

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 66, №2, 2013 Химический журнал Армении

УДК 541.127+543.98

ПРИЧИНА НЕВОСПРОИЗВОДИМОСТИ ПЕРВИЧНЫХ
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ ОКИСЛЕНИЯ
УГЛЕВОДОРОДОВ В РЕАКТОРАХ С СОЛЕВЫМИ ПОКРЫТИЯМИ

П. С. ГУКАСЯН

Институт химической физики им. А. Б. Налбандяна НАН Республики Армения
Армения, 0014, Ереван, ул. П. Севака, 5/2
E-mail: petros@ichph.sci.am

Поступило 28 XI 2012

Изучена реакция окисления пропана в области холодных пламён (ХП) при 580-630 К в реакторах, обработанных хлористым калием и плавиковой кислотой, как в присутствии таблетки из KCl, так и без нее. Приведены экспериментальные результаты по взаимовлиянию реакции окисления и поверхности KCl. Установлено, что не только KCl воздействует на реакцию окисления, но и реакция действует на KCl. Показано, что при этом изменяется микроструктура поверхностного слоя таблетки KCl на глубину 250 мкм. Поверхность при этом покрывается частицами размером 0,5-5 мкм. Обнаружены микродефекты в решетке KCl, а также частицы O_2^- в поверхностном слое образца. Рассмотрен ряд реакций, ответственных за физико-химические изменения поверхностного слоя таблетки KCl.

Рис. 4, библи. ссылок 18.

Пропан является наиболее легким компонентом промышленного сжиженного газа и широко используется в качестве как автомобильного топлива, так и химического сырья в нефтехимической промышленности [1]. Интерес к окислению этого углеводорода находится в поле зрения исследователей для создания новых химических и химико-технологических процессов [2]. Особенно важно знание зависимости параметров реакции от природы обработки поверхности и размеров камеры сгорания [2]. Известно, что состояние поверхности реакционного сосуда влияет на динамику газозафазных цепных процессов [3, 4]. В работе [5], в частности, установлено, что в области холодного пламени (ХП) реакции окисления пропана покрытие поверхности реактора солью KCl ингибирует, а борной кислотой, наоборот, промотирует реакцию окисления. Согласно данным работы [6], поверхность реактора играет существенную роль также при высоко

температурном горении водорода и углеводородов. В работе [7] отмечалось, что при взаимодействии химически активных частиц H, O, OH и др. с поверхностью твердого тела происходит аккумуляция энергии на активных центрах последнего. При этом происходит образование электронно-возбужденных состояний в твердом теле, что сопровождается рядом поверхностных хемотронных эффектов: эмиссия частиц твердого тела, образование дефектов в кристаллической решетке и др. [7,8]. Недавно в [9] было установлено, что адсорбированные на поверхности атомы H могут осуществлять гетерогенное развитие реакционных цепей. Впервые в [10] установлено, что свободную энергию химически активных частиц можно успешно использовать для превращения неорганических руд в сравнительно мягких условиях. Экспериментально измеренная концентрация ведущих цепей пероксидных радикалов в области максимальной скорости окисления пропана при $T=625\text{ K}$ составляет $2,7 \cdot 10^{13} \text{ част. см}^{-3}$, а в зоне ХП – $2,3 \cdot 10^{14} \text{ част. см}^{-3}$ [11]. Эти количества оказались очень чувствительными к природе и состоянию поверхности реакционного сосуда. Воспроизводимость экспериментальных результатов, особенно в реакторах с солевыми покрытиями, достигалась лишь после многократной их тренировки реакцией. Причина невоспроизводимости первичных экспериментальных результатов, приписанная изменению состояния стенок реактора, до настоящего времени не установлена.

Исходя из вышеизложенного в данной работе поставлена задача изучить конкретные аспекты влияния ничтожной величины поверхности таблетки KCl на реакцию окисления пропана в области ХП с одной стороны, с другой – проследить за изменением микроструктуры поверхности таблетки KCl, подвергнутой воздействию химической реакции.

Экспериментальная часть

Эксперименты проводились на статической вакуумной установке, в промытом 10% плавиковой кислотой и горизонтально установленном в электропечи кварцевом реакторе ($l = 14 \text{ см}$, $d = 6 \text{ см}$) со значением величины удельной поверхности (S/V), равной, $0,81 \text{ см}^{-1}$. Такой выбор параметров и природы обработки стенок реактора продиктован первоначальной воспроизводимостью наших экспериментальных данных [11], где, в частности, показано, что в этих условиях в так называемом «чистом» реакторе реакция протекает наиболее интенсивно. В опытах были использованы еще два типа таких реакторов, где: 1) в середине, перпендикулярно его оси, была установлена таблетка из соли KCl; 2) поверхность «чистого» реактора была обработана насыщенным водным раствором соли KCl.

