

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 60, №5, 2007 Химический журнал Армении

УДК 541.124. 7:518.5

ТЕМПЕРАТЕРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПРЕДЕЛОВ ПО ДАВЛЕНИЮ
И ПЕРИОДОВ ИНДУКЦИИ ХОЛОДНЫХ ПЛАМЕН ЦИКЛОГЕКСАНА

А. А. МАНТАШЯН и Ш. Э. ШАГИНЯН

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

Поступило 15 XI 2007

В сопоставимых условиях изучены температурные зависимости пределов по давлению и времен задержек (периодов индукции) холодных пламен циклогексана с целью установления параметрических взаимосвязей между этими характеристиками. Установлено, что температурная зависимость периодов индукции τ во всем интервале ($T = 500-580$ К) описывается единой экспоненциальной функцией $\tau = \exp(-E/RT)$ с $E = 25$ ккал/моль, тогда как предел критических давлений P_k не описывается единой линейной зависимостью в координатах $\lg P_k - \frac{1}{T}$.

Рис. 3, библиографические ссылки 5.

К важнейшим характеристикам холоднопламенного превращения углеводородов следует отнести пределы по давлению и периоды или времена задержек появления холодного пламени. Эти параметры характеризуют активность данного углеводорода и, следовательно, его инициирующее и активизирующее воздействие на процессы самовоспламенения и горения углеводородных топлив, в которых они содержатся в качестве примесей или специальных добавок. Знание таких параметров необходимо при реализации горения в тех или иных целях в горелочных устройствах различного назначения. Как уже установлено [1-3], холодные пламена циклогексана появляются при значительно более низких температурах и давлениях углеводород-кислородных смесей, чем холодные пламена алканов и алкенов, в частности, пропана, бутана, пропилена [4,5]. Относительно времени задержки и пределов появления холодных пламен циклогексана получены противоречивые данные [1, 2 и 3], что было объяснено в [1,2] отличием удельной поверхности реакционного пространства (реактора) S/V (где S – поверхность, а V – объем реактора). В силу высоких значений S/V реактора (реактора с малым объемом 150 см³), оказывающего подавляющее воздействие на развитие цепной

реакции, наблюдались большие времена задержек и более высокие предельные давления появления холодного пламени циклогексана[3], чем в [1, 2].

В настоящем сообщении изучены предельные давления P_k и времена задержек t появления холодных пламен в циклогексан-кислородных смесях в реакторе с относительно малым S/V ($V=840 \text{ см}^3$) с целью установления параметрических взаимосвязей между ними.

Методика эксперимента

Эксперименты проводились в диапазоне температур 500-580 К. Процесс изучался в статических условиях в кварцевом реакторе с $V=840 \text{ см}^3$ ($d= 7,3$; $l= 20 \text{ см}$) на вакуумной установке. Установка и методика эксперимента подробно описаны в [1,2]. Опыты проводились при соотношении $C_6H_{12}:O_2=1:1$, когда холоднопламенная вспышка при критическом давлении характеризуется единичным пиком ΔT саморазогрева. Как было показано в [1,2], в зависимости от условий (P , T , состав реагирующей смеси $C_6H_{12}:O_2$) холоднопламенная вспышка может иметь структуру из нескольких пиков ΔT , накладывающихся друг на друга.

Разогревы измерялись с помощью тонких, практически безынерционных хромель-алюмелевых термопар, помещенных в реактор в тонкостенных кварцевых чехлах. Сигнал по скачку температуры записывался на самописце. Вначале в откаченный реактор, термостатированный при данной температуре, напускался циклогексан при определенном давлении путем испарения его из ловушки, присоединенной к реактору. Затем напускался кислород из стеклянных баллонов установки. Рабочее давление циклогексана в реакторе всегда было ниже упругости его пара при комнатной температуре ($70\text{-}80 \text{ Torr}$). За давлением следили с помощью ртутных манометров. Время задержки (в изученном интервале температур определялось при предельных давлениях появления холоднопламенных вспышек. Выше этих критических давлений внутри области холоднопламенного окисления эти времена сокращаются. Для определения предельного давления, выше которого окислительный процесс переходит в режим холоднопламенных вспышек, в опытах при данной температуре в реактор набирались смеси циклогексана с кислородом, начиная с низких давлений, когда окислительный процесс не протекал с заметной скоростью. С повышением исходного давления реагирующей смеси при данной температуре регистрировались определенные, медленно меняющиеся во времени, изменения температуры в реакторе как результат саморазогрева вследствие медленной реакции окисления циклогексана. При определенном давлении процесс из медленного режима переходил в режим холодного пламени, и регистрировались резко (скачкообразно) возрастающие пики изменения температуры ΔT .

