

**ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТИ КАТИОННОГО АТОМА
ПОКРЫТИЯ ПОВЕРХНОСТИ РЕАКТОРА НА РЕАКЦИЮ
ХОЛОДНОПЛАМЕННОГО ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНА**

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 19 XI 2015

Изучена реакция окисления циклогексана в области холодных пламен при 580 K в реакторах, как чистых (промытых плавиковой кислотой), так и обработанных хлористым калием, хлористым магнием и борной кислотой. Обсуждены экспериментальные результаты по влиянию состояния поверхности реактора на кинетику реакции окисления. Установлена определенная количественная связь между кинетическими характеристиками реакции окисления и относительной электроотрицательностью (ОЭО) катионного атома внутреннего покрытия реактора. Показано, что при этом, чем меньше значение ОЭО катионного атома поверхностного слоя, тем больше его ингибирующее влияние на реакцию окисления.

Рис. 1, табл. 1, библиографические ссылки 13.

Известно, что состояние поверхности реакционного сосуда влияет на динамику газозажигательных цепных процессов [1, 2]. Это связано с тем, что одним из наиболее важных и общих факторов в газозажигательных цепных процессах является взаимодействие активных компонентов реакционной системы с поверхностью реактора. В частности, в [3] установлено, что в области холодного пламени (ХП) реакции окисления пропана покрытие поверхности реактора солью KCl ингибирует, а борным ангидридом, наоборот, промотирует реакцию окисления. В работе [4] показано, что в зависимости от природы обработки поверхности реактора своеобразно меняется выраженность проявления отрицательного температурного коэффициента максимальной скорости (ОТКМС).

Действительно, согласно работам [5, 6], поверхность реактора играет существенную роль также при высокотемпературном горении во-

дорода и углеводородов. В работах [7, 8] отмечалось, что при взаимодействии химически активных частиц H, O, OH и др. с поверхностью твёрдого тела происходит аккумуляция энергии на активных центрах последнего. Являясь непосредственным каналом отвода химического потенциала реагирующей системы, гетерогенная гибель активных компонентов на поверхности реактора в существенной мере определяет закономерности цепного процесса химического превращения. Гетерогенным фактором могут являться как материал поверхности реактора, так и любые твердые частицы, вводимые в реакционную зону. Такими являются, например, порошковые огнетушители, на основе которых изготавливаются высокоэффективные огнегасящие аэрозоли [9]. В ряде случаев на поверхности, наряду с гетерогенной гибелью активных частиц, происходит также зарождение, разветвление и продолжение реакционных цепей. Поэтому роль гетерогенного фактора находится в поле зрения исследователей при создании новых химических и химико-технологических процессов. Особенно важно знание зависимости параметров реакции от природы обработки поверхности и размеров камеры сгорания [10]. Исходя из вышеизложенного в данной работе поставлена задача изучить конкретные аспекты влияния поверхности с различными модификациями (чистая поверхность -SiO₂, обработанная KCl, MgCl₂ и оксидом бора B₂O₃) на реакцию окисления циклогексана в области ХП.

Экспериментальная часть

Эксперименты проводились на статической вакуумной установке, в промытом 10% плавиковой кислотой и горизонтально установленном в электропечи кварцевом реакторе ($l = 14$ см, $d = 6$ см) со значением величины удельной поверхности (S/V), равной 0.81 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, наряду с 1) «чистым» реактором, были использованы еще три типа таких реакторов, где внутренняя поверхность была покрыта слоем: 2) соли KCl; 3) MgCl₂ и 4) B₂O₃. Количество солей было взято с таким расчётом, чтобы на каждом квадратном сантиметре реактора концентрация катиона во всех случаях составляла примерно 5×10^{19} частиц. Температура печи регулировалась с помощью терморегулятора и поддерживалась постоянной с точностью до 0.5 градуса. Опыты проводились со смесью C₆H₁₂ : O₂ = 1:2, общем давлении 60 Торр и температуре 580 К. За реакцией следили как по саморазогреву (ΔT), так и по расходу углеводорода. Одновременно следили за изменением давления (ΔP) в ходе реакции. Кинетические закономерности изменения давления были

изучены с помощью тонкого мембранного манометра. Саморазогревы, возникающие в результате ХП-вспышек, регистрировались с помощью дифференциальной термопары. Спаи термопары заранее пассивировались по методике [12]. Выходные напряжения с термопар подавались на клеммы потенциометра и таким образом велась автоматическая запись изменения температуры в реакторе. Циклогексан анализировался хроматографически на колонке, заполненной хроматоном с нанесенной жидкой фазой OV-17 (длина колонки 2 м, диаметр 3 мм, газ-носитель — азот, скорость газа-носителя 25 мл/мин, температура 433 К) детектор пламенно-ионизационный. В опытах использовались циклогексан марки "Sigma Aldrich" чистотой 99+%, кислорода — 99%.

