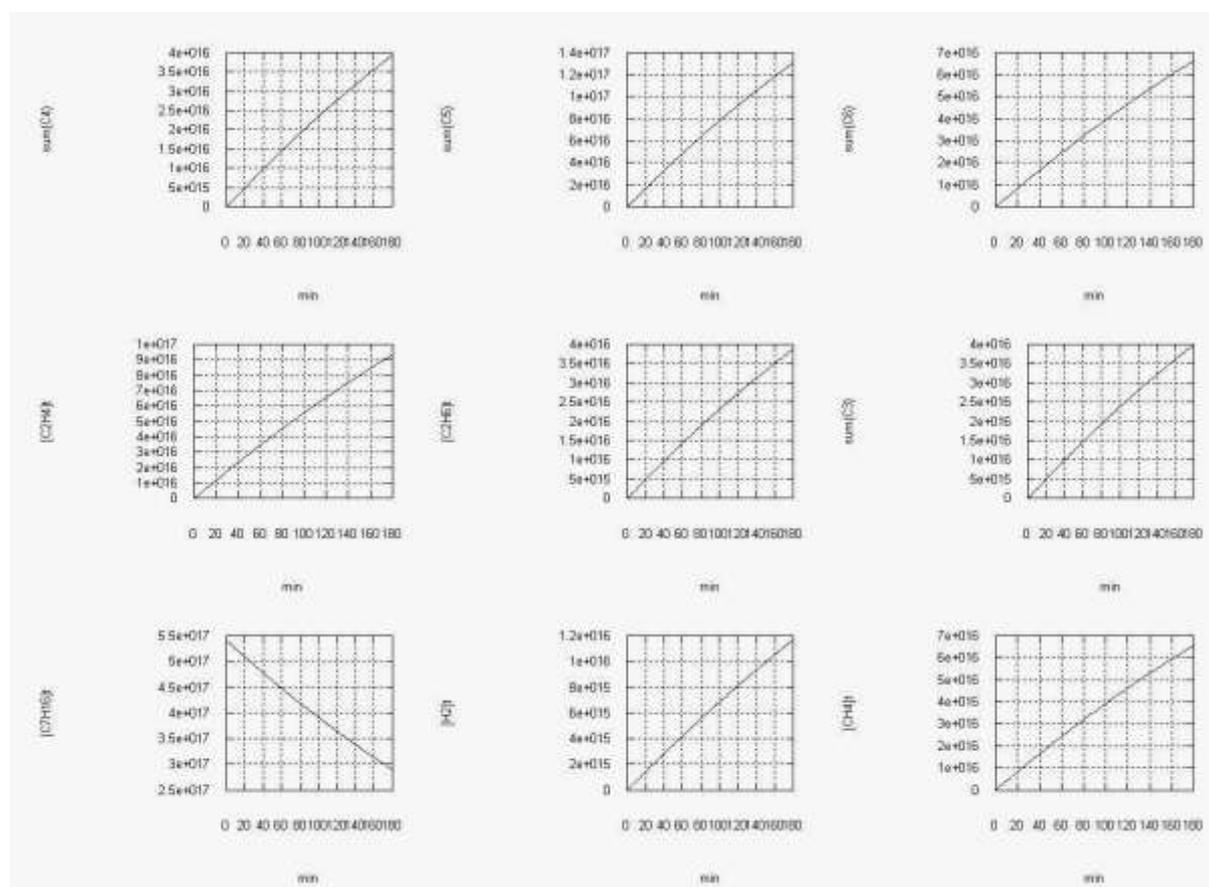


Рис.2.

Расчетная кинетика. Условия реакции УР-1.

Из Таблицы 2 видно, что удалось добиться согласия 2-часового выхода по C_1 - C_3 , и H_2 . Стало ясно, что в рамках рассматриваемой схемы одновременного согласия также и по константам скоростей C_4 - C_6 получить невозможно. Вероятно расширение схемы процесса за счет включения в рассмотрение реакций разложения более длинных алкильных радикалов с образованием более коротких алкила и алкена позволило бы улучшить согласие в этом отношении, но это вопрос дальнейших исследований.

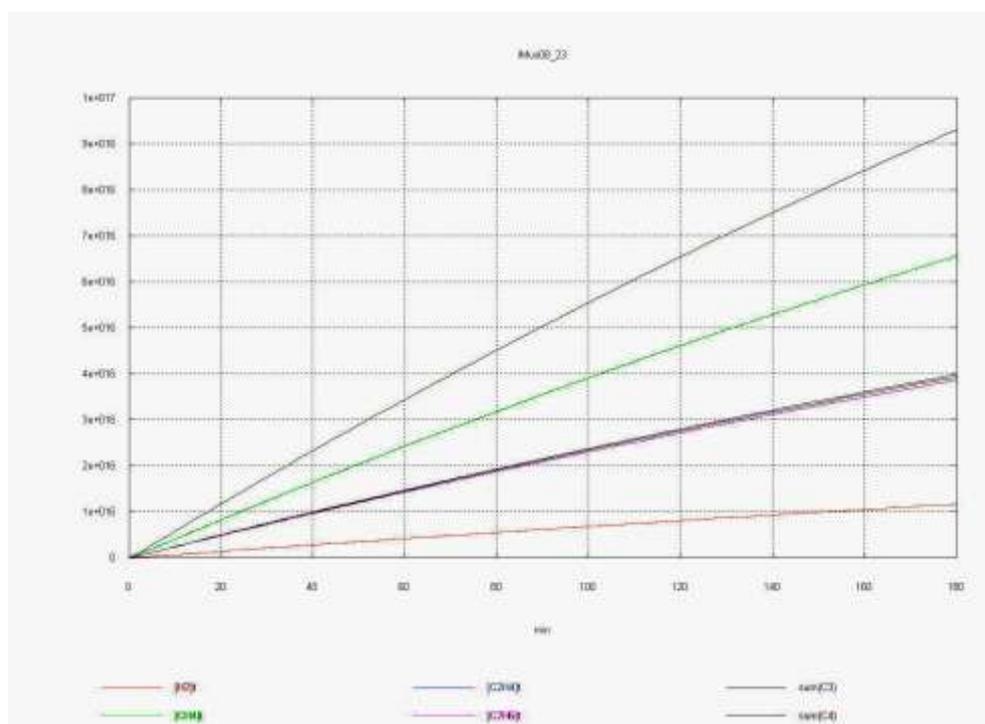


Рис.3.

