Исследование протекания химических реакций в условиях мультикапиллярного пневмоэлектрораспыления при варьировании времени жизни капель на примере реакции конденсации фенилгидразина с циклогексаноном

© Д.О. Кулешов,[1] И.А. Громов,[2] И.С. Воронов,[3] И.И. Пиковской,[3] Д.М. Мазур,[4] А.Т. Лебедев,[4] Н.Р. Галль[2]

[1] Институт аналитического приборостроения РАН,
198095 Санкт-Петербург, Россия
[2] Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия
[3] Северный арктический федеральный университет им. М.В. Ломоносова, ЦКП НО „Арктика“,
163002 Архангельск, Россия
[4] Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет,
119234 Москва, Россия
e-mail: hellchemist@yandex.ru

Поступило в Редакцию 5 мая 2026 г.
В окончательной редакции 30 сентября 2026 г.
Принято к публикации 23 октября 2026 г.

Для параметрического исследования реакции конденсации фенилгидразина с циклогексаноном использовали экспериментальную установку, представляющую собой прототип микрокапельного химического реактора. Эксперименты выполняли в условиях мультикапиллярного пневмоэлектрораспыления при пространственных ограничениях на диффузию испаряющихся паров растворителя и варьировании времени жизни капель. Выполнена численная оценка времени жизни капли в указанных условиях. Показано, что увеличение времени жизни капли с 0.18 до 0.6 мс приводит к росту степени превращения исходного вещества в продукт реакции с 9 до 70 % и увеличению фактора ускорения исследуемой химической реакции с $4.7 \cdot 10^6$ до более чем $138 \cdot 10^6$.

Ключевые слова: электрораспыление, микрокапли, микрокапельный химический синтез, микрокапельный химический реактор, Ansys Fluent.

DOI: 10.61011/JTF.2026.12.64057.353-26

К настоящему моменту сформировалось новое научное направление, лежащее на стыке химии, физики и научного приборостроения, часто именуемое в литературе „микрокапельная химия“ [1]. В ходе проведения большого количества исследований [1–5] была показана высокая эффективность использования микрокапель для проведения широкого спектра химических реакций. Эффективность заключается в значительном ускорении химических реакций относительно их протекания в объеме раствора (до миллиардов раз), а также в возможности осуществления межфазных химических взаимодействий, не протекающих в гомогенной среде. Можно выделить следующие актуальные задачи данного направления:

1) масштабирование микрокапельного химического синтеза до уровня возможного применения в препаративных целях, вплоть до промышленного;

2) исследования механизмов ускорения химических реакций при их проведении в условиях аэрозоля.

Решение указанных задач предполагает разработку и изготовление специализированных устройств. Нами была разработана и изготовлена экспериментальная установка-прототип микрокапельного химического реактора (ЭУ), конструкция которой описана в работе [6]. Ключевым элементом данной ЭУ является мультикапиллярная пневмоэлектрораспылительная система (МПС), конструкция которой описана в работе [7]. Применение мультикапиллярного пневмоэлектрораспыления позволило увеличить производительность микрокапельного химического синтеза до уровня единиц грамм в час. В представленном ЭУ химические реакции протекают в ансамбле движущихся электрически заряженных капель. Физико-химические процессы в таком капельном ансамбле многообразны, и на сегодня отсутствует последовательная физическая модель, позволяющая их описать. Однако такая модель крайне необходима для дальнейшего развития микрокапельной химии и решения вышеуказанных актуальных задач данного направления. Представленная работа посвящена первым шагам к созданию подобной модели. Таким образом, целью настоящей работы являлось параметрическое исследование протекания модельной химической реакции (конденсация фенилгидразина с циклогексаноном) в условиях мультикапиллярного пневмоэлектрораспыления при пространственных ограничениях на диффузию испаряющихся паров растворителя и варьировании времени жизни капель.

В настоящей работе с использованием представленной ЭУ исследовалось протекание реакции конденсации