Температура печи регулировалась с помощью терморегулятора и поддерживалась постоянной с точностью до 0.5° . Таблетка KCl с размерами 10:20:1,5 мм приготавливалась прессованием под давлением 150 кг/см^2 , из мелкодисперсного порошка соли. Опыты проводились со смесью $\text{C}_6\text{H}_{12}:\text{O}_2=1$ при общем давлении 34.6 кПа и температуре 625 К. Смесью пропана с кислородом заранее набиралась в стеклянные колбы и во время опытов под нужным давлением подавалась в заранее вакуумированный и нагретый реактор. Температура ХП измерялась хромель-алюмелевой термопарой диаметром 0.2 мм. Пассивированная ортокремневой кислотой [12, 13] головка термопары была плотно приложена к внутренней стенке середины реактора. Кинетические закономерности изменения давления были изучены с помощью тонкого мембранного манометра. Микроструктура поверхности таблетки KCl, а также глубина проникновения реакции в поверхностный слой и другие характеристики изучены с помощью физических методов: электронной микроскопии ЭМ-«BS-300» и электронного парамагнитного резонанса ЭПР-«SE/X-2543».

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 (кр. 1) приведены экспериментально полученные данные по зависимости изменения давления во времени в так называемом «чистом» реакторе. Видно, что процесс окисления пропана сопровождается пятью холодно-пламенными вспышками, а период индукции составляет 36 с. Другая картина наблюдается, когда в тех же условиях проведения эксперимента в середине реактора в области максимального разогрева была установлена таблетка KCl. Данные представлены на рис. 1 (кр. 2). Видно, что число ХП вспышек уменьшается от пяти до трех, а период индукции, наоборот, увеличивается от 36 до 65 с. После многократного повторения экспериментов (11-12 вспышек) кр. 2 постепенно приближается к кр. 1. Кривая 3 на рис. 1 описывает ход процесса после достижения воспроизводимых экспериментальных результатов в реакторе с таблеткой, а именно, число ХП вспышек равно четырем, а величина периода индукции составляет 45 с.

Далее после получения воспроизводимых результатов таблетка KCl выносилась из реактора, и изучалась микроструктура ее поверхности. На рис. 2 приведены данные, полученные при изучении микроструктуры поверхностного слоя таблетки KCl. Рис. 2(а) соответствует микроструктуре поверхности исходного образца, а рис. 2(б) – микроструктуре поверхности образца, подвергнутого воздействию химической реакции. Видно, что не только таблетка KCl влияет на кинетику протекания реакции, но и реакция разрушает поверхность, покрывая последнюю мелкими островками, размерами 0,5-5 мкм.

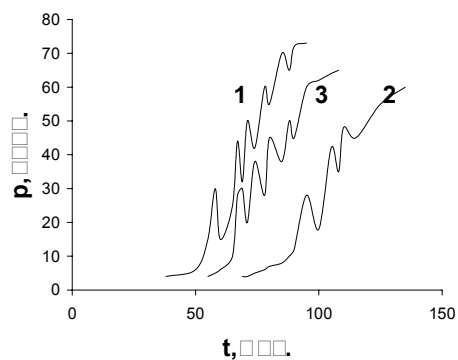


Рис. 1. Зависимости изменения давления во времени: 1) в «чистом» реакторе; 2) в присутствии таблетки KCl; 3) в присутствии «тренированной» таблетки KCl.

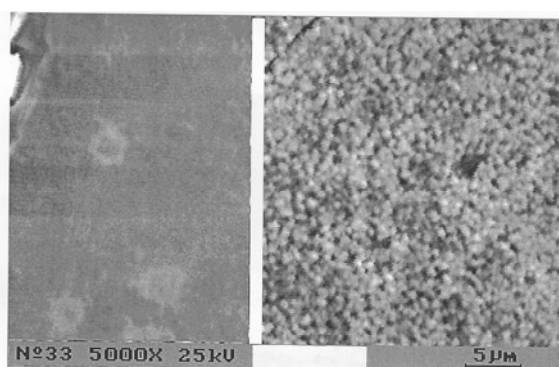


Рис. 2. Микроструктура поверхности слоя таблетки KCl: (а) – до реакции; (б) – после реакции.

На рис. 3 приведена микроструктура поперечного сечения образца. Видно, что ее структура сильно разрушена. Глубина этого разрушения достигает 0,25 мм.

