

УДК 544.421.081.7

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАЧАЛЬНЫХ ПРИБЛИЖЕНИЙ КИНЕТИЧЕСКИХ
ПАРАМЕТРОВ ИНИЦИИРОВАННОГО
АЗОДИИЗОБУТИРОНИТРИЛОМ
И ТРЕТ-БУТИЛГИДРОПЕРОКСИДОМ ОКИСЛЕНИЯ
2-БУТАНОЛА**

Печерина К.Д., студентка гр. ХОб-161, II курс

Научные руководители:

Пучков С.В., к.х.н., доцент, Непомнящих Ю.В., к.х.н., доцент

Кузбасский государственный технический университет

имени Т.Ф. Горбачева

г. Кемерово

Среди методов изучения кинетики процессов окисления органических соединений кислородом важное значение имеет метод смешанного инициирования (метод Говарда-Ингольда) [1-3].

В пределах этого метода используется достаточно сложное кинетическое уравнение скорости газопоглощения (w_{O_2}), учитывающее поправки на нецепное выделение и поглощение газов [2-5]. Так при применении инициирующей системы азодизобутиронитрил (АИБН) – *трет*-бутилгидропероксид (ТБГП) такое уравнение имеет вид [4,5]:

$$w_{O_2} = w_v - 0.5w_{i,AIBN}(k'/k_t - 1 + 1/e) - 0.5(w_{i,TBGP})(1 + k'/k_t), \quad (1)$$

где w_v – скорость радикально цепного окисления, $w_{i,AIBN}$, $w_{i,TBGP}$ – скорости инициирования за счет АИБН и ТБГП соответственно, k'/k_t – соотношение констант скоростей реакций рекомбинации *трет*-бутилпероксильных радикалов без обрыва (k') и с обрывом (k_t) цепей, e – коэффициент выхода радикалов из клетки растворителя.

Скорость радикально цепного окисления описывается уравнением [1-5]:

$$w_v = k_p(2k_t)^{-0.5} [RH] (w_{i,AIBN} + w_{i,TBGP})^{0.5}, \quad (2)$$

где $k_p(2k_t)^{-0.5}$ – параметр окисляемости, [RH] – концентрация субстрата.

При использовании в обработке экспериментальных данных метода наименьших квадратов с оптимизацией целевой функции методом сопряженных градиентов Флетчера-Ривза, применяемого в работах [5,6] для определения кинетических параметров ($k_p(2k_t)^{-0.5}$, $w_{i,TBGP}$, k'/k_t , e) уравнения (1) начальные приближения искомых параметров принимали, ориентируясь на известные для других объектов и (или) условий эксперимента значения [4-12]. Расчет с таким набором начальных значений параметров требует значительных затрат машинного времени, к тому же не при каждом наборе начальных приближений параметров можно найти решение.

В настоящей работе был разработан подход позволяющий определить начальные приближения неизвестных параметров уравнения (1):

- Показано, что функция, $w_{O_2} = f(w_{i, \text{АИБН}})$ описываемая уравнением (1) может иметь восходящий, нисходящий или экстремальный характер в зависимости от условий проведения эксперимента.
- Первая производная функции $w_{O_2} = f(w_{i, \text{АИБН}})$ в общем виде:

$$\frac{dw_{O_2}}{dw_{i, \text{АИБН}}} = \frac{0.5k_p(2k_t)^{-0.5}[\text{RH}]}{(w_{i, \text{АИБН}} + w_{i, \text{ТБГП}})^{0.5}} - 0.5(k'/k_t - 1 + 1/e) = \tan \alpha, \quad (3)$$

где $\tan \alpha$ – численное значение производной функции $w_{O_2} = f(w_{i, \text{АИБН}})$ определенной в произвольной точке с координатами $(w_{O_2, j}, w_{i, \text{АИБН}, j})$.

В случае экстремального характера зависимости $w_{O_2} = f(w_{i, \text{АИБН}})$, производная в точке максимума обращается в ноль ($\tan \alpha = 0$) и уравнение (3) принимает вид:

$$\frac{dw_{O_2}}{dw_{i, \text{АИБН}}} = \frac{0.5k_p(2k_t)^{-0.5}[\text{RH}]}{(w_{i, \text{АИБН}} + w_{i, \text{ТБГП}})^{0.5}} - 0.5(k'/k_t - 1 + 1/e) = 0, \quad (4)$$

(здесь величина $w_{i, \text{АИБН}}$ равна $w_{i, \text{АИБН}, \text{max}}$ и соответствует максимальному значению $w_{O_2} = w_{O_2, \text{max}}$)

Решая уравнение (3) относительно $w_{i, \text{ТБГП}}$ получаем:

$$w_{i, \text{ТБГП}} = \frac{0.25[\text{RH}]^2(k_p(2k_t)^{-0.5})^2}{(0.5(k'/k_t - 1 + 1/e) + \tan \alpha)^2} - w_{i, \text{АИБН}}, \quad (5)$$

а решением уравнения (4) относительно $w_{i, \text{ТБГП}}$ будет:

$$w_{i, \text{ТБГП}} = \frac{0.25[\text{RH}]^2(k_p(2k_t)^{-0.5})^2}{(0.5(k'/k_t - 1 + 1/e))^2} - w_{i, \text{АИБН}}. \quad (6)$$

3. Составлена система уравнений:

$$w_{O_2,1} = k_p(2k_t)^{-0.5}[\text{RH}]_1(w_{i, \text{АИБН}1} + w_{i, \text{ТБГП},1})^{0.5} - w_{i, \text{АИБН}1}c - w_{i, \text{ТБГП},1}b, \quad (7)$$

$$w_{O_2,2} = k_p(2k_t)^{-0.5}[\text{RH}]_2(w_{i, \text{АИБН}2} + w_{i, \text{ТБГП},2})^{0.5} - w_{i, \text{АИБН}2}c - w_{i, \text{ТБГП},2}b, \quad (8)$$

