

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ
И ВОДОРОДА В ПРИСУТСТВИИ ПОВЕРХНОСТНЫХ
АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ ВОДА–ОТРИЦАТЕЛЬНЫЙ ИОН
ГАЛОГЕНА, ПРИВОДЯЩИХ К ОБРАЗОВАНИЮ
СЛАБЫХ УДАРНЫХ ВОЛН**

Г.Н. САРГСЯН*, М.А. ЭВИНЯН, П.С. ГУКАСЯН, Г.П. САРКИСЯН

¹Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна НАН Армении, Ереван, Армения

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

(Поступила в редакцию 15 апреля 2022 г.)

В представленной работе возможности компьютерного моделирования используются для объяснения полученных нами экспериментальных данных (пульсирующих лучей в смеси пропан + воздух). С помощью компьютерной математической программы MATHCAD исследована роль тепла, выделяемого при разложении молекул озона, индуцированном ионными молекулами, индуцированными поверхностными ионно-замороженными активными центрами (H_2Cl^-), в молекулы озона, самораспад которого сильно греет среду, и приводит к рождению, как концентрационных бегущих волн, так и слабых ударных волн в реакторах.

1. Введение

Цепным процессам с многоканальным характером присущ трудный путь достижения равновесия, обусловленный взаимосвязью элементарных актов, чувствительностью к процессам релаксации и перераспределения энергии и другим внешним факторам. Эти явления существенно влияют на производительность и безопасность химических реакторов при получении целевого продукта, а также на установление динамических режимов, от которых зависят эти явления.

Принципиальную роль в этом играют процессы, обусловленные наличием на поверхности реактора комплексов отрицательных ионов с водой, вызывающих цепь ионно-молекулярных реакций (ИМР), которые по скорости на несколько порядков превышают процессы с участием свободных радикалов. В объеме, как известно [1], ионные процессы приводят в основном к образованию ионных кластеров. Ионные комплексы с водой, закрепленные на поверхностном слое, могут приводить к инициированию реакций перезарядки и ионно-молекулярных реакций. Компьютерное моделирование показывает, что вследствие этого ускоряется образование промежуточных легкоразлагающихся продуктов, локально нагревая реакционную смесь, в результате чего в реакторе могут генерироваться слабые ударные волны [2]. О теории ударных волн и о гидродинамике

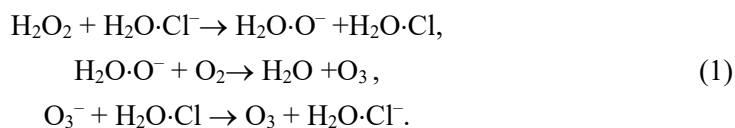
взрыва, а также о методах их численного исследования посвящены множество монографий и научных публикаций [3–8].

В данной работе рассматривается влияние поверхностных активных центров (на примере адсорбированных на поверхности комплексов молекул воды с отрицательным ионом галогена) как источника формирования слабых ударных волн.

Как известно, непосредственно за фронтом ударной волны в узком слое происходят процессы, приводящие к интенсивному повышению температуры и затем к переходу тепловой энергии во внутреннюю [9].

2. Теоретическая часть

В основе модели лежат процессы, приводящие к превращению промежуточного продукта реакций водорода и органических соединений H_2O_2 в молекулы озона O_3 . Саморазложение или реакция которых приводит к выделению большого количества тепла в локальном месте реактора (места концентрации комплексов вода + отрицательный ион галогена) за счет цепочки процессов [2]:



Получается, что продукт указанных выше реакций, а именно молекулы озона, вследствие нагрева могут появиться в поверхностном слое вне зоны адсорбции ($41 \text{ \AA}$).

Как показано в работе [2], существование первого акта обосновывается близостью электронного сродства атома хлора и молекул перекиси водорода $\text{Ae}(\text{H}_2\text{O}_2) = 3.02 \text{ эВ}$ [10] и $\text{Ae}(\text{Cl}) = 3.62 \text{ эВ}$ [11], и поглощение энергии выделяющейся при рассеянии лишнего электрона отрицательного атома хлора.