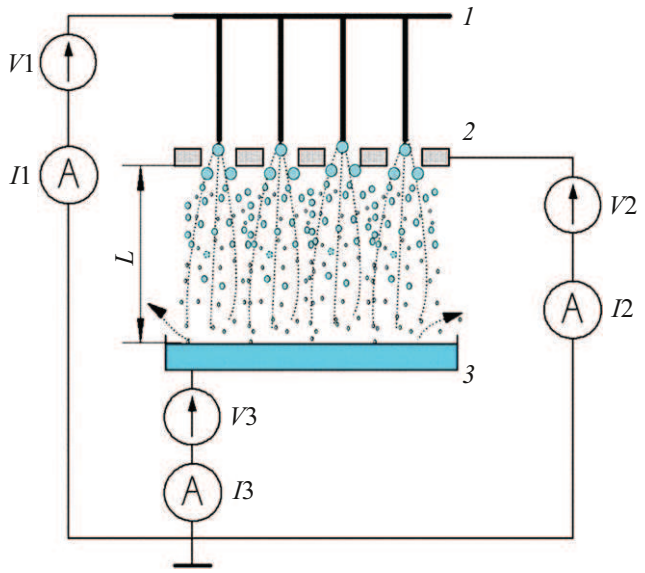


Рис. 1. Схема работы реакторного устройства, входящего в состав ЭУ. *1* — капилляры МПС, *2* — ТЭ, *3* — КСП. $V1$ — блок подачи ЭП $U1$ на капилляры МПС, $V2$ — блок подачи ЭП $U2$ на ТЭ, $V3$ — блок подачи ЭП $U3$ на КСП. $I1$ — ток электрораспыления; $I2$ — ток, протекающий через ТЭ; $I3$ — ток, протекающий через КСП. Пунктирной линией показан поток распыляющего газа.

фенилгидразина (I) с циклогексаноном (II) с образованием фенилгидразона циклогексанона (III). Выбор данной реакции в качестве модельной основан на результатах исследований, в которых изучалось протекание реакции конденсации фенилгидразина с изатином (карбонильным соединением, как и циклогексанон) в микрокаплях, генерируемых при помощи наноэлектрораспылительной ионизации (nESI) и электрораспылительной ионизации с использованием сверхзвукового потока распыляющего газа (ESSI) при варьировании значений параметров, определяющих размер и время жизни микрокапель, в атмосферной части ионного источника масс-спектрометра [8,9]. Схема работы реакторного устройства, входящего в состав ЭУ и в котором происходит распыление реакционных смесей, представлена на рис. 1. Параметрами, характеризующими протекание исследуемой химической реакции и зависящими от параметров, характеризующих работу ЭУ, являлись степень превращения исходного реагента в продукт реакции CR и кажущийся фактор ускорения AAF. Работа ЭУ характеризуется следующими варьируемыми рабочими параметрами: объемная скорость подачи распыляемой жидкости Q_L, объемная скорость подачи распыляющего газа Q_G, распыляющая разность потенциалов $\Delta U = U1 - U2$, электрический потенциал (ЭП) коллектора пробосборника $U3$, расстояние от места возникновения микрокапель до места их осаждения (коллектор системы пробосбора (КСП)) L. В настоящем исследовании были постоянными следующие параметры работы ЭУ: $Q_L = 1.7$ ml/min, $Q_G = 32$ l/min, $U_1 = 3.2$ kV, $U_2 = 0.1$ kV, $U_3 = 0$ kV. Расстояние L варьировалось и принимало значения 30, 60 и 90 mm. Расстояние L является одним из важнейших параметров работы ЭУ, так как определяет время жизни и степень уменьшения объема капли при ее транспорте, а значит, концентрации реагентов в капле.

Методика проведения эксперимента была следующей. Готовилась реакционная смесь состава объемом 80 ml (метанольная среда, $C(\mathbf{I}) = C(\mathbf{II}) = 0.0002$ mol/l) и распылялась в ЭУ (распыление начиналось через 4 min после приготовления реакционной смеси и продолжалось в течение 5 min). В процессе распыления регистрировался общий ток распыления $I1$. После этого КСП несколько раз промывался накопленной жидкостью, из нее отбиралась аликвота, которая разбавлялась в 10 раз метанолом, после чего отбирался 1 ml полученного раствора, который подвергался масс-спектрометрическому анализу в сочетании с высокоэффективной жидкостной хроматографией (ВЭЖХ) по методике, описанной в работе [6].

По полученным данным рассчитывались значения CR (I) в (III) по методике, описанной в [6], а также значения A_P/A_R, где A_P — площадь хроматографического пика по молекулярному иону для (III), A_R — площадь хроматографического пика по молекулярному иону для (II). Данная процедура повторялась не менее двух раз для одного набора значений параметров работы ЭУ. После этого рассчитывалось среднее значение A_P/A_R. Далее с помощью полученной ранее кинетической кривой ([6], Fig. 4, кривая *1*) определялось время t_2, показывающее, за какой промежуток времени после приготовления реакционной смеси реакция, проводимая в объеме гомогенного раствора, будет иметь то же значение A_P/A_R, какое имеет реакционная смесь после распыления в ЭУ. Оценка кажущегося фактора ускорения AAF осуществлялась путем сравнения времени t_2 и времени реакции в условиях аэрозоля в ЭУ (времени t_1). Предполагается, что время t_1 равно времени жизни капли и соответственно $\mathrm{AAF} = t_2/t_1$. Таким образом, для оценки ускорения химических реакций в условиях ЭУ крайне необходимо знать время жизни капли.