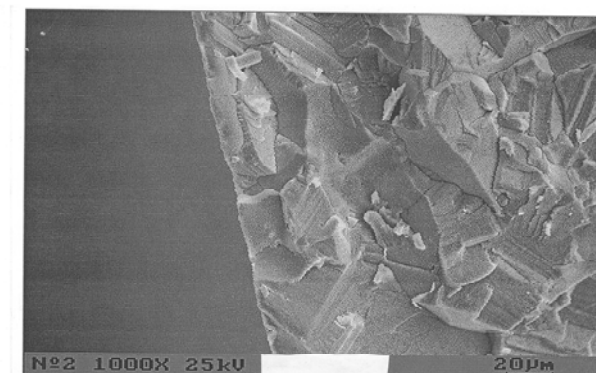


Рис. 3. Микроструктура поперечного сечения образца.

Интересны также данные по ЭПР исследованию образцов. Следует отметить, что ЭПР – очень мощный метод исследования точечных дефектов и дефицитных состояний в твёрдофазных соединениях [14]. Дело в том, что в соединениях типа KCl спины электронов, осуществляющих ионную связь, спарены, а

потому свободные от дефектов идеальные кристаллы KCl диамагнитны. Следует указать, что воздействие реакции окисления пропана на структуру образцов соли KCl должно привести к появлению точечных дефектов и парамагнитных центров.

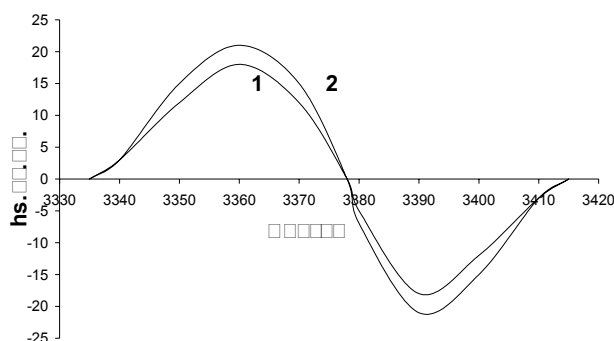


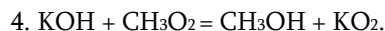
Рис. 4. Спектр ЭПР образцов таблетки и покрытия KCl, подвергнутых воздействию химической реакции: 1) – образец таблетки KCl; 2) – образец покрытия реактора солью KCl.

На рис. 4 приведены данные по ЭПР исследованию образцов KCl. Исходный образец не обладает точечными дефектами и неспаренными электронами, а после взаимодействия KCl с реакцией окисления пропана образец проявляет активность в области магнитного поля 3345–3405 *Эрстед* (кр. 1, рис. 4). Ширина линий 40 *Эрстед*, *g*-фактор равняется 1,9886 *G*. Это можно приписать как точечным дефектам, образующимся в кристаллической решетке KCl, так и присутствию O_2^- . Это означает, что в поверхностном слое таблетки KCl образуется устойчивый радикал KO_2 .

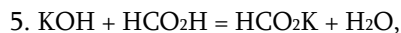
Аналогичные результаты (кр. 2) получаются и в случае образца покрытия внутренней поверхности реактора солью KCl по достижению воспроизводимости результатов после предварительной “тренировки” реактора реакцией окисления пропана. Образец покрытия, подобно таблетке, также содержит радикал KO_2 , (кр. 2). Известно [15], что при синтезе KO_2 скорость образования последнего достигает максимального значения в температурной области 610–625K, т.е. его образование в условиях наших экспериментов вполне реально. В [16] показано, что при взаимодействии паров H_2O_2 с поверхностью KCl сначала вытесняется ClO_2 , а в реакции, где KCl подвергается влиянию реакцией газофазного окисления пропана, в итоге частично образуется KOH [5], формиат [17] и ацетат калия [18].

Результаты настоящих исследований, (изменение микроструктуры поверхности KCl после реакции, появление точечных дефектов и образование парамагнитных частиц KO_2), наряду с данными работ [5,17,18], позволяют предложить ряд реакций, ответственных за наблюдаемые изменения:

1. $KCl + H_2O_2 = 2 (HO-K-Cl)$,
2. $(HO-K-Cl) + O_2 = KOH + ClO_2$,
3. $KOH + HO_2 = H_2O + KO_2$,



Что касается формиата и ацетата, то они могут образоваться по реакциям 5 и 6:



Таким образом, в реакции медленного окисления пропана в реакторах с соевым покрытием химически активные молекулы и радикалы H , HO_2 , CH_3O_2 , взаимодействуя с покрытием, приводят к его структурному и химическому изменению. Это, в свою очередь, влияет на кинетику газофазного окисления углеводорода. В этом и заключается причина первоначальной невоспроизводимости результатов, а сама воспроизводимость наступает по достижении сложного, но стабильного состояния поверхности.