Оценка энергии взаимодействия (E) молекулы пероксида с отрицательным ионом хлора за счет столкновения проводится в приближении точечного диполя и точечного заряда [1]:

$$E = de/r^2,\tag{2}$$

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

При расстоянии $3.2 \text{ \AA}$ выделяется примерно 0.613 эВ энергия, что при равноудалённости хлора и пероксида водорода от молекулы воды, процесс перехода электрона станет резонансным.

Это приводит к возможности резонансного перехода электрона от Cl^- к H_2O_2 .

Для оценки сечения акта переноса электрона, приводящего к возникновению комплексного иона $(\text{H}_2\text{O}) \text{O}^-$, используется известная формула, полученная для расчета константы скорости ионных процессов по торсионному механизму [12]:

$$k = 2\pi(\alpha e^2/M)^{1/2} c_r,\tag{3}$$

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.

Образовавшийся отрицательный перекисный ион после захвата электрона меняет свою структуру и превращается в комплекс, состоящий из молекулы воды и аниона кислорода [1]: $(\text{H}_2\text{O}_2)^- \rightarrow (\text{H}_2\text{O})\text{O}^-$.

В этом приближении, согласно формуле (3), для константы скорости процесса перезарядки $(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow (\text{H}_2\text{O})\text{Cl} + (\text{H}_2\text{O})\text{O}^-$ получается величина $k_1 \approx 3 \times 10^{-10} \text{ см}^3/\text{молекула} \cdot \text{с}$.

Второй акт хорошо известен из литературы [1] с константой скорости $k_2 \approx 10^{-11} \text{ см}^3/\text{молекула} \cdot \text{с}$.

Третий акт сильно экзотермичен, и константа скорости этого превращения, рассчитанная по формуле (3), составляет $k_3 = 10^{-10} \text{ см}^3/\text{молекула} \cdot \text{с}$.

Учитывая, что при температурах $T = 600 \text{ К}$ канал самораспада озона $\text{O}_3 \rightarrow \text{O} + \text{O}_2$ более эффективен $\tau \ll 0.02$ секунды, основную роль будет играть самораспад [13].

Выделение большого количества энергии в локальном месте приповерхностного слоя реактора приводит к формированию быстрого потока к центру реактора.

Проблема аналогична явлению точечного взрыва. Но лучше рассматривать эту задачу в терминах идеального газа, как это впервые было сделано Р. Беккером [14] в рамках теории Гюгонио [15].

В рамках этой теории показано, что в условиях идеального газа фронт ударной волны может рождаться на расстоянии $10^{-4} - 10^{-6} \text{ см}$ [14,15].

На основании уравнения состояния идеального газа в безразмерные переменные адиабаты Гюгонио записываются как [15]:

$$\begin{aligned} M(V, T) &= \frac{T}{V} + V - 1, \\ L(V, T) &= \frac{T}{\gamma - 1} - 0.5(V - 1)^2 - \beta, \end{aligned} \quad (4)$$

где V – давление, T – температура, $\gamma = c_p/c_v$ – отношение теплоемкостей, β – постоянная потока которая определяет относительное положение адиабатов Гюгонио.

Следует отметить, что при $V = 1$ можно определить значение $\beta = \varepsilon = T/(\gamma - 1)$.

Если параболы $M(V, T) = 0$ и $L(V, T) = 0$ в фазовом пространстве (V, T) пересекаются в двух точках, то в системе может возникнуть ударная волна.

Как показывают результаты расчетов, в рамках теории Гюгонио [15] (см. рис.1) имеет место пересечение адиабатов Гюгонио.

Если в произвольном месте на поверхности стенки реактора имеется около 10^{14} активных центров (в данном случае комплексов), а при концентрации перекиси водорода $\text{H}_2\text{O}_2 = 4 \times 10^{13}$ в 1 см^3 приповерхностного слоя примерно 1.2×10^{18} молекулы озона будут генерироваться за одну секунду.

