

УДК 539.196.6

КИНЕТИКА ПИРОЛИЗА $C_{10}H_7Br$

М. В. Загидуллин^{1,2}, Р. И. Кайзер³, М. Ахмед⁴, Д. П. Порфирьев¹,
Я. А. Медведков¹, А. М. Мебель^{1,5}, В. Н. Азязов^{1,2}

С использованием теории переходного состояния с переменными координатами реакции (VRC-TST) рассчитаны зависимости констант скоростей для прямой и обратной реакции $C_{10}H_7Br \leftrightarrow C_{10}H_7 + Br$ от температуры и давления. Полученные значения совместно с методами вычислительной гидродинамики (CFD) были использованы для модельного расчёта и оценки степени пиролиза 2-бромнафталина в высокотемпературном микрореакторе при температуре около 1500 К. Экспериментально наблюдаемая степень пиролиза (40%) воспроизводится в CFD-расчетах при условии увеличения константы скорости пиролиза $C_{10}H_7Br$ в два раза.

Ключевые слова: бромнафталин, пиролиз, микрореактор, основное кинетическое уравнение, расчеты *ab initio*, константа скорости.

Введение. Нафтил-радикалы играют важную роль в образовании крупных полиароматических углеводородов (ПАУ) на стадиях зарождения сажи [1, 2]. Пиролиз $C_{10}H_7Br$ может быть использован для наработки радикалов $C_{10}H_7$ в кинетических исследованиях в высокотемпературном микрореакторе [3–6]. Совместное использование ИК спектроскопии и фотоионизационной масс-спектрометрии (PIMS) позволяет определять состав продуктов пиролиза на выходе из трубки реактора. В данной работе представлены константы скорости реакции пиролиза $C_{10}H_7Br$, полученные *ab initio* квантово-химическими методами и с использованием теории переходного состояния с

¹ Самарский национальный исследовательский университет, 443086 Россия, Самара, Московское шоссе, 34; e-mail: zagidullin_marsel@rambler.ru.

² Самарский филиал ФИАН, 443011 Россия, Самара, ул. Ново-Садовая, 221.

³ University of Hawaii at Manoa, 2500 Campus Rd, Honolulu, Hawai'i, 96822, USA.

⁴ Lawrence Berkeley National Laboratory, 1 Cyclotron Rd, Berkeley, California, 94720, USA.

⁵ Florida International University, 11200 SW 8th St, Miami, Florida, 33199, USA.

переменными координатами реакции (VRC-TST). Также приводятся результаты CFD-моделирования газовой динамики и кинетики пиролиза $C_{10}H_7Br$ в экспериментальных условиях.

Расчеты константы скорости. Для расчета константы скорости в пределе высоких давлений для безбарьерных реакций атома брома с радикалами нафтил-2 ($C_{10}H_7$) была использована теория VRC-TST [7, 8]. В рамках этого подхода мы рассчитывали (E,J)-разрешенный (разрешенный по энергии и полному моменту импульса) реакционный поток для присоединения атома Br к атому углерода – радикальному центру $C_{10}H_7$. Полученные данные затем переводились в микроканонические температурные зависимости констант в пределе высоких давлений, которые, в свою очередь, использовались в решении основного кинетического уравнения для расчета зависимости констант скоростей от давления. Энергии различных структур были рассчитаны методом CASPT2(2,2)/cc-pVDZ, где активное (2,2) пространство включало один неспаренный электрон атома брома и один нафтил-радикала, а также две соответствующие орбитали. Затем были включены следующие *ad hoc* одномерные поправки, зависящие только от длины образующейся связи C–Br (R_{CBr}):

$$E_{rel}[\text{Method}] = E_{rel}[\text{CASPT2}(2, 2)/cc - pVDZ] + \Delta E[\text{geom}] + \Delta E[\text{Method}], \quad (1)$$

где E_{rel} – относительная энергия для рассматриваемой конфигурации Br/ $C_{10}H_7$ относительно энергии удаленных друг от друга на бесконечность компонентов Br + $C_{10}H_7$. $\Delta E[\text{geom}]$ – поправка для учёта искажения геометрии нафтил-радикала при приближении к нему атома брома, рассчитанная как разность энергий полностью оптимизированной структуры вдоль пути минимальной энергии реакции для приближающихся фрагментов, соответствующих конкретному значению R_{CBr} , и структуры с тем же значением R_{CBr} , но с фиксированной геометрией фрагмента $C_{10}H_7$ (такой же, как в изолированном радикале $C_{10}H_7$). Расчет $\Delta E[\text{geom}]$ выполнялся методом CASPT2(2,2)/cc-pVDZ. Оптимизация геометрии была не полной, поскольку все двугранные углы задавались равными 0° или 180° для обеспечения C_s -симметрии структуры. $\Delta E[\text{Method}]$ – поправка, обусловленная применением более высокого уровня теории и рассчитываемая как разность энергий, полученных с использованием разных базисов, для фрагментов с фиксированной геометрией вдоль пути минимальной энергии, соответствующих заданным значениям R_{CBr} :

$$\Delta E[\text{Method}] = E_{rel}[\text{Method}] - E_{rel}[\text{CASPT2}(2, 2)/cc - pVDZ]. \quad (2)$$