Расчетная кинетика образования продуктов.

В Таблице 2 проводится сопоставление выходов продуктов реакции через 2 часа после начала реакции.

Таблица 2.

Сравнение экспериментальных и расчетных выходов продуктов реакции.

Молекула	Эксперимент (Рис.1)	Расчет (Рис.2, Рис.3)
	<i>10¹⁵ молекул через 2 часа</i>	
H ₂	8	8
CH ₄	48	46
C ₂ H ₄	67	65
C ₂ H ₆	30	27
ΣC ₃	30	28
ΣC ₄	20	28
ΣC ₅	8	92
ΣC ₆	5	47

Также не удалось добиться наблюдаемой в эксперименте выпуклости вверх кинетических кривых. Нужный изгиб кривых получается только при вариантах, увеличивающих выходы C₁-C₃ значительно выше экспериментальных, что неприемлемо. Очевидно, сама выпуклость экспериментальных кривых является следствием расходования исходного вещества гептана. Но простой подсчет показывает, что при тех выходах молекул C₁-C₃, которые наблюдаются (~1.8·10¹⁷ за 2 ч.), действительно, никак не может произойти существенный расход гептана (~5·10¹⁷ за то же время), если нет никаких неучтенных каналов расхода гептана, не приводящих к образованию C₁-C₆. Возможно это взаимодействие гептана, гептила

или др. радикалов с водой или гидроксидом с образованием спиртов и др., и это также вопрос дальнейших исследований.

ВЫВОДЫ

Путем компьютерного моделирования исследована кинетика радиационно-термических превращений микропримесей гептана в водной среде. Предложен механизм процесса и подобраны оптимальные значения констант скоростей элементарных реакций. Полученные в окончательной модели расчетные кинетические данные удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными. Намечены перспективы дальнейшего исследования изучаемого процесса.

1. I.Mustafaev, R.Rzayev, N.Guliyeva, *Wastewater Reuse-Risk Assessment, Decision-Making and Environmental Security*, Springer, (2007) 315.
2. I.Mustafaev, R.Rzayev, N.Guliyeva, *The Fourth Eurasian Conference «Nuclear Science and its Application»*, 31 October - 03 November, Baku, Azerbaijan, (2006) 162.
3. P.Mendes, *Trends Biochem. Sci.*, **22** (1997) 361.
4. P.Mendes, *Comput. Applic. Biosci.*, **9** (1993) 563.
5. Alan C.Hindmarsh, *Scientific Computing, North-Holland, Amsterdam*, (1983) 55.
6. Linda R. Petzold, *SIAM J. Sci. Stat. Comput.*, **4** (1983) 36.
7. C.W.Gear, *Communs. Ass. Comput. Math.*, **14** (1971) 185.
8. В.И.Веденеев, А.А.Кибкало, *Константы скорости газофазных мономолекулярных реакций*, Изд-во «Наука», (1972) 164.
9. Ю.М.Жоров, *Кинетика промышленных органических реакций. Справочник. М. Химия*, (1989) 384.
10. В.Н.Кондратьев, *Константы скорости газофазных реакций. Справочник. М. Наука*, (1970) 351.
11. В.Н.Кондратьев, *Определение констант скорости газофазных реакций. М. Наука*, (1971) 95.
12. В.А.Пальм, *Таблица констант скорости реакций. М.*, (1979).

HEPTAN-SU BİNAR QARIŞIĞININ BUXAR FAZASINDA RADIOLİZİN KİNETİKASININ HESABLANMASI

R.S.RZAYEV, Q.M.ƏHMƏDLİ, İ.İ.MUSTAFAYEV

Su mühitində heptanın mikroqarışıqlarının radiasiya-termiki parçalanmasında karbohidrogenlərin yaranmasının kinetikasi təcrübi tədqiq olunmuşdur. Təcrübi nəticələrin təhlili əsasında baş verən proseslərin kinetik modeli təklif olunmuşdur. Kinetik modelə görə reaksiyaların əsasən ədəbiyyatda olan sürət sabitlərinin qiymətlərini istifadə edərək Gir metodunu tətbiq etməklə hesablamalar aparılmışdır. Göstərilmişdir ki, kinetik hesablamaların və təcrübi tədqiqatların nəticələri kafi dərəcədə uyğundur.

CALCULATION OF KINETICS OF GASEOUS RADIOLYSIS OF BINARY MIXTURES HEPTANE-WATER

R.S.RZAYEV, G.M.AHMEDLI, I.I.MUSTAFAYEV

The kinetic scheme of hydrocarbons formation at the radiation-thermal decomposition of heptane admixtures in the water medium has been offered on the basis of experimental researches. Under the kinetic scheme the computer calculations of kinetics of products formation and decomposition of heptanes by application of Gear method have carried out. Results of calculations with primary use of literary values of reactions rate constants satisfactory corresponding with experimental data.

Редактор: А.Гарибов