где $w_{O_2,1}$, $w_{O_2,2}$ – значения скоростей газопоглощения и соответствующие им скорости инициирования за счет АИБН $w_{i, \text{АИБН}1}$, $w_{i, \text{АИБН}2}$ при $[\text{RH}]_1$ и $[\text{RH}]_2$

соответственно, $w_{i,TBGP,1}$ и $w_{i,TBGP,2}$ – скорости инициирования за счет ТБГП при $[RH]_1$ и $[RH]_2$, $c = 0.5(k'/k_t - 1 + 1/e)$, $b = 0.5(1 + k'/k_t)$.

В случае восходящей кривой $w_{O_2,1,2}, w_{i,ANBH1,2}$ соответствуют координатам точки определения производной, а в случае экстремальной кривой координатам максимума.

Для $[RH]_{1,2}$:

$$w_{i,TBGP,2} = \frac{0.25[RH]_{1,2}^2 (k_p(2k_t)^{-0.5})^2}{(0.5(k'/k_t - 1 + 1/e) + \operatorname{tg} \alpha_{1,2})^2} - w_{i,ANBH1,2} , \quad (9)$$

$$w_{i,TBGP1,2} = \frac{0.25[RH]_{1,2}^2 (k_p(2k_t)^{-0.5})^2}{(0.5(k'/k_t - 1 + 1/e))^2} - w_{i,ANBH1,2} . \quad (10)$$

4. Решением системы уравнений (7,8) с использованием выражений (9) и(или) (10) будут: $k'/k_t = f(e)$, $k_p(2k_t)^{-0.5} = f(e)$ и $w_{i,TBGP} = f(e)$.
5. При варьировании e от 0.1 до 1.0 с шагом 0.1 получаем наборы значений параметров k'/k_t , $k_p(2k_t)^{-0.5}$ и $w_{i,TBGP}$. Выбираем значение e и соответствующие значения параметров при минимуме суммы квадратов отклонений значений w_{O_2} , рассчитанных по уравнению (1), и экспериментальных данных.
6. Полученный набор параметров k'/k_t , $k_p(2k_t)^{-0.5}$, $w_{i,TBGP}$ и e использовали как начальное приближение для уточнения их значений с помощью программы, реализующей метод наименьших квадратов с оптимизацией целевой функции методом сопряженных градиентов Флетчера-Ривза.

Список литературы:

1. Денисов, Е.Т. Механизм жидкофазного окисления кислородсодержащих соединений / Е.Т. Денисов, Н.И. Мицкевич, В.Е. Агабеков. Минск: Наука и техника, 1975. – 334 с.
2. Денисов, Е.Т. Окисление и стабилизация реактивных топлив / Е.Т. Денисов, Г.И. Ковалев. М.: Химия, 1983. – 272 с.
3. Кучер, Р.В. Соокисление органических веществ в жидкой фазе / Р.В. Кучер, И.А. Опейда. Киев: Наук. думка, 1989. – 208 с.
4. Пучков, С.В. Реакционная способность СН-связей циклогексилоксилного фрагмента циклогексилацетата по отношению к трет-бутилпероксирадикалу / С.В. Пучков, Е.И. Бунеева, А.Л. Перкель // Кинетика и катализ.- 2001.- Т.42, №6.- С.828-835.

5. Пучков, С.В. Реакционная способность СН-связей циклогексанола по отношению к трет-бутилпероксирадикалу / С.В. Пучков, Е.И. Бунеева, А.Л. Перкель // Кинетика и катализ.- 2002.- Т.43, №6.- С.813-820.
6. Пучков, С.В. Реакционная способность СН-связей циклогексанона и 1-*трет*-бутилпероксициклогексанола по отношению к *трет*-бутилпероксирадикалу / С.В. Пучков, Ю.В. Непомнящих, Е.С. Козлова, А.Л. Перкель // Кинетика и катализ.- 2013.- Т.54.- №2.- С.148-157.
7. Nangia, P.S. The Kinetics of the Interaction of Peroxy Radicals. I. The Tertiary Peroxy Radicals / P.S. Nangia, S.W. Benson // International Journal of Chemical Kinetics. – 1980. – V. 12. C. 29-42.
8. Allara, D. L. Low Temperature Gas- and Liquid-Phase Oxidations of Isobutane / D.L. Allara, T. Mill, D.G. Hendry // Adv. Chem. Ser. – 1968. – V. 76. – P. 40–57.
9. Howard, J.A. Absolute rate constants for hydrocarbon autoxidation. XV. The induced decomposition of some t-hydroperoxide / J.A. Howard, K.U. Ingold // Canadian Journal of Chemistry. – 1969. – V. 47. – P. 3787-3801.
10. Fukuzumi, S. Determination of the Cross Propagation Rate Constants In the Autoxidation of Hydrocarbons by the Electron Spin Resonance Technique / S. Fukuzumi, Y. Ono // The Journal of Physical Chemistry. – 1979. – V. 81, №. 20. – 1895-1900.
11. Thomas, J.R. The Self-Reactions of t-Butylperoxy Radicals / Journal of the American Chemical Society. – 1965. – V. 87, № 17. – P. 3935-3940.
12. Landolt-Bornstein Lahlwerte u. Funktionen aus Natur-wissenschaften u. Technik. Neue Serie. Gruppe II. B. 13. Berlin: Springer-Verlag, 1984. 431 s.