**ԱՂԱՅԻՆ ԾԱԾԿՈՒՅԹՈՎ ՌԵԱԿՏՈՐՆԵՐՈՒՄ ԱՇԽԱՋԱԾԻՆՆԵՐԻ
ԳԱԶԱՅԱԶ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ՆԱԽԱԿԱՆ ՓՈՐՁԵՐԻ
ՈՉ ՎԵՐԱՐՏԱԴՐԵԼԻՈՒԹՅԱՆ ՊԱՏՃԱՌԸ**

Պ. Ս. ՂՈՒԿԱՍՅԱՆ

Սառը բոցերի տիրություն պրոպանի օքսիդացման ռեակցիայի օրինակով ցույց է տրվել, որ KCl -ը հաբի և ծածկույթի ձևով նախնական փորձերում ազդում է ռեակցիայի ինդուկցիոն տիրության, առավելագույն արագության և սառը բոցերի թվի վրա: Այդ ընթացքում KCl -ը ենթակվում է որակական փոփոխության: Վերարտադրելի տվյալներ ստանալուց հետո մակերևույթը ձեռք է բերում բարդ և կայուն բաղադրություն: Առաջին անգամ մակերևույթային շերտում հայտնաբերվել են O_2^- պարամագնիսական մասնիկներ:

**CAUSE OF IRREPRODUCIBILITY OF PRIMARY EXPERIMENTAL
RESULTS OF HYDROCARBONS OXIDATION IN THE REACTOR
WITH SALT COVERING**

P. S. GUKASYAN

A. B. Nalbandyn Institute of Chemical Physics NAS RA
5/2, P. Sevak Str., Yerevan, 0014, Armenia
E-mail: petros@ichph.sci.am

The reaction of oxidation of propane in the cool flames (CF) at 580-630 K in the reactors treated with potassium chloride and hydrofluoric acid has been studied. It is found, that not only KCl affects the reaction, but the reaction also affects KCl . It is shown that in this case microstructure of the surface layer of KCl tablets changes to a depth of 250 *microns*, the surface being covered with particles, size 0.5-5 *microns*. Microdefects in KCl lattice and O_2^- particles on the surface layer of the sample were detected. A series of reactions responsible for the physical and chemical changes in the surface layer of KCl tablets was considered.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Owen K., Golley T.* Automotive Fuels Reference Book. Warendale. PA, 1995, 530 p.
- [2] *Northrup Grumman.* Diesel Fuel Oils. X Report NGMS-232 PPS. January, 2004, 253 p.
- [3] *Семенов Н.Н.* Цепные реакции. М., Изд. АН СССР, 1961, 495 с.
- [4] *Азатян В.В.* // Успехи химии, 1985, т. 54, вып. 1, с. 33.
- [5] *Погосян М.Дж., Гукасян П.С., Манташян А.А.* // Кинетика и катализ, 1983, т. 24, №6, с. 1493.
- [6] *Рубцов Н.М., Сепляский Б.С., Трошин К.Я.* // Физ. химия и мезохимия, 2011, т. 13, №2, с. 186.
- [7] *Соколов В.А., Горбан А.Н.* Люминесценция и адсорбция. М., Наука, 1969, 188 с.
- [8] *Гранкин В.П., Стыров В. В., Тюрин Ю.И.* // Кинетика и катализ, 1982, т. 23, №6, с. 1840.
- [9] *Азатян В.В., Рубцов Н.М., Цветков Г.И.* // ЖФХ, 2005. т. 79, №3, с. 397.
- [10] *Манташян А.А.* // Хим. ж. Армении, 1996, т. 49, №4, с. 5.
- [11] *Гукасян П.С.* // Хим. ж. Армении, 2009, т. 62, №3-4, с. 309.
- [12] *Азатян В.В., Шавард А.А., Гусак Б.Л.* // ДАН СССР, 1975, т.222, №2, с. 495.
- [13] *Дорунц А.Г., Арустамян А.М., Налбандян А.Б.* // Арм. хим.ж., 1987, т.40, №1, с. 58.
- [14] *Блюменфельд Л.А., Молин Ю.Н.* Свободно-радикальные состояния в химии. Новосибирск, Наука, 1972, 250 с.
- [15] *Вольнов И.И.* Перекиси, надперекиси и озониды. М., Наука, 1964, 122 с.
- [16] *Григорян Г.Л., Абрамян А.Х., Налбандян А.Б.* // Кинетика и катализ, 1988, т. 29, №3, с. 560.
- [17] *Pogosyn M.J., Aliev R.K., Nalbandyan A.B.* // React. Kinet. Catal. Letter, 1985, v. 27, №2, p. 437.
- [18] *Арцруни Г.К., Бейбутиян М.А., Гукасян П.С., Налбандян А.Б.* // Арм. хим.ж., 1984, т. 37, №5, с. 277.