Учитывая, что при распаде одной молекулы озона выделяется 1.5 электрон-вольт энергии [12], а распад O_3 при $T = 600 \text{ К}$ дает в одном см^3 около 0.29 Дж

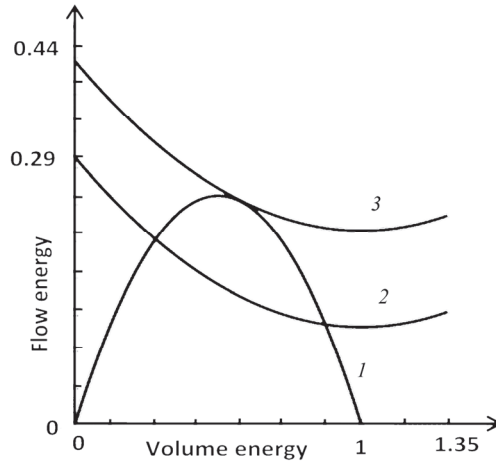


Рис.1. Представлено взаимное расположение адиабат Гюгонио на фазовой плоскости (V, T) , рассчитанное по формуле (5) при окислении пропана, $T = 600\text{K}$. Кривая 1 – адиабата Гюгонио $T = V - V^2$; Кривые 2 и 3 – адиабаты Гюгонио $T = 0.185(V-1)^2 + 0.37\beta$, при значении параметров $\beta = 0.29$ и $\beta_0 = 0.52083$.

энергии за одну секунду в приповерхностном слое.

Таким образом, получается значение постоянной расхода β . При окислении пропана значения параметров $\gamma = 1.37$, $\beta_0 = 0.52083$, $\beta = 0.29$. Система уравнений (4) при $M(V, T) = 0$, $L(V, T) = 0$ в случае пропана будет иметь вид:

$$T = V - V^2, \quad (5)$$

$$T = 0.185(V-1)^2 + 0.37\beta.$$

Расчет этой системы с помощью программы МАТНКАД, представленной на рис.1. Пересечение адиабат Гюгонио при полученных выше значениях параметров доказывает возможность образования слабой ударной волны.

Теория в случае слабых ударных волн дает возможность определить скорость тонкого слоя ($d = 10^{-4} - 10^{-6}$ см) фронта ударной волны [15]. $D = c(1 + \varepsilon)$, где c – скорость звука, ε – энергия газа; D – скорость качающейся волны. В указанном выше случае $D = 330(1 + 0.29) \approx 425 \text{ м/с}$.

3. Окисление водорода кислородом

Для случая окисления водорода ускорение реакции также описывается схемой (1). При количестве $\text{H}_2\text{O}_2 \approx 3 \times 10^{13}$ молекул/см³ и соответственно получается значение для энергии $\varepsilon = 0.208$ Дж и соответственно значение параметров будет: $\gamma = 1.4$, $\beta_0 = 0.52083$, $\beta = 0.208$. Тогда система уравнений (4) при $M(V, T) = 0$, $L(V, T) = 0$ в случае водорода будет иметь вид:

$$T = V - V^2, \quad (6)$$

$$T = 0.2(V-1)^2 + 0.4\beta.$$

Расчет этой системы с помощью программы MATHCAD представлен на рис.2.

Таким образом, оказывается, что наличие ионных комплексов $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{Cl}^-$, закрепленных на поверхности в реакторах газозафазного окисления, может вызывать слабые ударные волны с последующим излучением света. Для скорости тряски получаем $D = 330(1 + 0.208) \approx 400 \text{ м/с}$.

