

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АДСОРБИРОВАННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ РЕАКТОРА ИОНОВ ГАЛОГЕНОВ В КОМПЛЕКСЕ С-МОЛЕКУЛАМИ ВОДЫ НА ПРОЦЕССЫ ЦЕПНОГО ОКИСЛЕНИЯ ПРОПАНА

© 2020 г. Г. Н. Саргсян^а, *, А. Б. Арутюнян^а

^аИнститут химической физики им. А.Б. Налбандяна НАН Республики Армения,
ул. П. Севака, 5/2, Ереван, 0014 Армения

*e-mail: garnik@ichph.sci.am

Поступила в редакцию 04.10.2019 г.

После доработки 19.02.2020 г.

Принята к публикации 05.03.2020 г.

Исследовано моделирование влияния очагов полярных частиц, в частности адсорбированных на поверхности реактора ионов галогенов, а также присутствующих в порах и микротрещинах поверхности реактора молекул воды на процесс низкотемпературного окисления водорода и органических соединений. В рамках предложенной модели соответствующими расчетами показано, что наличие указанных частиц в приповерхностном слое способствует превращению молекул H₂O₂ (промежуточного продукта реакций окисления водорода и органических соединений) в молекулы озона. Присутствие молекул озона в реакционной системе может вызывать изменение механизма химических превращений и теплового режима развития цепного процесса, в частности появление пульсационного режима течения процесса или возникновение вспышек в реакторе в связи с резкими колебаниями температуры. Объяснены наблюдаемые в экспериментах пульсационные изменения излучения реакционной среды при окислении пропана в условиях повышения давления в реакторе.

Ключевые слова: низкотемпературное цепное окисление, ион галогена, пероксид водорода, перенос заряда, озон

DOI: 10.31857/S0453881120040139

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что молекулы воды, образующиеся в реакциях окисления водорода и органических соединений, могут адсорбироваться на поверхности реактора и, попадая в микропоры и трещины, присутствующие на поверхности, часто превращаются в капли воды, устойчиво удерживаемые поверхностными силами даже при глубоком вакууме и высоких температурах [1, 2].

Присутствие ионов галогенов на поверхности реакторов, как правило, обусловлено распространением при исследовании цепных радикальных реакций подходом, состоящем в обработке поверхности реакторов различными солями, включая галогениды [3, 4]. Очевидно, что одновременное присутствие на поверхности воды и соли галогенида приведет в результате диссоциации к появлению катионов металлов и анионов галогенов, а также к образованию соответствующих комплексов с молекулами воды. Эти трансформации могут способствовать переносу заряда, в результате чего на поверхности реактора могут

образоваться активные центры, влияющие на механизм протекающих химических превращений.

Данная работа посвящена моделированию влияния очагов полярных частиц (адсорбированных на поверхности реактора анионов галогенов (например, хлора) и молекул воды) на процессы низкотемпературного окисления органических соединений с учетом возможности превращения промежуточного продукта окисления этих соединений – пероксида водорода – в молекулу озона.

ОБРАЗОВАНИЕ КОМПЛЕКСА ВОДА–ОТРИЦАТЕЛЬНЫЙ ИОН ГАЛОГЕНА (АНИОН ХЛОРА) НА ПОВЕРХНОСТИ

С использованием программы ChemBio 12.0 было получено изображение комплекса, состоящего из аниона хлора и молекулы воды (врезка на схеме 1), а также получено следующее распределение заряда в нем (Mulliken atomic charges): O – –0.776275, H(1) – +0.359779, H(2) – +0.359878, Cl – –0.943382. Значение дипольного момента этого комплекса, рассчитанное по программе Gaussian

09W методом DFT на базе волновых функций 6-31G, составляет 2.12 D.