Результаты и их обсуждение

На рисунке приведены экспериментально полученные зависимости изменения температуры во времени в четырех реакторах: 2-SiO₂ в так называемом «чистом» реакторе и в реакторах, обработанных растворами: 1-B₂O₃; 3- MgCl₂; и 4- KCl. В каждой серии опытов первоначально проводили предварительное химическое модифицирование поверхности реактора с помощью многократного проведения реакции окисления при сравнительно высокой температуре (625 К). При этом, как отмечается в работе [13], химически активные молекулы и радикалы Н, НО₂, СН₃О₂, взаимодействуя с покрытием реактора, приводят к его структурному, качественному и химическому изменению. Этим и достигается количественная воспроизводимость экспериментальных результатов [13]. Ранее нами было показано, что основная роль во влиянии на газофазную реакцию принадлежит катиону покрытия реактора.

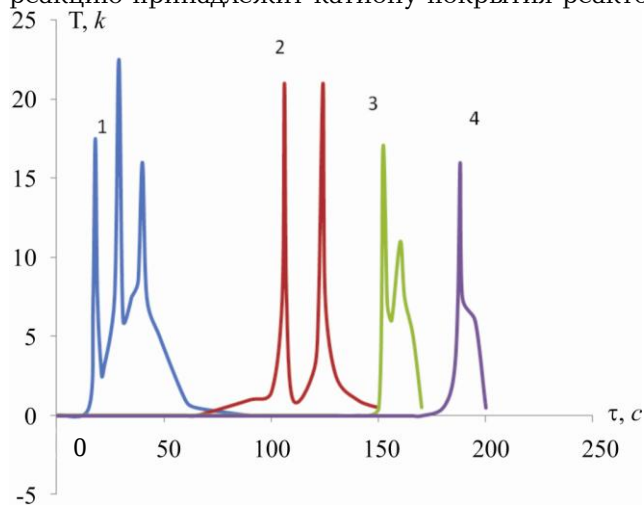


Рис. Зависимость саморазогревов (ΔT) от времени τ при окислении циклогексана в реакторах с различными покрытиями поверхности. 2-SiO₂ в так называемом «чистом» реакторе и в обработанных растворами: 1-B₂O₃; 3- MgCl₂ и 4- KCl. C₆H₁₂: P_{O₂} = 1:2; T_p = 560 К. P = 60 Торр.

Из рисунка видно, что процесс окисления в первом случае (в «чистом» реакторе) сопровождается двумя холоднопламенными вспыш-

ками, а период индукции составляет 100 с (кр. 2). Другая картина наблюдается в тех же условиях проведения эксперимента в реакторах с различными покрытиями. Данные представлены на рисунке кривыми 1, 3 и 4. Видно, что в зависимости от природы покрытия реактора меняются параметры, характеризующие реакцию окисления.

Данные по зависимости кинетических характеристик реакции окисления от электроотрицательности катионного атома внутреннего покрытия реактора приведены в таблице.

Таблица

Кинетические характеристики реакции окисления циклогексана в реакторах с различными значениями ОЭО катионного атома внутреннего покрытия реактора. $P_{C_6H_{12}}: P_{O_2} = 1:2$; $T_p = 560$ К. $P = 60$ Торр.

Атомы катионов (ОЭО) Кинетические характеристики реакции	K(0.8)	Mg(1.2)	Si(1.8)	B(2.04)
период индукции (τ), с	190	152	105	22
суммарный разогрев (ΔT), К	16	27	40	57
максимальный (ΔP), Торр.	7.8	8.1	8.6	9.1
число вспышек	1	1.5	2	3

Из данных таблицы видно, что в зависимости от природы покрытия, т.е. от значения относительной ЭО катионного атома внутреннего покрытия реактора, меняются как число ХП вспышек, так и периоды индукции и величина разогревов.

Одновременно следили за изменением давления (ΔP) в ходе реакции. Опыты показали, что в зависимости от природы состояния поверхности меняются также значения (ΔP). При этом меняются также значения расхода горючего. Экспериментальную величину относительного значения выгорания в реакторах с различными обработанными поверхностями рассчитывали по уравнению

$$\eta\% = \frac{\Delta P_i}{\Delta P_o} \cdot 100,$$

где ΔP_o — предельное значение изменения давления в чистом реакторе; ΔP_i — предельное значение изменения давления в реакторах с различными обработками. Расчеты показывают, что при одинаковых условиях в реакторе с поверхностью — B_2O_3 выгорание горючего на 15% больше, чем в реакторе с поверхностью — KCl , в то время как время достижения этих величин в первом случае составляет 20 с, а во втором — больше чем 190 с. Это означает, что интенсивность низкотемпературного горения сильно зависит от природы поверхности реактора.