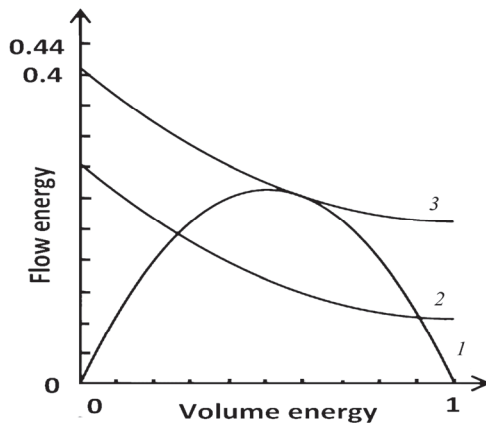


Рис.2. Представлено взаимное расположение адиабат Гюгонио на фазовой плоскости (V, T) , рассчитанное по формуле (4) в случае окисления водорода. Кривая 1 – адиабата Гюгонио $T = V - V^2$; Кривые 2 и 3 – адиабаты Гюгонио, $T = 0.2(V-1)^2 + 0.4\beta$ при значении параметра $\beta = 0.208$ и $\beta_0 = 0.52083$ соответственно.

4. Результаты экспериментов

При инициировании реакции, когда в условиях закрытого реактора с перемешиванием в смеси $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{воздух}$, при температуре $T = 600 \text{ К}$, около трех минут излучение не наблюдается, после чего реакционная среда начинает импульсный режим (см. рис.3). Пульсации светового излучения принимаются, как следствие присутствия ионных комплексов $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{Cl}^-$, адсорбированных на поверхности реактора. Комплексы $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{Cl}^-$ образуются за счет разрушения молекул хлорида калия молекулами воды на поверхности реактора. Реактор, который используется в данной работе, представляет собой стеклянный реактор, обогреваемый горячим воздухом, циркулирующим в печи [16]. Для регистрации интенсивности излучения используют фотоэлектронный умножитель ФЭМ-62, который может регистрировать излучение реакционных смесей от ИК до УФ диапазоне спектра.

5. Заключение

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что комплексы вода + отрицательные ионы, закрепленные на поверхности реактора, могут стать источниками эмиссии большого количества энергии в локальном месте реактора вблизи поверхности. Выделившаяся энергия в локальном месте создаст сильный поток

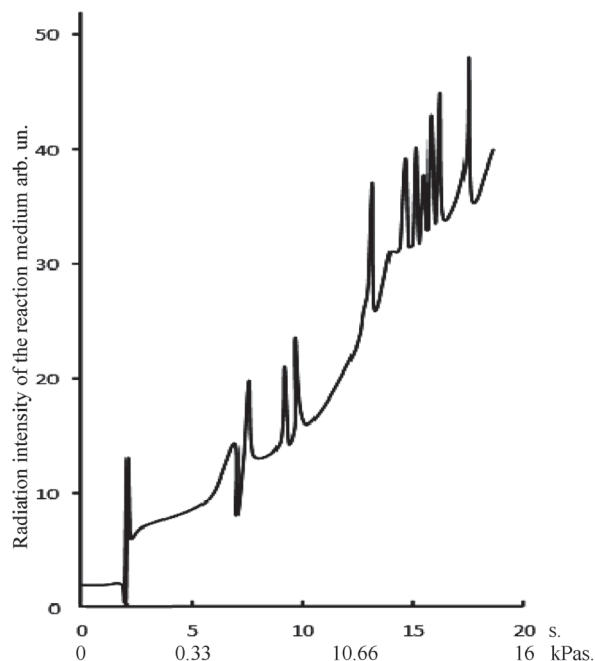


Рис.3. После иницирования окисления пропана в закрытом реакторе в течение 3 минут, при $T = 600$ K, система приводится в проточное состояние с непрерывным нарастанием давления смеси (сначала открывается воздухозаборник, а после 9 секунд подается пропан).