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приводятся термограммы, зарегистрированные в последовательно проведенных опытах с различными исходными давлениями реагирующей смеси при начальной температуре в реакторе $T_p=533$ К.

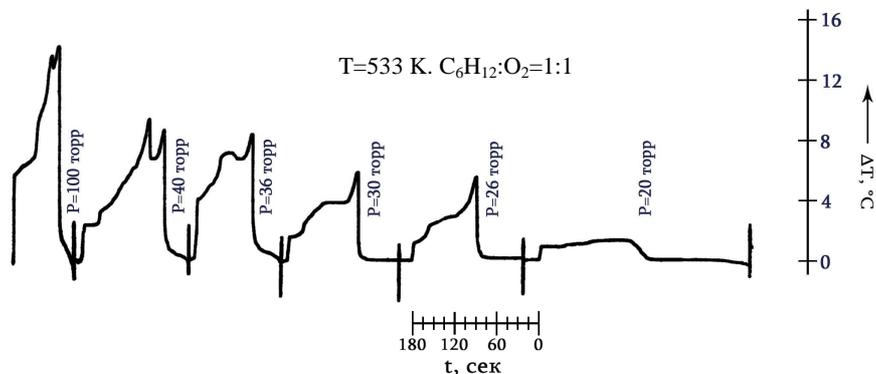


Рис. 1. Зависимость времени задержки холоднотемной вспышки (от давления исходной реагирующей смеси $P_{исх}$. Начальная температура реактора $T_p = 533$ К. Реагирующая смесь состава $C_6H_{12} : O_2 = 1:1$. На оси ординат – шкала разогревов ΔT , на оси абсцисс – время (.

Из приведенных данных видно, что, если при $P_{исх} = 20$ Torr наблюдается лишь незначительное изменение температуры во времени, не превышающее $\sim 2^\circ C$, то уже при незначительном повышении исходного давления ($P_{исх} = 26$ Torr) наблюдается резкий скачок температуры, достигающий $\Delta T = 6^\circ C$. Далее температура во времени медленно снижается, асимптотически приближаясь к исходной температуре в реакторе. Выше критических давлений, т.е. в области холодных пламен, наблюдаются более высокие скачки температуры и регистрируется более сложная структура изменения температуры – с двумя пиками по ΔT . Отметим, что различные структуры температурных изменений холоднотемных вспышек циклогексана в зависимости от состава, давления и начальной температуры в реакторе приводились в [1, 2]. Таким образом, данные рис. 1 демонстрируют переход окислительного процесса при $T_p=533$ К в режим холодных пламен при определенном критическом давлении $P_k = 26$ Torr и более высоких давлениях в области холоднотемного окисления. Аналогичным образом определялись критические давления при разных температурах, которые во всех случаях появлялись после определенного периода времени задержек. Температурные зависимости времен задержек τ и пределов воспламенения P_k приводятся соответственно на рис. 2 и 3. Здесь же приводятся логарифмические анаморфозы этих зависимостей в координатах $\lg \tau - \frac{1}{T}$ (рис. 2) и $\lg P_k - \frac{1}{T}$ (рис. 3).

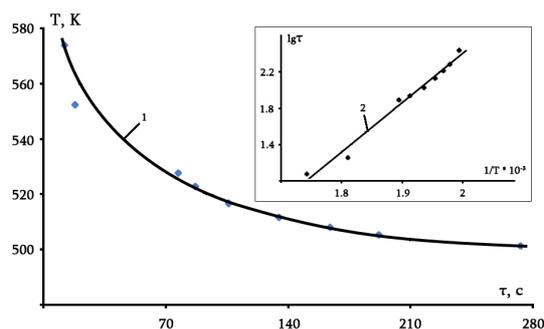


Рис. 2. Зависимость времени задержки холоднотламенной вспышки τ от температуры (кр. 1).