Данная поправка рассчитывалась методом CASPT2 с тем же (2,2) активным пространством и базовыми наборами функций cc-pVTZ ($E_{\text{cc-pVTZ}}$) и cc-pVQZ ($E_{\text{cc-pVQZ}}$). Полученные значения затем использовались для перехода к пределу полного базисного набора с использованием двухточечных выражений

$$E_{CBS} = E_{\text{cc-pVQZ}} + (E_{\text{cc-pVQZ}} - E_{\text{cc-pVTZ}}) \times 0.69377, \quad (3)$$

$$E_{CBS} = E_{\text{cc-pVTZ}} + (E_{\text{cc-pVTZ}} - E_{\text{cc-pVDZ}}) \times 0.46286. \quad (4)$$

Поправка вычислялась для конечного набора значений R_{CBr} из интервала от 1.6 до 8 Å, а затем использовалась интерполяция сплайнами для расчёта поправок при произвольных значениях R_{CBr} в заданном диапазоне. На этапе расчёта с использованием теории VRC-TST к энергии, полученной на более низком уровне, добавлялась суммарная поправка, рассчитанная для значения R_{CBr} текущей конфигурации. Использованная при решении основного кинетического уравнения энергия диссоциации связи C-Br 2-бромнафталина равнялась 81.7 Ккал/моль [9]. Рассчитанные зависимости от температуры и давления констант скорости прямых, k_f , и обратных, k_r , реакций для процесса



аппроксимировались модифицированными выражениями Аррениуса. Для давления в диапазоне $7.5 \leq P \leq 75$ Торр эти зависимости могут быть представлены следующим образом

$$k_f = k_{f1} + (k_{f2} - k_{f1})(\log 7.5 - \log P)/(\log 7.5 - \log 75), \quad (6)$$

$$k_r = 0.92836 \times 10^{17}/T^{7.8220*} \exp(-9687.1/T) + 58.130/T^{3.7889} \exp(-1896.5/T), \quad (7)$$

где $k_{f1} = 0.31163 \times 10^{24}/T^{2.4840} \exp(-42009/T) - 0.15229 \times 10^{99}/T^{22.363} \exp(-84077/T)$ и $k_{f2} = 0.21831 \times 10^{96}/T^{22.339} \exp(-73308/T) + 0.27782 \times 10^{45}/T^{8.8080} \exp(-46476/T)$ – зависимости константы скорости от температуры при $P = 7.5$ Торр и $P = 75$ Торр, соответственно.

Эксперимент. Пиролиз 2-бромнафталина исследовался при помощи высокотемпературного микрореактора (ВТМР, $T \approx 1500$ К), представляющего собой омически нагреваемую трубку из карбида кремния SiC с внутренним диаметром 1 мм, общей длиной 38 мм и длиной зоны нагрева 20 мм. Газ-носитель и продукты пиролиза после выхода из трубки поступали в откачиваемую камеру (давление $< 10^{-6}$ Торр). В условиях

сильного разрежения формировалась свободно расширяющаяся сверхзвуковая струя. Из центральной части струи скимером с диаметром отверстия 3 мм выделялся молекулярный пучок, который попадал во вторичную камеру со встроенным рефлекторным времяпролетным масс-спектрометром Wiley-McLaren (Re-TOF). Молекулярный пучок пролетал между отрагательной и экстракционной пластинами масс-спектрометра, где реагенты и продукты пиролиза ионизировались вакуумным ультрафиолетовым излучением. Экспериментальная установка детально описана в [10]. Упрощенный эскиз ВТМР представлен на рис. 1.