к центру реактора, который при количестве таких комплексов на единицу поверхности (см^2) $\sim 10^{14}$ и при концентрации пероксида водорода $\sim 4 \times 10^{13}$ молекул/ см^3 может возникнуть как ударная волна (слабые ударные волны). Зарождение слабых ударных волн наблюдается при иницировании процесса, когда отсутствует равновесие, или при сильном ускорении процесса, когда равновесие нарушается еще и непрерывным повышением давления в реакторе за счет заполнения топливом. Поток к центру реактора усиливается за счет интенсификации реакции, приводящей к увеличению концентрации перекиси водорода. Из-за этого образуется большое количество озона, сильно разогревающий и разгоняющий поток, который превращается в сверхзвуковую ударную волну с толщиной фронта 10^{-4} – 10^{-6} см. При этом применимы представления, развитые для случая точечного взрыва, когда появление большого количества энергии в некоторой точке пространства приводит к возникновению ударного фронта в среде. Однако эта теория более применима к генерации сильных ударных волн. При больших давлениях (порядка 300–400 Тор) следует ожидать, что будет иметь заметный вклад процесс диффузионного подвода молекул к стенке. С этой точки зрения в теоретических и численных исследованиях следует учитывать вклад диффузионного потока к стенке. Для подтверждения диффузионно-кинетического происхождения сложно-параболического закона необходимо исследовать температурную зависимость скорости окислительного процесса, следовательно

и постоянных, и определить значения соответствующих энергий активации [17–19]. Представляется целесообразным в дальнейшем расширить диапазон давления и учет диффузионных явлений осуществить в рамках развитой в работах [20–22] формализма описания нелинейной многокомпонентной диффузии. Для случая слабых ударных фронтов удобно использовать теорию Беккера, развитую для случая идеальных газов. Вместе с тем, следует отметить, что в последние годы успешно развиваются разные новые методы для исследования ударных волн в целом [23–27]. В рассматриваемом случае низкотемпературного окисления органических соединений и водорода, когда концентрация пероксида водорода промежуточного продукта этих реакций достигает критического значения по цепочке реакций, описанных в начале работы, за счет разложения озона, он способен генерировать фронт ударной волны в реакторе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л.И. Вирин, Р.В. Джагацпаян, Г.В. Караченцев, В.К. Потапов, В.Л. Тальрозе. Ион-молекулярные реакции в газах. Москва, Наука, 1979.
2. G.N. Sargsyan, A.B. Harutyunyan. *Kinetics and Catalysis*, **61**(4), 552 (2020).
3. Я.Б. Зельдович. Теория ударных волн и введение в газодинамику. Изд. АН СССР, Москва, 1946.
4. С.В. Куликов, О.Н. Терновая, С.Л. Черешнев. *Химическая физика*, **12**(3), 340 (1993).
5. С.В. Куликов. *Известия РАН. МЖГ*, **4**, 171 (1997).
6. В.А. Горелов, В.Н. Комаров, М.М. Кузнецов, В.Л. Юмашев. *ТОХТ*, **37**(1), 25 (2003).
7. И.Ф. Кобылкин, В.В. Селиванов, В.С. Соловьев, Н.Н. Сысоев. Ударные и детонационные волны. Методы исследования. М.: Физматлит, 2004.
8. В.К. Кедринский. Гидродинамика взрыва. Эксперимент и модели, Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2000.
9. H.A. Bethe, E. Teller. Deviations from thermal equilibrium in shock waves. Ballistic Research Laboratory. Aberdeen proving ground. Report X-117, 1941.
10. E.E. Muschlitz, T.L. Bailey. *J. Physical Chemistry*, **60**, 681 (1956).
11. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлиховой. Справочник. Физические величины, Энергоатомиздат, 1991.
12. H. Massey. Negative ions. London – New York – Melbourne: Cambridge University Press, 1976.
13. Ю.М. Гершензон, Е.Е. Никитин, В.Б. Роевштейн, С.Я. Уманский. *Химия Плазмы*. Москва: Атомиздат, 1978.
14. R. Backer. *Z. Phys*, **8**, 321 (1921–1922).
15. Б.Л. Рождественский, Н.Н. Яненко. Системы квазилинейных уравнений. Москва: Наука, 1978.
16. Г.Н. Саргсян. *Журнал физической химии*, **86**(11), 1871 (2012).
17. R.W. Fox, P.J. Pritchard, A.T. McDonald. *Introduction to fluid mechanics*. 7th edition.