Приблизительная оценка времени жизни электрически заряженных капель (капли) при пневмоэлектрораспылении в ЭУ проведена с помощью моделирования их движения в электрических и газодинамических полях. В условиях пневмоэлектрораспыления на каплю действуют силы электрического поля, распыляющего газа и силы трения об окружающий атмосферный воздух, а также силы поля объемного заряда. Скорость капель складывается из скорости, полученной от несущего газа, и скорости, приобретенной от воздействия электрического поля. В процессе движения капель к КСП она сильно изменяется и зависит от распределения скорости несущего газа и электрического поля между транспортным противоэлектродом (ТЭ) и КСП. Скорость капель

преимущественно определяется скоростью несущего газа на начальных участках траектории. Однако скорость газа уменьшается по мере его удаления от распылительных капилляров (в ~ 5 раз на расстоянии в 50 mm), и ближе к КСП электрическое поле начинает вносить значительный вклад в скорость движения капель.

При расчете времени жизни была использована упрощенная модель со следующими допущениями: не учитывается объемный заряд ансамбля капель; ансамбль капель состоит из частиц одинакового размера, т. е. капли представлены в виде группы одинаковых частиц со средними параметрами; не берется в расчет испарение капель и изменение их заряда в процессе движения от капилляров к КСП. Все расчеты велись в таунсендовском приближении. Расчеты времени жизни капель были выполнены в программе Simion-8, а оценка распределения скорости газа — в ANSYS Fluent версии 2021R. Для расчета капли представлялись в виде одинаковых ионов с определенным значением массы и заряда, которые вычислялись для распыленной средней капли. Для определения параметров такой капли использовались экспериментальные значения тока распыления и объемного расхода газа. Электрический заряд капли вычислялся по формуле Рэлея, которая показывает величину электрического заряда, необходимую для ее распада:

$$q_{Ry} = 8\pi(\varepsilon_0 \gamma R^3)^{1/2}, \qquad (1)$$

где ε_0 — электрическая постоянная, равная $8.85 \cdot 10^{-12}$ F/m, γ — поверхностное натяжение метанола, равное 23 mN/m [8], R — радиус капли. Ток (I) и объемный расход жидкости (Q_L) выражаются через радиус средней частицы R и количество таких частиц N:

$$Q = \frac{4/3\pi R^3 N}{t}, \qquad (2)$$

$$I = \frac{N q_{Ry}}{t}. \qquad (3)$$

Из формул (1)–(3) и экспериментальных данных вычисляются значение радиуса, потом из (1) — величина заряда. В итоге расчетный средний диаметр капель был равен приблизительно 20 μm для всех расстояний от ТЭ до КСП; величина заряда — $(2-3) \cdot 10^6$,e, а масса — $(2-3) \cdot 10^{12}$ Da. Масса находится по известному диаметру и плотности метанола. Разные значения заряда для разных расстояний до КСП получаются из-за разных токов электрораспыления, а масса — из-за разного количества капель. В качестве расчетной области была взята часть реакторного устройства МПС, состоящая их четырех капилляров, ТЭ и КСП. Геометрические размеры капилляров МПС и ТЭ представлены в статье [7].

Для расчета времени жизни капли область движения капель разбивалась на несколько участков: первый участок — с большим значением напряженности электрического поля (в области ТЭ), несколько участков по 10 mm (количество определяется величиной L) и последний участок порядка 20 mm перед КСП. В каждой

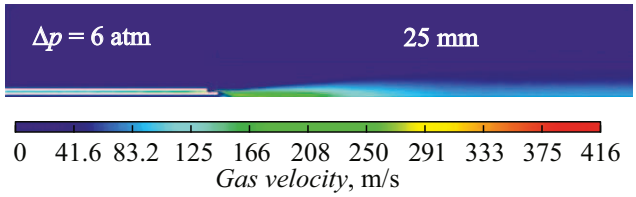


Рис. 2. Распределение скорости газа в области капилляра при разнице давлений на его границах 6 atm. На растояниях от капилляра от 25 до 90 mm скорость газа почти постоянная и имеет значение порядка 50 m/s.

зоне по очереди рассчитывались траектории движения ионов с параметрами средней капли. На каждом участке запускалось по 500 ионов на капилляр. При этом в каждом участке ионам присваивалась новая начальная скорость, равная средней скорости газа на этом участке для учета силы трения и распределения скорости газа. Расчетные данные по скорости газа за капилляром, полученные в результате решения системы уравнений Навье–Стокса в осесимметричной постановке при помощи программы ANSYS Fluent, представлены на рис. 2. Для каждого участка определялось время пролета ионов, имитирующих капли. Сумма времен для каждого участка дает общее время жизни капли, определяемое в рамках данной модели.

Расчеты показали, что время в основном определяется движением капель в почти бесполевом пространстве (третий участок), где скорость газа, передаваемая каплям, принимает значения порядка 50–80 m/s.