Такой комплекс аниона хлора с молекулой воды, сосредоточенный на поверхности реактора, может стать активным центром, если анион хлора способен отдать лишний электрон объемным ча-

стицам при их столкновении, а также захватить его обратно путем перезарядки. Благодаря этим трансформациям в приповерхностном слое становится возможным протекание ионно-молекулярных реакций, что, в свою очередь, приводит к изменению состава реакционной смеси.

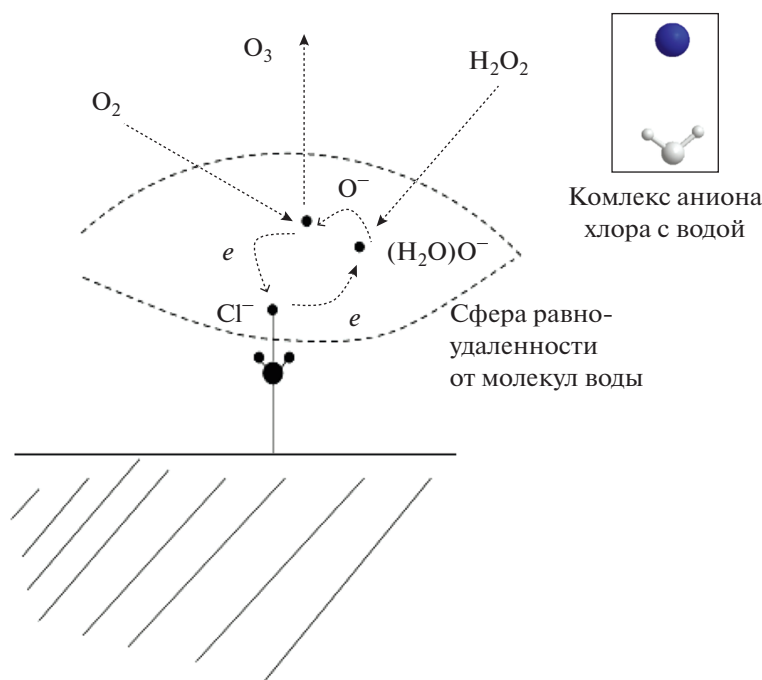


Схема 1. Трансформации, протекающие в приповерхностном слое с участием комплекса вода–анион хлора.

ТРАНСФОРМАЦИИ, ПРОТЕКАЮЩИЕ С УЧАСТИЕМ АНИОНА ХЛОРА, МОЛЕКУЛ O₂ И H₂O₂ ПРИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ ОКИСЛЕНИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Для перехода электрона от аниона хлора, зафиксированного в приповерхностном слое, к другой частице из объема реактора (в частности, к пероксиду водорода – промежуточному продукту рассматриваемых реакций окисления) необходима дополнительная энергия. При столкновении молекулы пероксида водорода с анионом хлора (схема 1) перенос заряда может происходить в случае, если отрицательные ионы этих частиц обладают одинаковой энергией и находятся примерно на равной удаленности от молекул воды, удерживающих ион.

Рассмотрим обоснование возможности превращения молекулы пероксида водорода в отрицательный ион при столкновении с комплексом вода–анион хлора. Важной особенностью этого процесса является то, что после захвата электрона анион пероксида меняет свою структуру, превращаясь в комплекс, состоящий из молекулы воды

и аниона кислорода [5]: $(H_2O_2)^- \rightarrow (H_2O)O^-$. С помощью несложных расчетов оценивается величина сродства молекулы пероксида водорода $A_e^{H_2O_2}$ к электрону как алгебраическая сумма трех величин: энергии связи двух атомов кислорода в молекуле H₂O₂, равной 2.1 эВ [6], сродства атома кислорода к электрону, равное 1.46 эВ [7], а также энергии взаимодействия молекулы воды с ионом кислорода (–0.54 эВ) на расстоянии столкновения 3.2 Å, вычисленных с помощью программного комплекса ChemBio 12.0:

$$A_e^{H_2O_2} = 2.1 \text{ эВ} + 1.46 \text{ эВ} - 0.54 \text{ эВ} = 3.02 \text{ эВ}.$$

Такое же значение сродства к электрону для молекулы пероксида водорода было получено в работе [8].