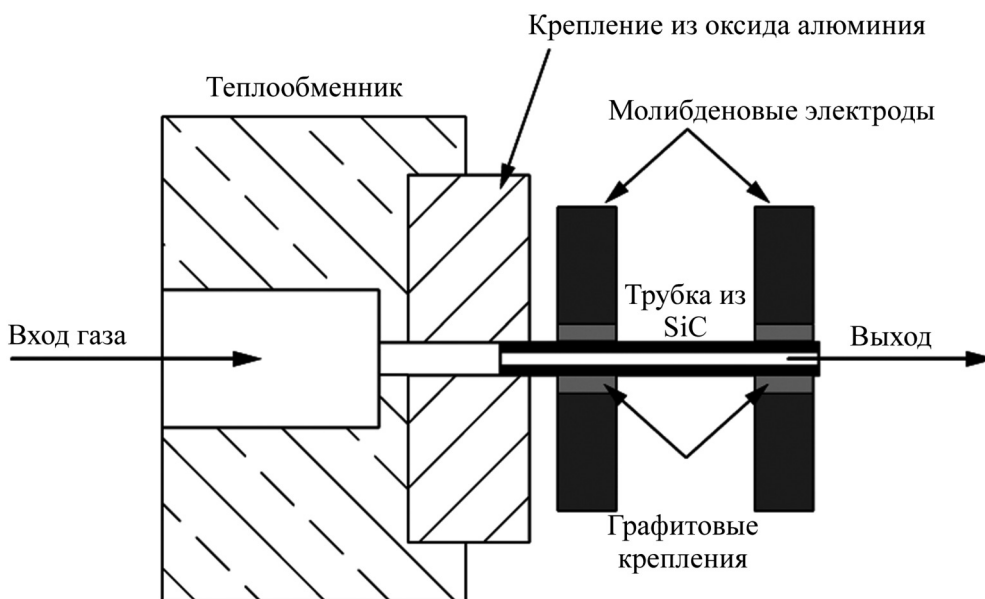


Рис. 1: Эскиз высокотемпературного микрореактора.

Первичный поток газа через микрореактор состоял из несущего газа He с расходом 60 мкмоль/с и подмешанного к нему $C_{10}H_7Br$ с расходом 5.4 нмоль/с. Температура стенки трубки из SiC в центре между молибденовыми электродами, измеренная с помощью термопары, составляла $T_r \approx 1500$ К. Температура газа T на входе в трубку равнялась температуре теплообменника (300 К). Экспериментально обнаружено, что в этих условиях эффективность пиролиза $C_{10}H_7Br$ составляла около 40%.

CFD-расчеты. Пакет программ Comsol Multiphysics использовался для расчета распределения газодинамических параметров потока газа в ВТМР. При моделировании физико-химических процессов в микрореакторе решались следующие задачи: омический нагрев стенки реактора, теплообмен между узлами микрореактора и радиационный теплообмен в окружающее пространство, массо- и теплопередача в потоке газа,

кинетика процесса пиролиза. Начальные данные для расчетов соответствовали условиям эксперимента.

В расчетах электрическая мощность, идущая на нагрев реактора, подбиралась таким образом, чтобы обеспечить наблюдаемую в эксперименте температуру реактора T_r , пренебрегая теплообменом с газовым потоком. Подводимая электрическая мощность 37 Вт в основном терялась за счет излучения (33 Вт) трубки из карбида кремния, графитовых креплений и молибденовых электродов (диаметр 21 мм, ширина 4 мм). Небольшая часть (3 Вт) из SiC-трубки перетекала в крепление из оксида алюминия. Расчеты с включением теплообмена между трубкой и газовым потоком показали, что потерями мощности, идущей на нагрев газа, можно пренебречь, что позволило разделить явления и решать задачи омического нагрева трубки и теплопереноса между твердыми компонентами системы первыми без учёта динамики газовой фазы.

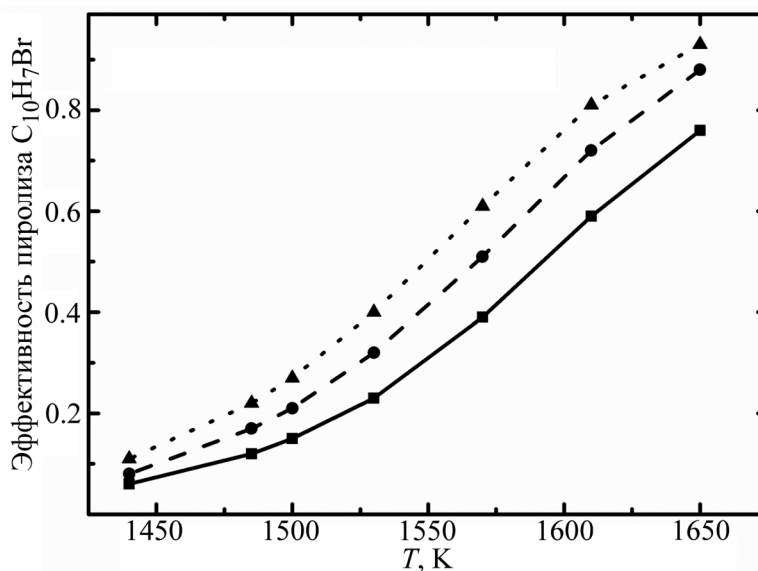


Рис. 2: Рассчитанные значения эффективности пиролиза $C_{10}H_7Br$ в микрореакторе в зависимости от T_r . Сплошная линия – эффективность пиролиза $C_{10}H_7Br$ при значениях констант k_f и k_r , полученных из уравнений (6) и (7); штриховая линия – эффективность пиролиза при $k_f \times 1.5$ и $k_r \times 1.5$; пунктирная линия – эффективность при $k_f \times 2$ и $k_r \times 2$.

