

ХОЛОДНОПЛАМЕННОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЦИКЛОГЕКСАНА. ПАРАМЕТРИЧЕСКИЕ
ХАРАКТЕРИСТИКИ

А. А. МАНТАШЯН и Ш. Э. ШАГИНЯН

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

Изучены феноменологические характеристики холодных пламен циклогексана. Установлено, что холодные пламена циклогексана возникают при низких температурах, начиная с $\sim 230^\circ\text{C}$ ($\text{C}_6\text{H}_{12}:\text{O}_2=1:1$). Определена температурная зависимость предельного давления P , выше которого наблюдаются холодные пламена. Установлено, что в зависимости от условий (P , T , $\text{C}_6\text{H}_{12}:\text{O}_2$) холодные пламена проявляется в виде резкого подъема и спада температуры ΔT , либо нескольких последовательных накладывающихся друг на друга таких скачков ΔT .

Показано, что при холоднопламенном окислении как циклогексана, так и алканов и алкенов, наблюдается явление отрицательного температурного коэффициента, но при более низких температурах ($\sim 265^\circ\text{C}$).

Рис. 4, библиограф. ссылок 6.

Явление холодных пламен (ХП), сопровождающее окисление простейших алкановых и алкеновых углеводородов, подробно изучено на радикальном уровне [1,2], что позволило установить цепную природу этого явления. В то же время ХП циклических углеводородов мало изучены даже в феноменологическом аспекте. Вместе с тем, эти углеводороды и, в частности циклогексан, содержатся в различных углеводородных топливах и, очевидно, их холоднопламенное превращение должно иметь определенное воздействие на горение этих топлив: на инициирование и развитие процесса горения, скорость и полноту сгорания. Тем более, что сейчас встает необходимость изучения химической кинетики процессов воспламенения углеводородов в различных практических условиях и, в частности, при воспламенениях в режиме быстрого сжатия [3]. Действительно, как было установлено в [1,2], с появлением холоднопламенной вспышки в случае алканов и алкенов наблюдается резкое возрастание концентрации свободных радикалов и, в частности пероксидных радикалов RO_2 , достигающих величин $\sim 10^{14}-10^{15}$ *част./см³*,

практически на два порядка превышающих концентрации радикалов в режиме медленного окисления. Такое импульсное возрастание концентрации при низких температурах (холодное пламя в алканах и алкенах возникает при температурах $\sim 320\div 350^\circ\text{C}$), безусловно, должно иметь эффективное воздействие на горение и воспламенение основного топлива. Воздействие циклогексана на горение топлива может быть более эффективным, т.к. они возникают при еще более низких температурах [4]. Однако наряду с этим наблюдением в работе [4] холоднопламенные вспышки циклогексана, в отличие от холодных пламен алканов и алкенов, характеризуются относительно длительными периодами задержки, иногда достигая $3\div 5$ мин. Этот экспериментально наблюдаемый факт может быть связан с тем, что данные в [4] были получены в реакторе малого объема ($V \sim 150 \text{ см}^3$), который характеризуется большим значением $S/V > 0,96 \text{ см}^{-1}$ (S – поверхность, а V – объем реактора), что благоприятствует обрыву цепей и, естественно, в результате может оказать замедляющее, а также тормозящее воздействие на процесс ХП горения. Так, согласно данным [5], уменьшение диаметра реактора (увеличение S/V) приводит к уменьшению числа холоднопламенных вспышек и снижению их интенсивности, а при определенных S/V – и к полному исчезновению ХП.

Авторы работы [4] изучали влияние различных покрытий поверхности реактора на характеристики ХП циклогексана и установили, что они также влияют на период индукции появления холоднопламенной вспышки. Очевидно, что и изменение S/V – и характер покрытий поверхности реактора влияют на обрыв цепей и, тем самым, на продолжительность периода индукции, вероятно, и на другие характеристики явления ХП.

В настоящей работе поставлена задача изучить феноменологические характеристики ХП циклогексана в реакторе с большим объемом в условиях, когда воздействие фактора $S/V = 0,65 \text{ см}^{-1}$ существенно уменьшено, что должно позволить изучить процесс в условиях, благоприятных для полного проявления особенностей ХП циклогексана.

Полная информация о феноменологических проявлениях ХП циклогексана, наряду с данными о радикалах и их кинетическом поведении, позволят установить истинную природу этого явления и механизм возникновения и затухания ХП вспышек в циклических углеводородах, установить отличия и общность их с углеводородами линейного строения – алканами и алкенами.