Очевидно, что перенос заряда от отрицательного иона к другой частице произойдет, если его сродство к электрону меньше, чем у нейтральной частицы – партнера по столкновению. Так как в данном случае сродство к электрону у атома хлора ($A_e^{Cl} = 3.62 \text{ эВ}$ [7]) выше, чем у молекулы пероксида водорода ($A_e^{H_2O_2} = 3.02 \text{ эВ}$), то такой процесс не-

возможен при низких энергиях столкновения. Однако, как отмечалось выше, анион хлора в рассматриваемой системе присутствует в комплексе с молекулой воды, которая, благодаря большому значению дипольного момента, уменьшает прочность связи электрона с атомом хлора.

Оценку величины энергии взаимодействия (E) одной молекулы воды с электроном можно проводить в приближении точечного диполя и точечного заряда аналогично формуле взаимодействия зарядов:

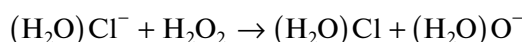
$$E = \frac{de}{r^2}, \quad (1)$$

где r – расстояние между взаимодействующими частицами, d – дипольный момент молекулы воды, e – заряд электрона.

Для усредненного значения величины $r = 3.2 \text{ \AA}$ по формуле (1) величина энергии E получается

равной $\sim 0.613 \text{ эВ}$. Следовательно, прочность связи хлора с электроном уменьшается на эту величину ($3.62 \text{ эВ} - 0.613 \text{ эВ} = 3.007 \text{ эВ}$). Полученное значение сопоставимо с приведенной выше величиной сродства молекулы H_2O_2 к электрону (3.02 эВ). Таким образом, при столкновении молекулы H_2O_2 с комплексом вода–анион хлора возможен переход электрона к молекуле пероксида водорода. В случае комплексов молекулы воды с другими наиболее часто применяемыми галогенами (бром или йод) процесс переноса заряда произойдет легче, поскольку у этих галогенов сродство к электрону меньше ($A_e^{\text{Br}} = 3.37 \text{ эВ}$, $A_e^{\text{I}} = 3.06 \text{ эВ}$ [7]).

Процесс переноса заряда по суммарной реакции



показан на схеме 2.

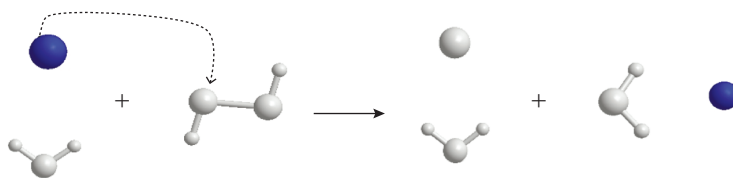
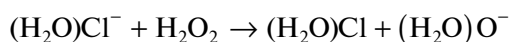


Схема 2. Перенос электрона от иона хлора к пероксиду водорода.

Для оценки величины сечения акта переноса электрона, приводящий к появлению комплексного иона $(\text{H}_2\text{O})\text{O}^-$, можно воспользоваться известной формулой, полученной для расчета константы скорости ионных процессов по механизму кручения [9]:

$$k = 2\pi(\alpha e^2/M)^{1/2} c_r, \quad (2)$$

где α – поляризуемость нейтральной частицы (в данном случае молекулы H_2O_2), c_r – коэффициент (как правило, $c_r \leq 1$), e – заряд электрона, M – масса налетающей частицы. В этом приближении по формуле (2) для константы скорости процесса перезарядки



получим $k_1 \approx 3 \times 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \text{ с}^{-1}$.