Далее с заданным распределением температуры стенок реактора численно находились газодинамические и кинетические характеристики газового потока. Статическое входное и выходное давления подбирались методом итераций таким образом, чтобы расчетные и экспериментальные значения расхода газа совпадали с некоторой заданной

точностью. Одновременно с этим обеспечивалось равенство выходной скорости газа на оси симметрии звуковой. Для учёта проскальзывания потока на границе с внутренней стенкой использовалась модель Максвелла.

На рис. 2 показана эффективность пиролиза $C_{10}H_7Br$, рассчитанная при экспериментальных условиях и температуре ВТМР равной T_r . Сплошная кривая представляет собой рассчитанные значения эффективности пиролиза с использованием констант скорости k_f и k_r , выведенными из уравнений (6) и (7). Согласно моделированию, эффективность пиролиза бромнафталина составила около 15%, что меньше ожидаемой при 1500 К примерно в 3 раза. Отметим, что точность значений констант скорости, полученных с использованием теории VRC-TST, находится в пределах фактора 2 [11]. Штриховая и пунктирные кривые показывают температурные зависимости эффективности пиролиза $C_{10}H_7Br$ с использованием увеличенных констант скорости k_f и k_r , в 1.5 и 2 раза, соответственно. В последнем случае эффективность пиролиза составила около 30%, что относительно близко к полученной экспериментально, с учетом точности измерений температуры ВТМР (1–2%).

Заключение. Высокотемпературный пиролиз $C_{10}H_7Br$ использовался для получения радикалов $C_{10}H_7$, необходимых для изучения кинетики ПАУ в условиях горения. Использование теории VRC-TST позволило нам найти зависимости от температуры и давления констант скоростей для процесса (5), которые представлены в виде модифицированных выражений Аррениуса (6) и (7). Эти выражения использовались в CFD-расчетах эффективности пиролиза $C_{10}H_7Br$ в условиях наших экспериментов. Было выяснено, что рассчитанная эффективность пиролиза меньше, чем экспериментальная. Учитывая, что используемый подход позволяет вычислять константы скорости с точностью в пределах коэффициента 2, рекомендуемыми выражениями для констант скорости пиролиза $C_{10}H_7Br$ являются выражения (6) и (7), умноженные на коэффициент 2.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, грант № 14.Y26.31.0020.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] C. W. Zhou, V. V. Kislov, and A. M. Mebel, *J. Phys. Chem. A* **116**(6), 1571 (2012).
- [2] M. Frenklach, Z. Liu, R. I. Singh, et al., *Combustion and Flame* **188**, 284 (2018).
- [3] Q. Guan, K. N. Urness, T. K. Ormond, et al., *Int. Rev. Phys. Chem.* **33**, 447 (2014).
- [4] T. Yang, R. I. Kaiser, T. P. Troy, et al., *Angew. Chem., Int. Ed.* **56**, 4515 (2017).

- [5] P. J. Weddle, C. Karakaya, H. Zhu, et al., *International Journal of Chemical Kinetics* **50**(7), 473 (2018).
- [6] P. Chen, S. D. Colson, W. A. Chupka, and J. A. Berson, *J. Phys. Chem.* **90**, 2319 (1986).
- [7] Y. Georgievskii and S. J. Klippenstein, *J. Phys. Chem. A* **107**, 9776 (2003).
- [8] Y. Georgievskii and S. J. Klippenstein, *J. Chem. Phys. A* **118**, 5442 (2003).
- [9] Y.-R. Luo, *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies* (USA, Taylor & Francis: Boca Raton, 2007).
- [10] L. Zhao, R. I. Kaiser, B. Xu, et al., *Nature Astronomy* **2**, 413 (2018) doi: 10.1038/s41550-018-0585-y.
- [11] A. W. Jasper, K. M. Pelzer, J. A. Miller, et al., *Science* **346**, 1212 (2014).

По материалам международной конференции “Физика и химия горения” (International Conference Combustion Physics and Chemistry), Самара, 2018.

Поступила в редакцию 19 сентября 2018 г.