Таким образом, на примере ХП окисления циклогексана установлена определенная количественная связь между кинетическими характеристиками реакции окисления и ОЭО катионного атома внутреннего покрытия реактора. В частности, полученные данные однозначно показывают, что чем меньше ОЭО катионного атома внутреннего покрытия реактора, тем больше его ингибирующая способность. Это, по-видимому, связано с тем, что атомы с меньшей ОЭО легко взаимодействуют с неспаренными электронами радикалов, приводя к их гибели.

Полученные в данной работе результаты могут быть полезны при создании научных основ как регулирования низкотемпературного горения углеводородов, так и в процессе подбора порошковых огнетушителей.

ՌԵԱԿՏՈՐԻ ՄԱԿԵՐԵՎՈՒՅԹԻ ԾԱԾԿՈՒՅԹԻ ԿԱՏԻՈՆԱՅԻՆ ԱՏՈՄԻ ԷԼԵԿՏՐՈՒԲԱՍԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ԱԶԴԵՅՈՒԹՅՈՒՆԸ ՅԻՔԼՈՆՔՍԱՆԻ ՄԱՌԸ ԲՈՅԱՅԻՆ ՕՔՍԻԴԱՅՄԱՆ ՌԵԱԿՏԻՎԱՅԻ ՎՐԱ

Պ. Ս. ԴՈՒԿԱՍՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է ցիկլոհեքսանի օքսիդացման ռեակցիան սառը բոցերի տիրույթում 558 K ջերմաստիճանում տարբեր մակերևութներով ռեակտորներում. 1-մաքուր (վաղված պլավիկաթիվի լուծույթով), 2-մշակված կալիումի քլորիդով, 3-մագնեզիումի քլորիդով և 4-բորաթթվով: Դիտվել է որոշակի կախում մակերևութային ծածկույթի կատիոնային ատոմի հարաբերական էլեկտրաբացասականությունից (ՀԷԲ) և ցիկլոհեքսանի սառը բոցային օքսիդացման ռեակցիայի կինետիկական պարամետրերի միջև: Ցույց է տրվել, որ որքան փոքր է մակերևութային ծածկույթի կատիոնային ատոմի ՀԷԲ-ն, այնքան մեծ է ռեակցիայի վրա նրա արգելակող էֆեկտիվությունը:

INFLUENCE OF ELECTRONEGATIVE CATION ATOM COATING SURFACE OF THE REACTOR ON THE REACTION OF COOL FLAME OXIDATION OF CYCLOHEXANE

P. S. GHUKASYAN

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

The reaction of cyclohexane oxidation in the cool flames (CF) at 580K in the 1-clean reactors and, reactors, treated with 2-potassium chloride, 3-magnesium chloride and 4-hydrofluoric acid has been studied. Experimental results on the effect of the surface state of the reactor on the kinetics of the oxidation reaction are discussed. Certain quantitative relationship between the kinetic characteristics of the oxidation reaction and the relative electronegativity (REN) of cation atom reactor internal coating was established. It is shown that in this case, the lower the value of the (REN) of the cation atomic surface layer, the greater its inhibitory effect on the oxidation reaction.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Семенов Н.Н. Цепные реакции. М., Изд. АН СССР, 1961, 495 с.
- [2] Азатян В.В. // Успехи химии, 1985, т. 54, вып. 1, с. 33.
- [3] Гукасян П.С., Саядян Р.А. О роли гетерогенных факторов в реакциях медленного и холоднопламенного окисления пропана / Материалы научной конференции ГИУА, 2005, с. 130.
- [4] Гукасян П.С. // Хим. ж. Армении, 2011, т. 64, №4, с. 477.
- [5] Азатян В.В., Рубцов Н.М., Цветков Г.И. // Ж. физ. химии, 2005, т. 79, №3, с. 397.
- [6] Рубцов Н.М., Сепляский Б.С., Трошин К.Я. // Физ. химия и мезохимия, 2011, т. 13, №2, с. 186.
- [7] Гранкин В.П., Стыров В.В. Тюрин Ю.И. // ЖЭТФ 2002, т. 121, вып 2, с274.
- [8] Соколов В.А., Горбан А.Н. Люминесценция и адсорбция. М., Наука, 1969, 188 с.
- [9] Korobeinchev O.P. // J. Free Safety, 2012, v. 51, №1, с. 102.
- [10] Northup Grumman // Diesel Fuel Oils. X Report NGMS-232 PPS. January, 2004, 253 p.
- [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] Гукасян П.С. // Хим. ж. Армении, 2013, т.66, №2, с. 201.