Логарифмическая анаморфоза в координатах $\lg\tau - \frac{1}{T}$ (пр. 2).

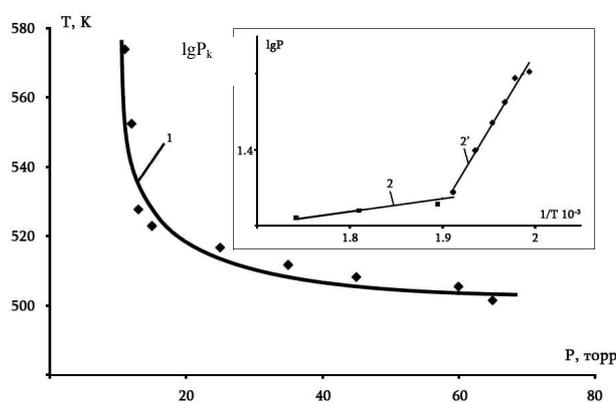


Рис. 3. Зависимость предельных давлений возникновения холоднотламенной вспышки P_k от температуры

(кр. 1). Логарифмическая анаморфоза в координатах $\lg P_k - \frac{1}{T}$ (пр. 2 и 2').

Как видим, зависимость τ от температуры T_p описывается единой экспоненциальной функцией с энергией активации $E_\tau = 25 \text{ ккал/моль}$, определенной из наклона прямой $\lg\tau - \frac{1}{T}$ ($\exp(-25000/RT)$). Между тем, температурная зависимость P_k не описывается единой экспоненциальной функцией. Данные в координатах $\lg P_k - \frac{1}{T}$ могут быть представлены двумя прямыми в области температур выше и ниже $T \sim 530 \text{ К}$. Энергии активации, вычисленные из наклонов этих прямых, оказываются равными $E_1 = 37 \text{ ккал/моль}$ в области низких температур и $E_2 = 3 \text{ ккал/моль}$ в области более высоких температур. Согласно данным [1,2], разогревы ΔT в холоднотламенном окислении циклогексана возрастают с повышением

температуры, затем уменьшаются с дальнейшим ее повышением, проходя через максимум при $T \sim 530 \text{ч} 535 \text{ K}$. На основе этих данных был сделан вывод, что подавление холоднопламенной вспышки происходит в результате перехода окислительного процесса в область отрицательного температурного коэффициента (ОТК), как и в случае холодных пламен алканов и алкенов [4,5], с той только разницей, что, если в случае циклогексана переход в область ОТК наблюдается при более низких температурах ($\sim 530 \text{ K}$), то в случае алканов и алкенов переход в область ОТК наблюдается при более высоких температурах ($\sim 620 \text{ч} 630 \text{ K}$) [4,5].

Отсюда можно заключить, что окислительный процесс превращения циклогексана протекает активнее, чем алканов и алкенов, а причины, приводящие к появлению и затуханию холодных пламен в обоих случаях, вероятно, могут быть объяснены адекватными кинетическими моделями.

Полученный результат по температурной зависимости пределов холоднопламенных вспышек, вероятно, может быть отражением влияния явления ОТК на макрокинетические характеристики холодных пламен циклогексана, в частности, на пределы по давлению. Вместе с тем, температурная зависимость периодов индукции появления холоднопламенных вспышек описывается единой экспоненциальной функцией. Этот результат, очевидно, свидетельствует о том, что в периоде индукции кинетический режим протекания окислительного процесса меняется в конце периода индукции, что и приводит к появлению холоднопламенной вспышки. В частности, в периоде индукции процесс, очевидно, протекает в режиме цепного превращения со слабо выраженными разветвлениями, и протекание процесса характеризуется наиболее медленной его стадией – зарождением цепей. В конце периода индукции, когда накопление активного, ответственного за разветвления, промежуточного продукта достигает критической концентрации, процесс переходит в быстро развивающееся русло, приводящее к вспышке.