Следующий этап изображенных на схеме 1 трансформаций – это ионно-молекулярная реакция

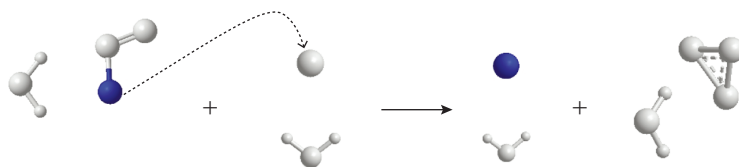
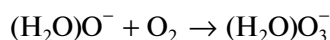


Схема 4. Перенос электрона с образованием нейтральной молекулы озона в комплексе.

с известной из литературы константой скорости $k_2 \approx 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \text{ с}^{-1}$ [5], приводящая к возникновению аниона озона. Схематически это превращение показано на схеме 3, где темным цветом окрашен анион кислорода.

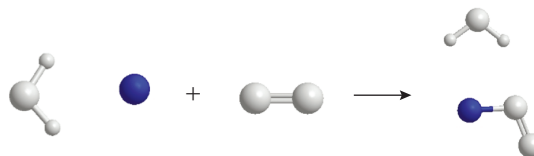
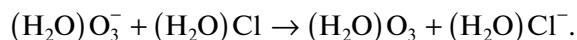


Схема 3. Образование комплекса, содержащего ион озона.

На следующем этапе трансформаций происходит перенос заряда от аниона озона к атому хлора с восстановлением первоначального активного центра комплекса вода–анион хлора на поверхности (схема 4):



Рассчитанная по формуле (2) величина константы скорости этого превращения составляет $k_3 \approx 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \text{ с}^{-1}$.

Исследование поведения комплекса, образованного после описанного акта перезарядки, в условиях протекания реальных химических превращений в реакторе ($T \approx 600$ К) в рамках программы ChemBio 12.0 показывает, что комплекс легко распадается на отдельные нейтральные молекулы – воду и озон.

ОБЪЯСНЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО НАБЛЮДАЕМЫХ ВСПЫШЕК В РЕАКТОРАХ ПРИ ЦЕПНОМ ОКИСЛЕНИИ УГЛЕВОДОРОДОВ

Представляло интерес оценить количество молекул озона, образующихся в приповерхностном слое реактора по приведенному выше механизму. Рассчитаем количество молекул озона, генерируемых активными центрами на поверхности за одну секунду. Учитывая, что лимитирующей стадией будет ионно-молекулярная реакция $(\text{H}_2\text{O})\text{O}^- + \text{O}_2 \rightarrow (\text{H}_2\text{O})\text{O}_3^-$ с наименьшей константой скорости по сравнению с остальными каналами ($k_2 \approx 10^{-11}$ см³ молекула⁻¹ с⁻¹ [9]) и что согласно приведенным выше данным $k_2 < k_1$ и $k_2 < k_3$, для оценки концентрации образующегося озона используем эту величину. При условии, что ионами комплекса $(\text{H}_2\text{O})\text{O}^-$ занято порядка 10^{14} адсорбционных центров на поверхности [10], за секунду эти активные центры будут генерировать $3 \times 10^{-10} \times 5 \times 10^{15} \times 10^{14} \approx 1.5 \times 10^{20}$ частица $(\text{H}_2\text{O})\text{O}^-/\text{см}^3$ (где константа скорости перезарядки $k_1 \approx 3 \times 10^{-10}$ см³ молекула⁻¹ с⁻¹ получена по формуле (2), а концентрация пероксида водорода в реакторе составляет 5×10^{15} молекула/см³ [4]).

Если считать, что основным каналом расходования ионов $(\text{H}_2\text{O})\text{O}^-$ является реакция с молекулами кислорода, то простая оценка показывает, что количество озона, образующееся за секунду, равно равновесной концентрации ионов $(\text{H}_2\text{O})\text{O}^-$, т.е. приблизительно 1.5×10^{20} частица/см³. Учитывая, что образовавшийся на поверхности озон реагирует с основным углеводородом в реакторе (в данном случае с пропаном), рассчитаем локальный прирост температуры на активных центрах, где присутствуют комплексы вода–анион хлора.