Экспериментальная часть

Опыты проводились в статичных условиях на вакуумной установке в кварцевом цилиндрическом реакторе объемом $V = 840 \text{ см}^3$ ($d = 7,3 \text{ см}$, $l = 20 \text{ см}$), $S/V = 0,65 \text{ см}^{-1}$. Реактор обогревался терморегулируемой электропечью. Температура в реакторе регистрировалась тонкой хромель-алюмелевой термопарой и записывалась на

потенциометре. Реагирующая смесь готовилась непосредственно в предварительно нагретом и откачанном реакторе, в который из ловушки подавались пары циклогексана при давлениях ниже упругости пара при комнатной температуре (<80 Торр). Затем в реактор быстро (импульсно) подавался кислород из стеклянных баллонов. За давлением в реакторе следили с помощью ртутных манометров. Воспроизводимость результатов экспериментов свидетельствует о том, что перемешивание реагентов в реакторе происходит достаточно быстро.

Основные опыты проводились с реагирующей смесью при соотношении углеводород-кислород = 1:1. В отдельных опытах это соотношение менялось. По ходу процесса записывалось изменение температуры и давления, а также проводился анализ на израсходованный углеводород и образование промежуточных продуктов окисления циклогексана.

Анализы проводились хроматографически и фотоколориметрически. Хроматографический анализ циклогексана проводился на газо-жидкостном хроматографе с колонкой, заполненной PEG20M, $l = 4$ м, $d = 2$ мм. Такие продукты, как CH_4 , CH_3CHO , C_2H_6 , CH_3OH , разделялись на колонке парапек Q – $l = 2,5$ м, $d = 3$ мм, а CO анализировалась на колонке, заполненной молекулярным ситом 5E – $l = 2,5$ м, $d = 4$ мм.

В первом случае детектор пламенно-ионизационный а во втором – катарометр. Формальдегид анализировался фотоколориметрически с использованием хромотроповой кислоты.

Результаты опытов и их обсуждение

Прежде всего необходимо отметить, что ХП циклогексана действительно возникают при более низких давлениях и температурах, чем в случае алканов и алкенов, несмотря на то, что энергии С-Н связей в циклогексане, алканах и алкенах практически одинаковые [6]. Наряду с этим следует отметить, что ХП циклогексана характеризуются относительно небольшими временами задержек. Кроме того, ХП циклогексана в зависимости от условий (P , $T_{\text{реак.}}$, $\text{C}_6\text{H}_{12}:\text{O}_2$) проявляются как в виде одиночного пика резкого возрастания и спада температуры ΔT , так и нескольких последовательно плохо разрешенных во времени, накладывающихся друг на друга пиков ΔT .

На рис. 1 приводятся различные случаи ХП в зависимости от указанных параметров (структура ХП вспышки по температурным скачкам ΔT). Как видим, наблюдаются ХП как с единичным пиком ΔT с резким возрастанием и спадом температуры ΔT (рис.1а), так и несколькими пиками по ΔT , накладывающимися друг на друга (рис.1, б, с). Однако в этом случае спад температуры после последнего пика ΔT происходит медленнее и растянут во времени. При определенных условиях (рис. 1, d) наблюдаются два пика, хорошо разделенные во времени. Следует отметить, что

в работе [4] не отмечаются структурные особенности ХП вспышки по ΔT , что также может быть результатом влияния S/V реактора на эту характеристику ХП вспышки. Общим во всех случаях является то, что все разновидности ХП вспышек циклогексана наблюдаются при более низких температурах и давлениях, чем в случае алканов и алкенов.