Таким образом, при выходе из периода индукции определяющую роль начинает играть фактор разветвления. Если кинетическая модель процесса разветвления определяется протеканием нескольких элементарных актов, на конкуренцию которых может влиять температура, то вероятно, что с изменением температуры эффективность разветвлений может измениться в положительную или отрицательную сторону. В результате этого фактор разветвления может измениться как с изменением начальной температуры реактора при возникновении холоднопламенной вспышки, так и в процессе развития холодного пламени в результате возрастания температуры из-за саморазогрева. В этом случае температура, при которой наблюдается явление ОТК, может совпасть с температурой, при которой наблюдается излом на зависимости $\lg P_k - \frac{1}{T}$.

Отметим, что исследования стабилизированных холодных пламен алканов и алкенов на уровне свободных радикалов привели к выводу, что холодное пламя является цепным взрывом, который подавляется на ранних стадиях его развития возрастающей температурой (в результате саморазогревов) [5]. С повышением температуры процесс переходит в область ОТК, и цепная реакция переходит в медленное русло. Само же явление ОТК связано с

конкуренцией реакций свободных радикалов, участвующих в процессе разветвления. С повышением температуры наряду с реакцией радикала, приводящей к разветвлению, усиливается реакция его распада. В результате этой конкуренции с повышением температуры подавляется процесс разветвления, т.е. уменьшается фактор разветвления, и цепной вырожденно-разветвленный процесс замедляется в целом [5].

Очевидно, установление истинной природы процессов, приводящих к закономерностям, наблюдаемым в данной работе, будет иметь важное значение для теории и практики сложных вырожденно-разветвленных цепных реакций окисления углеводов.

ՑԻՎԼՈՂԵՔՍԱՆԻ ՍԱՌԸ ԲՈՑԵՐԻ ԱՌԱՋԱՑՄԱՆ ՍԱՀՄԱՆԱՑԻՆ ՃՆՇՈՒՄՆԵՐԻ ԵՎ ԻՆՊՈՒԿՑԻՈՆ ՏԻՐՈՒՑՅՆԵՐԻ ՁԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՑԻՆ ԿԱԽՈՒՄԸ

Ա. Հ. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ և Շ. Է. ՇԱՀԻՆՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է ցիկլոհեքսանի սառը բոցերի սահմանային ճնշման և ինդուկցիոն ժամանակի կախումը ջերմաստիճանից նպատակ ունենալով կապ հաստատել այդ պարամետրերի միջև:

Պարզվել է որ ինդուկցիոն ժամանակը τ ջերմաստիճանի ամբողջ միջակայքում (500-580 K) նկարագրվում է էքսպոնենցիալ օրենքով $\tau \cong \exp(-E/RT)$, $E = 25$ կկալ/մոլ ակտիվացման էներգիայով: Մինևույն ժամանակ կրիտիկական ճնշման P_k ջերմաստիճանից կախվածությունը, $\lg P_k - \frac{1}{T}$ կոորդինատով ամբողջությամբ չի նկարագրվում միացյալ գծային օրենքով, այլ նկարագրվում է անկախ երկու գծային օրենքներով:

TEMPERATURE DEPENDENCY OF CRITICAL PRESSURES AND INDUCTION PERIODS OF CYCLOHEXANE COOL FLAME

A. A. MANTASHYAN and Sh.E. SHAHINYAN

Temperature dependency of critical pressures and induction periods of cyclohexane cool flame has been studied to establish relationship between these parameters.

It was shown that temperature dependency of induction period τ can be described by exponential function $\tau = \exp(-E/RT)$ with $E = 25 \text{ kcal/mol}$ activation energy in hole temperature region (500-580 K). Whereas the temperature dependency of critical pressure P_k is impossible to describe in $\lg P_k - \frac{1}{T}$ coordinates as a complete straight line but can be described by two independent straight lines.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Манташян А.А., Шагинян Ш.Э.* // Хим.ж.Армении, 2007, т.60, № 4, с.843.
- [2] *Манташян А.А., Шагинян Ш.Э.* // Горение и плазмохимия, 2007, т.5, №3, с.164.
- [3] *Bonner В.Н., Tipper С.Ф.Н.* // The Combustion Institute. Pittsburgh, Pennsylvania, 1965, p.145.
- [4] *Лукасян П.С., Манташян А.А., Саядян Р.А.* // Физика горения и взрыва, 1976, т.12, № 5, с.789.
- [5] *Mantashyan A.A.* // The Combustion Institute. Pittsburgh, Pennsylvania, 1994, p.1563.