Для расчета прироста температуры воспользуемся формулой для идеального газа:

$$Q = mc(T - T_0), \quad (3)$$

где Q – энергия, выделяемая в единице объема; T – конечная температура после израсходования озона; T_0 – начальная температура в системе; m – масса газа в единице объема; c – изобарная теплоемкость газовой смеси.

Поскольку в экспериментах по окислению пропана наблюдаемые времена вспышек меняются в пределах 0.003 с [11–13], то расход озона за это вре-

мя составит $0.003 \times 1.5 \times 10^{20} = 4.5 \times 10^{17}$ молекула/см³. Соответственно, при условиях, что за время вспышки 0.003 с расходуеться именно такое количество озона, а в реакциях с органическими молекулами на одну молекулу озона выделяется ~3.63 эВ энергии [14], расчет по формуле (3) дает значение прироста температуры приблизительно 1600 К (условия эксперимента: давление 100 Торр, состав смеси пропан : воздух (50 : 50, %), где концентрация кислорода составляет 3.5×10^{17} молекула/см³).

Расчетным путем нетрудно показать, что за время вспышки 0.003 с выделяемое тепло не успевает уйти через стенки реактора и практически полностью расходуеться на подогрев газовой смеси.

Таким образом, наблюдаемый в экспериментах [11–13] пульсационный характер реакции окисления пропана (рис. 1) можно объяснить полным выгоранием горючего (пропана) и диффузионным затруднением его подачи в зону выгорания. Отметим, что окисление пропана изучалось в проточном режиме в условиях непрерывного повышения давления в реакторе, а ини-

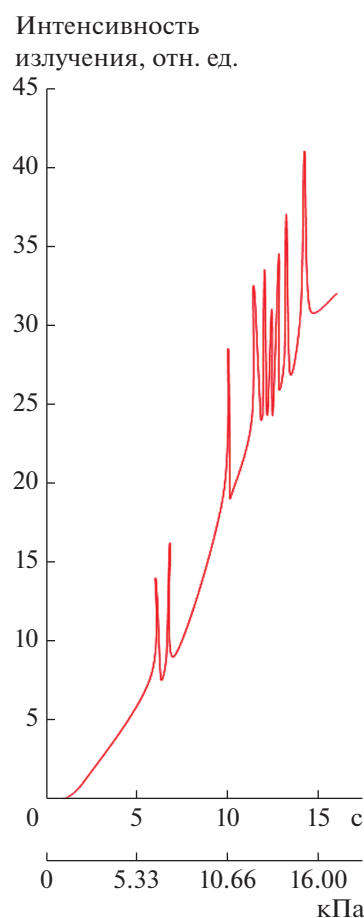


Рис. 1. Пульсационное развитие процесса окисления пропана при непрерывном повышении давления в реакторе.

цирование реакции осуществлялось в статических условиях. После инициирования сразу подавались реагенты и включалось вакуумирование, причем скорость подачи реагентов превосходила скорость вакуумирования, что приводило к постепенному повышению давления в реакторе. Продолжение приведенной на рис. 1 пульсационной картины развития процесса связано с тем, что в изученных экспериментальных условиях реактор непрерывно заполнялся горючей смесью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Развитые нами представления позволяют найти обоснованную интерпретацию изменениям механизма и теплового характера развития цепных реакций окисления водорода и органических соединений в реакторах, поверхности которых обработаны или загрязнены солями галогенидов металлов. При этом решающую роль играют полярные и заряженные центры (комплексы молекул воды с анионами галогенов), адсорбированные на поверхности реакторов. Проведенные расчеты показали, что резонансная перезарядка по схеме $\text{H}_2\text{O}_2 + (\text{H}_2\text{O})\text{Cl}^- \rightarrow (\text{H}_2\text{O})\text{O}^- + (\text{H}_2\text{O})\text{Cl}$ увеличивает вероятность протекания ионно-молекулярной реакции $(\text{H}_2\text{O})\text{O}^- + \text{O}_2 \rightarrow (\text{H}_2\text{O})\text{O}_3^-$, которая через канал резонансной перезарядки $(\text{H}_2\text{O})\text{O}_3^- + (\text{H}_2\text{O})\text{Cl} \rightarrow (\text{H}_2\text{O})\text{Cl}^- + \text{O}_3$ приводит к образованию молекул озона в приповерхностном слое.