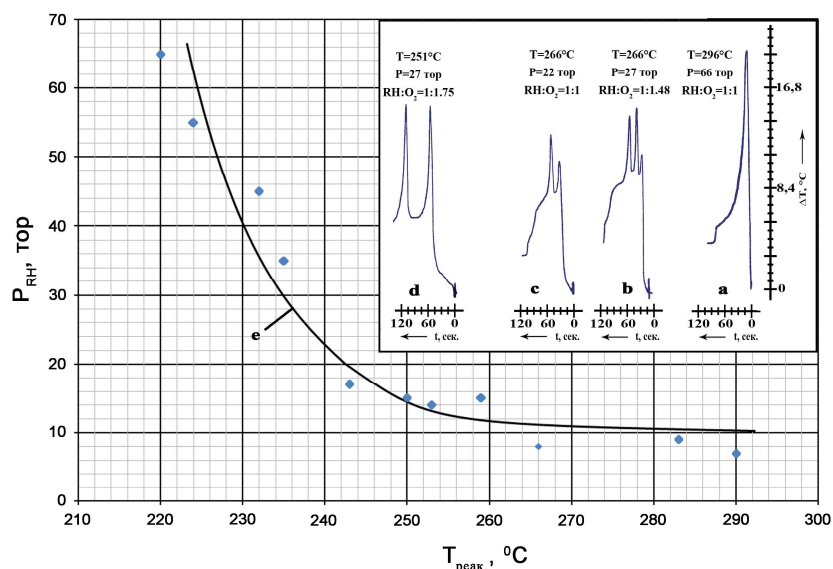


Рис. 1. Зависимость предельного давления ХП циклогексана ($RH:O_2=1:1$) от температуры (кр. е). Различные типы проявлений ХП вспышек в зависимости от P , T , $RH:O_2$: а – $P_{RH}=66 \text{ Torr}$, $RH:O_2=1:1$, $T_{\text{реак.}}=296^\circ\text{C}$; б – $P_{RH}=27 \text{ Torr}$, $RH:O_2=1:1,48$, $T_{\text{реак.}}=266^\circ\text{C}$; в – $P_{RH}=22 \text{ Torr}$, $RH:O_2=1:1$; $T_{\text{реак.}}=266^\circ\text{C}$; д – $P_{RH}=27 \text{ Torr}$, $RH:O_2=1:1,75$, $T_{\text{реак.}}=251^\circ\text{C}$.

Температурная зависимость предельных давлений, выше которых наблюдаются ХП вспышки, приводится на том же рис. 1 (кр. е).

Во всем изученном диапазоне температур предельные давления, приведенные на рис. 1, существенно ниже, чем полученные в работе [4] значения для такой же смеси $C_6H_{12}:O_2=1:1$. Так, при $T = 280\div 300^\circ\text{C}$ в нашем случае $P_{\text{пред}} < 10 \text{ Torr}$, тогда как, по данным [4], $P_{\text{пред}} < 70 \text{ Torr}$. Это отличие увеличивается с понижением температуры. Таким образом, мы видим результат влияния S/V реактора на величину предельного давления, при котором возникают ХП циклогексана. Отметим также, что время задержек (период индукции появления ХП) в нашем случае также существенно ниже, чем зафиксированные в [4], что также является следствием влияния S/V реактора. Если, например, при наиболее низкой температуре (230°C) время задержки в нашем случае для той же смеси $C_6H_{12}:O_2=1:1$ составляет 3 мин, то, по данным [4], время задержек достигает 5 мин.

Эксперименты показывают, что в зависимости от состава реагирующей смеси $\text{RH}:\text{O}_2$ и исходного давления циклогексана $\text{P}_{\text{C}_6\text{H}_{12}}$ в реагирующей смеси при одной и той же начальной температуре реактора ($T_{\text{реак.}}$) могут наблюдаться ХП вспышки с различными структурами изменения ΔT . На рис. 2 приводятся эти изменения при $T_{\text{исх}}=265^\circ\text{C}$ и $\text{P}_{\text{C}_6\text{H}_{12}}=22 \text{ Torr}$ для смесей с различным содержанием кислорода: $\text{RH}:\text{O}_2=1:0,5$ до $1:2,1$. На рис. 3 приводится зависимость максимальных разогревов ΔT от содержания кислорода в реагирующей смеси, полученная в том же диапазоне изменения $\text{RH}:\text{O}_2=1:0,5$ до $1:2,1$, но при более низком давлении циклогексана – $\text{P}_{\text{C}_6\text{H}_{12}}=12 \text{ Torr}$ и более низкой температуре $T_{\text{исх}}=251^\circ\text{C}$. В этом случае во всем диапазоне изменения состава реагирующей смеси наблюдались одиночные пики по ΔT .