John Wiley, 2010.

18. **P. Wesseling.** Principles of computational fluid dynamics. New York: Springer-Verlag, 2000.
19. **K. Naidoo, B.W. Skews.** J. Fluid Mech, **676**, 432 (2011).
20. **A.N. Gorban, H.P. Sargsyan.** Kinetics and Catalysis, **27(2)**, 527 (1986).
21. **H.P. Sargsyan.** J. Contemp. Phys., **55**, 354 (2020).
22. **H.P. Sargsyan.** J. Contemp. Phys., **56**, 384 (2021).
23. **G. Lyng, K. Zumbrun.** Physica D, **194**, 1 (2004).
24. **A. Razani.** J. Math. Anal. Appl., **276**, 868 (2002).
25. **W.C. Sheng, T. Zhang.** Discrete and Continuous Dynamical Systems, **25(2)**, 65 (2009).
26. **Wm.G. Hoover, G. Carol, et al.,** Physical Review Letter, **112(14)**, 144 (2014).
27. **A. Valdivia, K.B. Yuceil, J.L. Wagner, N.T. Clemens, D.S. Dolling.** AIAA J., **52(6)**, 1207 (2014).

ՄԱԿԵՐԵՎՈՒՅԹԱՅԻՆ ԱԿՏԻՎ ԿԵՆՏՐՈՆՆԵՐԻ ՋՈՒՐ - ՀԱՆՈԳԵՆԻ
ԲԱՅԱՍԱԿԱՆ ԻՈՆ ԱՌԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ ԱԾԽԱԶՐԱԾԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ՋՐԱԾԻ
ՕՔՍԻԴԱՅՄԱՆ ՄՈԴԵԼԱՎՈՐՈՒՄԸ՝ ԹՈՒՅԼ ՀԱՐՎԱԾԱՅԻՆ ԱԼԻՔՆԵՐԻ
ԱՌԱՋԱՅՄԱՆ ՏԵՍԱՆԿՅՈՒՆԻՑ

Գ.Ն. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Մ.Ա. ԷՎԻՆՅԱՆ, Պ.Ս. ՂՈՒԿԱՍՅԱՆ, Հ.Պ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ

Ներկայացված աշխատանքում մեր կողմից ստացված փորձարարական տվյալների (պուլսացիոն ճառագայթումները՝ պրոպան + օդ խառնուրդում) բացատրման համար օգտագործվում են համակարգչային մոդելավորման հնարավորությունները: Համակարգչային մաթեմատիկական MATHCAD ծրագրի օգտագործմամբ հետազոտվում է մակերեսներին սառեցված ակտիվ կենտրոնների ($\text{H}_2\text{O}\cdot\text{Cl}^-$), կողմից հրահրված իոն մոլեկուլային ստադիաների արդյունքում առաջացած օզոնի մոլեկուլների քայքայման արդյունքում առաջացած ջերմության դերը թույլ հարվածային ալիքների առաջացման գործում:

MODELING OF HYDROCARBONS AND HYDROGEN OXIDATION IN THE PRESENCE OF SURFACE ACTIVE CENTERS WATER – NEGATIVE HALOGEN ION IN TERMS OF THE FORMATION OF WEAK SHOCK WAVES

G.N. SARGSYAN, M.A. EVINYAN, P.S. GUKASYAN, H.P. SARGSYAN

In the presented work, computer modeling possibilities are used to explain the experimental data obtained by us (pulsating rays in a mixture of propane + air). Using the computer mathematical program MATHCAD, the role of heat generated by the decomposition of ozone molecules induced by ion molecules, induced by surface ion-frozen active centers ($\text{H}_2\text{O}\cdot\text{Cl}^-$), in the formation of weak emission waves is investigated.