Основываясь на известных литературных данных по константам скоростей приведенных ионных реакций, эти трансформации можно принять за виртуальные стадии брутто-процесса $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 + \text{Cl}_{\text{ад}}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_3 + \text{Cl}_{\text{ад}}^-$.

Образование и дальнейшие реакции (а также распад) озона на поверхности реактора могут привести к вспышкам или воспламенению реак-

ционной смеси, что часто экспериментально наблюдается на начальных стадиях процессов окисления водорода и органических соединений.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. 568 с.
2. *Poteau Y., Villermaux E.* // *Physics Today*. 2006. V. 59. № 3. P. 39.
3. *Artsruni G.K., Beybutyan M.A., Nalbandyan A.B.* // *Oxid. Commun.* 1983. V. 5. № 1–2. P. 225.
4. *Варданян И.А.* // Доклады НАН РА. 2017. Т. 117. № 2. С. 162.
5. *Вирин Л.И., Джагацян Р.В., Караченцев Г.В., Потапов В.К., Тальрозе В.Л.* Ион-молекулярные реакции в газах. М.: Наука, 1979. 548 с.
6. *Гуревич Л.Б.* Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974. 351 с.
7. Физические величины. Справ. / Под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
8. *Muschlitz E.E., Bailey T.L.* // *J. Phys. Chem.* 1956. V. 60. № 5. P. 681.
9. *Мессис Г.* Отрицательные ионы. М.: Мир, 1979. 754 с.
10. *Боровенская Т.С., Яблонский Г.С., Сазонов Л.А., Артамонов Е.В., Быков В.И.* Химреактор-5. Тез. докл. 1974. Т. 1. С. 48.
11. *Штерн В.Я.* Механизм окисления углеводородов в газовой фазе. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 497 с.
12. *Саргсян Г.Н.* // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 10. С. 1896.
13. *Саргсян Г.Н.* // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. № 11. С. 1871.
14. Химия плазмы. Сб. ст. Вып. 4 / Под ред. Смирнова Б.М. М.: Атомиздат, 1977. 224 с.

Modeling the Effect of Halogen Ions Adsorbed on the Surface of the Reactor in Complex with Water Molecules on Processes of Chain Oxidation of Propane

G. N. Sargsyan¹ * and A. B. Harutyunyan¹

¹*Nalbandyan Institute of Chemical Physics of NAS of the Republic of Armenia, P. Sevak str., 5/2, Yerevan, 0014 Armenia*

*e-mail: garnik@ichph.sci.am

Influence of polar particle centers, in particular, halogen ions adsorbed on the surface of the reactor and water molecules present in pores and microcracks of reactor's surface was simulated. Within the framework of the proposed model, it is shown by appropriate calculations that presence of the mentioned particles in the near-surface layer promotes the conversion of H_2O_2 molecules (an intermediate product of hydrogen and organic compounds oxidation) into ozone molecules. The presence of ozone molecules in the reaction system may cause a change in the reaction mechanism and thermal regime of the occurring chain process, in particular, appearance of a pulsating evolution of the process or burst of radiation in the reactor due to abrupt temperature fluctuations. The experimentally observed pulsation changes in the radiation of the reaction medium during the oxidation of propane under conditions of increasing pressure in the reactor are explained.

Keywords: low-temperature chain oxidation, halogen ion, hydrogen peroxide, charge transfer, ozone