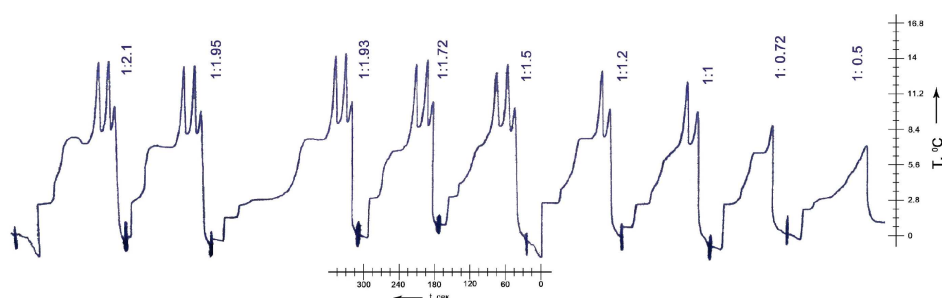


Рис. 2. Разогревы ΔT в ХП циклогексана при различных содержаниях кислорода в реагирующей смеси: $\text{RH}:\text{O}_2$ – от $1:0,5$ до $1:2,1$; $T=265^\circ\text{C}$; $\text{P}_{\text{RH}}=22 \text{ Torr}$.

Данные рис. 2 показывают, что при $\text{P}_{\text{C}_6\text{H}_{12}}=22 \text{ Torr}$ и малом содержании кислорода ($\text{RH}:\text{O}_2=1:0,5$) наблюдается единичный пик ΔT с резким возрастанием и медленным (плавным) понижением температуры. Повышение содержания кислорода приводит к появлению второго пика ΔT ($\text{RH}:\text{O}_2=1:0,72$), который с увеличением кислорода в исходной смеси ($\text{RH}:\text{O}_2=1:1$) возрастает и превосходит первый пик. Дальнейшее повышение содержания кислорода приводит к увеличению числа пиков ΔT . Во всех случаях после последнего пика спад температуры происходит менее резко. Обращает на себя внимание и то, что с повышением содержания кислорода в исходной реагирующей смеси разогревы (ΔT) увеличиваются, достигая предельных значений, и далее с увеличением содержания кислорода практически не меняются. Это обстоятельство более наглядно видно на рис. 3, когда во всем диапазоне изменения $\text{RH}:\text{O}_2$ наблюдается ХП вспышка с единичным пиком ΔT . Разогревы ΔT увеличиваются с повышением содержания кислорода в реагирующей смеси и достигают предельных значений $\Delta T=8^\circ\text{C}$. Очевидно, наблюдаемые закономерности (рис. 2 и 3) связаны с выгоранием

реагентов – либо углеводорода (RH), либо кислорода (O₂), в зависимости от соотношения RH:O₂.

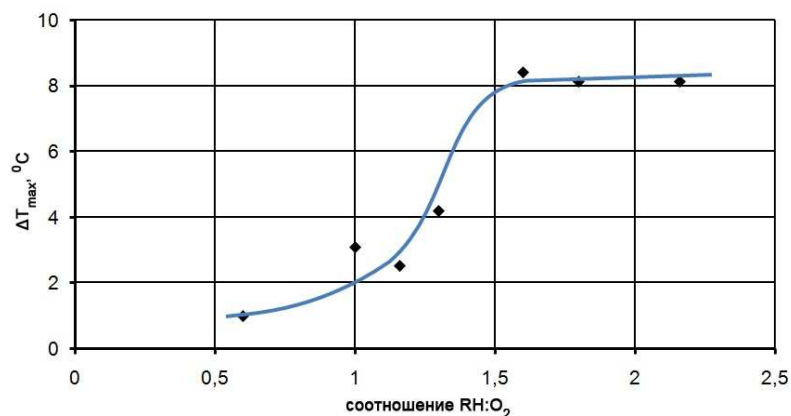


Рис. 3. Изменение разогрегов ($\Delta T_{\max}$) в режиме ХП при различных содержаниях кислорода в реагирующей смеси (RH:O₂ от 1:0,6 до 1:2,16). T=251°C, P_{RH}=12 Torr.

В связи с этим следует отметить, что вместе с возрастанием температуры в ходе ХП вспышки наблюдается также возрастание давления в реакторе, достигающее величин $\Delta P=10\div 11$ Torr, которое на несколько Torr уменьшается после затухания вспышки и остается постоянным. Далее, практически во всех случаях, в реагирующей системе во времени заметных изменений содержания циклогексана не наблюдается, т. е. дальнейшее протекание процесса заторможено. Вместе с тем в продуктах реакции обнаруживается ряд соединений, таких, как метан, формальдегид, ацетальдегид, этан, метанол, CO, CO₂, H₂, т. е. соединения с меньшим числом атомов углерода, чем исходный углеводород. Необратимое возрастание давления и образование этих продуктов говорит о том, что ХП превращение циклогексана протекает с раскрытием кольца и образованием указанных и других пока не идентифицированных продуктов. Важно отметить также, что в результате ХП вспышки расход циклогексана достигает 15÷20%, тогда как в случае алканов расход исходного углеводорода не превышает 5÷6% [1,2]. Изучение детальной кинетики процесса в ходе самой ХП вспышки должно быть предметом специальных исследований, что позволит установить химический механизм процесса, а следовательно, и причины, приводящие к явлению ХП в случае окисления циклогексана.