Значения параметров работы ЭУ, значения CR, A_P/A_R, t_2 и AAF, расчитанные на основании полученных экспериментальных данных, а также теоретически расчитанные значения t_1 представленны в таблице. Для $I1$, CR и A_P/A_R, t_2 и AAF значения даны в виде диапазона „среднее значение параметра $\pm$ среднеквадратичное отклонение“.

Как можно видеть из таблицы, увеличение расстояния L приводит к увеличению времени жизни капель t_1, CR (I) в (III) и кажущегося фактора ускорения AAF, т. е. на основании полученных данных можно утверждать, что увеличение времени жизни капли приводит к увеличению степени превращения исходного реагента в продукт реакции и кажущегося фактора ускорения исследованной химической реакции. Согласно имеющимся на сегодняшний день представлениям о механизмах ускорения химических реакций в микрокаплях (в условиях аэрозоля) [2,4,10], это обусловлено испарением капель в процессе их движения, что приводит к увеличению концентрации реагирующих веществ, а также увеличению отношения площади поверхности капли к ее объему, что делает значительным вклад поверхностных эффектов на границе раздела фаз „жидкость–газ“ в ускорение химических реакций. Полученные результаты хорошо согласуются с экспериментальными результатами других научных групп. В частности, в работах [8,9]

Значения параметров работы ЭУ и химической реакции

L, mm	$I1$, μA	CR, %	A_P/A_R, rel. un.	t_1, ms	t_2, ms	AAF, rel. un.
30	2.4 ± 0.2	9 ± 2	2 ± 0.5	0.18	$0.9 \cdot 10^6 \pm 0.3 \cdot 10^6$	$4.7 \cdot 10^6 \pm 1.5 \cdot 10^6$
60	1.9 ± 0.4	65 ± 0.1	37 ± 2	0.3	$22.7 \cdot 10^6 \pm 1.4 \cdot 10^6$	$75.2 \cdot 10^6 \pm 4.7 \cdot 10^6$
90	2 ± 0.4	70 ± 5	121 ± 14	0.6	$> 82.8 \cdot 10^6$	$> 138 \cdot 10^6$

на примере реакции конденсации фенилгидразина с изатином с образованием соответствующего гидразона показано увеличение степени превращения исходного реагента в продукт реакции при увеличении расстояния, преодолеваемого каплями (достигнуто значение кажущегося фактора ускорения $\sim 10^4$). Представленная в настоящей работе модель будет развита и дополнена в дальнейших исследованиях.

Финансирование работы

Исследование в части проведение масс-спектрометрических экспериментов выполнено в рамках государственного задания (шифр научной темы FFZM-2025-0006) с использованием оборудования ЦКП НО „Арктика“.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] X. Yan. Int. J. Mass Spect., **468**, 116639 (2021). DOI: 10.1016/j.ijms.2021.116639
[2] D.T. Holden, B.A. Shira, M.Q. Edwards, N.M. Morato, R.G. Cooks. Chem. Sci., **16** (37), 17020 (2025). DOI: 10.1039/D5SC04781A
[3] A.T. Lebedev. Russ. Chem. Rev., **84** (7), 665 (2015). DOI: 10.1070/RCR4508
[4] Z. Wei, Y. Li, R.G. Cooks, X. Yan. An. Rev. Phys. Chem., **71** (13), 3 (2020). DOI: 10.1146/annurev-physchem-121319-110654
[5] X. Wei, X. Fan, S. Gao, J. Pan, K. Yu. Chin. J. Chem., **44** (7), 1039 (2026). DOI: 10.1002/cjoc.70399
[6] D.O. Kuleshov, I.A. Gromov, I.I. Pikovskoi, A.A. Onuchina, I.S. Voronov, D.M. Mazur, A.T. Lebedev. React. Chem. Eng., **9** (10), 2683 (2024). DOI: 10.1039/D4RE00264D
[7] И.А. Громов, Д.О. Кулешов, А.А. Дьяченко, С.В. Булович, А.А. Васильев. ЖТФ, **94** (9), 1532 (2024). DOI: 10.61011/JTF.2024.09.58674.63-24
[8] R.M. Bain, C.J. Pulliam, S.T. Ayrton, K. Bain, R.G. Cooks. Rapid Commun. Mass Spectrom., **30** (16), 1875 (2016). DOI: 10.1002/rcm.7664
[9] B.M. Marsh, K. Iyer, R.G. Cooks. J. Am. Soc. Mass. Spectrom., **30** (10), 2022 (2019). DOI: 10.1007/s13361-019-02264-w
[10] G. Rovelli, M.I. Jacobs, M.D. Willis, R.J. Rapf, A.M. Prophet, K.R. Wilson. Chem. Sci., **11** (48), 13026 (2020). DOI: 10.1039/d0sc04611f