Исследование стабилизированных ХП алканов и алкенов с обнаружением свободных радикалов и изучение их кинетического поведения при различных температурах стабилизированного пламени позволили сделать вывод о том, что ХП является цепным взрывом, который тормозится при возрастании температуры пламени по ходу развития процесса (вследствие саморазогревов) и в результате этого

перехода процесса в область отрицательного температурного коэффициента (ОТК) [2].

На рис. 4 представлены экспериментальные данные по изменению ΔT в ходе ХП вспышки циклогексана, полученные при различных начальных температурах в реакторе в интервале $T_{\text{реакт.}}=230\div290^\circ\text{C}$, для смесей $\text{RH}:\text{O}_2=1:1$ и $P_{\text{RH}} = 70 \text{ Torr}$, когда наблюдаются единичные пики по ΔT . Как видим, с повышением начальной температуры в реакторе наблюдается повышение интенсивности ХП вспышки (ΔT), а затем уменьшение ее с дальнейшим повышением начальной температуры в реакторе ($T_{\text{реакт.}}$). Максимум на кривой зависимости $\Delta T-T_{\text{реакт.}}$ (рис. 4) достигается при 265°C , наглядно проявляя явление ОТК, которое было установлено в случае ХП алканов и алкенов – нециклических углеводородов [1, 2]. Однако в данном случае, в отличие от алканов и алкенов, ОТК наблюдается при более низких температурах, начиная с 265°C , тогда как в случае алканов и алкенов – при $350\div360^\circ\text{C}$.

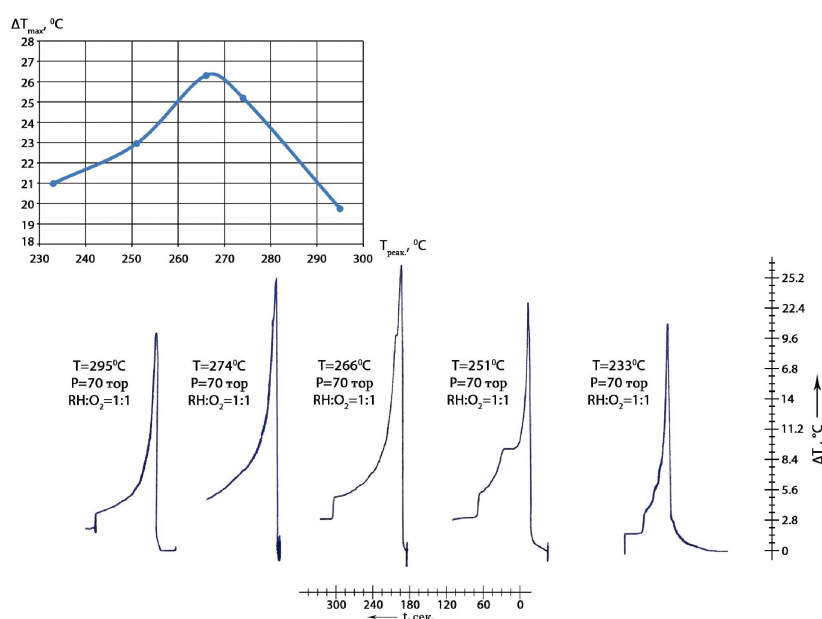


Рис. 4. Зависимость максимальных разогревов ΔT от исходной температуры в реакторе.

Несмотря на указанные отличия, тем не менее, полученные результаты, очевидно, свидетельствуют об общности причин, приводящих к появлению и затуханию ХП вспышек при окислении циклогексана и углеводородов линейного строения.

Таким образом, явление ХП при окислении циклогексана в феноменологическом аспекте идентично ХП алканов и алкенов. Однако они отличаются тем, что появляются при более пониженных температурах и давлениях, несмотря на то, что энергия С-Н связи в исходных углеводородах практически одинаковая.

Вероятно, отличаются соединения, ответственные за разветвления цепей, в частности, в периоде индукции появления ХП. Кроме того, ХП окисления циклогексана при определенных параметрах характеризуется последовательными, накладывающимися друг на друга пиками по ΔT (возрастающими и спадающими).

Авторы выражают благодарность Э.М.Макарян, А.М.Аветисян и П.С.Гукасяну за помощь при организации и проведении экспериментов, а также постоянное внимание к работе.

ՑԻԿԼՈՅԵՔՍԱՆԻ ՍԱՌԸ ԲՈՑԱՅԻՆ ՕՔՍԻԴԱՑՈՒՄԸ: ՊԱՐԱՄԵՏՐԻԿ ԲՆՈՒԹԱԳԻՐԸ

Ա. Ն. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ և Շ. Է. ՇԱՀԻՆՅԱՆ

Ուսումնասիրվել են ցիկլոհեքսանի սառը բոցերի ֆենոմենոլոգիական բնութագրերը: Ցույց է տրվել, որ ցիկլոհեքսանի սառը բոցերը առաջանում են ցածր ջերմաստիճաններում, սկսած 230°C ($\text{C}_6\text{H}_{12}:\text{O}_2=1:1$): Որոշվել է ցիկլոհեքսանի սահմանային ճնշման ջերմաստիճանային կախումը, որից բարձր դիտվում են ցիկլոհեքսանի սառը բոցերը: Բացահայտվել է, որ կախված սկզբնական պարամետրերից (P , T , $\text{C}_6\text{H}_{12}:\text{O}_2$) սառը բոցերի առաջացումը բնութագրվում է ջերմաստիճանի մեկական կտրուկ թռիչքային փոփոխությամբ, իսկ որոշ դեպքերում՝ մի քանի վերադրվող թռիչքներով: Պարզվել է, որ, ինչպես ալկանների և ալկենների դեպքում, այնպես էլ ցիկլոհեքսանի սառը բոցերի դեպքում դիտվում է բացասական ջերմաստիճանային գործակցի երևույթը, սակայն ավելի ցածր ջերմաստիճանում ($\sim 265^{\circ}\text{C}$):

CYCLOHEXANE COOL FLAME OXIDATION. PARAMETRICAL PECULIARITIES

A. A. MANTASHYAN and Sh. E. SHAHINYAN

Peculiarities of cyclohexane cool flame oxidation have been studied. It is shown that cool flame appears at low temperatures from $\sim 230^{\circ}\text{C}$. The temperature dependency upper limit of pressure, established for $\text{C}_6\text{H}_{12} = 1:1$ mixture. Consecutive cool flame is characterized by one or a few temperature flashes (ΔT). The number and characteristics of this flashes depends on initial temperature, pressure in the reactor and composition of hydrocarbon – oxygen mixture. Temperature dependency ΔT on initial temperature in reactor, when cool flame characterized by one flash was studied for $\text{C}_6\text{H}_{12} = 1:1$ mixture. It is found that ΔT raises by increasing of initial temperature of reactor T_{in} up to $T=265^{\circ}\text{C}$ then decreases. This negative temperature coefficient (NTC) phenomena has been observed for alkynes and alkenes for relatively high temperature (350°C) while the temperature of NTC in the case of cyclohexane is lower (265°C). It's necessary to mention that in the same time the consumption of cyclohexane in cool flame is more (15-20%) than for alkynes and alkenes (5-7%). It is established that simultaneously with temperature raising

pressure raises too and then practically doesn't change. Experimentally was observed that during cool flame are formed different intermediates (with low number of carbon atoms) such as CH_3OH , CH_2O , CH_3CHO , C_2H_4 , CO , CO_2 , H_2 and other non identify intermediates yet. These results obviously mean that cool flame oxidation of cyclohexane accompanied with cycle opening. Achieved results indicate the necessity for more detail kinetic study of cool flame phenomena based on data of intermediates and especially free radicals.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Лукасян П.С., Манташян А.А., Саядян Р.А.* // Физика горения и взрыва, 1976, т.12, №5, с.789.
- [2] *Mantashyan A.A.* // The Combustion Institute. Pittsburgh, Pennsylvania, 1994, pp. 927-932.
- [3] *Westbrook Ch.K.* // Proceedings of the combustion institute 2000, v. 28, pp.1563-1577.
- [4] *Bonner B.H., Tipper C.F.H.* // The Combustion Institute. Pittsburgh, Pennsylvania, 1965, pp. 145-150.
- [5] *Лукасян П.С.* // Автореф. дисс. "Особенности газофазного окисления углеводородов и каталитического гидрирования различных соединений в двухсекционном реакторе" доктора хим. наук. Ереван, 1999.
- [6] *Denisov E.T., Denisova T.G.* // Handbook of antioxidants. 2000.