

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես **61, №2, 2008** Химический журнал Армении

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124.7:518.5

**ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК АЦЕТАЛЬДЕГИДА И ПРОПИОНОВОГО АЛЬДЕГИДА НА
ХОЛОДНЫЕ ПЛАМЕНА ЦИКЛОГЕКСАНА**

Յ. Է. ՏԱԴԻՆՅԱՆ

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

Поступило 20 III 2008

Изучено влияние пропионового альдегида и ацетальдегида на холодные пламена циклогексана во всем интервале температур существования холоднопламенного окисления циклогексана. Установлено, что при низких температурах (230°C) на возникновение и развитие процесса холоднопламенного окисления циклогексана действуют добавки пропионового альдегида, а добавки ацетальдегида начинают оказывать воздействие лишь при более высоких температурах ($T \geq 255^\circ\text{C}$).

Рис. 5, библи. ссылок 7.

Холодные пламена (ХП) циклогексана в отличие от холодных пламен алканов и алкенов возникают при более низких температурах и давлениях ($T=230^\circ\text{C}$, $P=100\div120$ *Торр*) [1-4], несмотря на то, что энергия С-Н связи в циклогексане практически такая же, что и в пропане – алкановом углеводороде [5]. Можно предположить, что при окислении циклогексана образуются более активные промежуточные продукты, обеспечивающие разветвление и развитие цепей при более низких температурах. Согласно данным работ [2, 3], в продуктах ХП окисления циклогексана обнаруживается ацетальдегид, который при окислении пропана является разветвляющим агентом и, как показано в [6], оказывает влияние на холоднопламенное окисление этого углеводорода. В силу того, что холоднопламенное окисление циклогексана протекает с раскрытием цикла и фрагментацией C_6H_{12} с образованием соединений с различным числом атомов углерода [2, 3], могут образоваться и другие, более активные, чем ацетальдегид, продукты, активизирующие окислительный процесс, например, пропионовый альдегид.

Исходя из этих представлений в данной работе изучено влияние добавок ацетальдегида и пропионового альдегида на холодные пламена циклогексана, в частности, на такие феноменологические характеристики холодного пламени, как времена задержек, пределы воспламенения и интенсивности вспышек.

Эксперименты проводились в диапазоне температур 230÷300°C. Процесс изучался в статических условиях в кварцевом реакторе с $V=840 \text{ см}^3$ ($d=7,3 \text{ см}$, $l=20 \text{ см}$) на вакуумной установке. Изменение температуры вследствие холоднопламенных вспышек в реакторе регистрировалось дифференциальной хромель-алюмелевой термопарой ($d=0,1 \text{ мм}$ с диаметром спая $d=0,2 \text{ мм}$), расположенной в центре реактора в тонкостенном чехле (толщина стенки $<0,1 \text{ мм}$), и записывалось на потенциометре. Как было показано в [2-3], в зависимости от условий (P , T , состав реагирующей смеси – $\text{C}_6\text{H}_{12}:\text{O}_2$) холоднопламенная вспышка может характеризоваться несколькими пиками ΔT , накладывающимися друг на друга.

В начале каждого опыта в откачанный 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 ($P = 70\div 80 \text{ Торр}$). За давлением следили с помощью ртутных манометров. В опытах с добавками альдегидов вначале в реактор набирались пары альдегида тем же методом, что и циклогексан, а потом циклогексан и кислород.

При определенном давлении процесс из медленного режима переходил в режим холодного пламени, и наблюдалось резкое (скачкообразно) изменение температуры ΔT .

Влияние добавок ацетальдегида и пропионового альдегида на времена задержек и интенсивность холоднопламенных вспышек изучалось при трех температурах. Как показано в [2-4], холодные пламена циклогексана появляются уже при $T=230^\circ\text{C}$, $P_{\text{C}_6\text{H}_{12}}=60 \text{ Торр}$, а при $T=260^\circ\text{C}$ наблюдается явление отрицательного температурного коэффициента (ОТК) скорости реакции. Исходя из этого опыты проводились при трех температурах: в области низких температур (230°C), вблизи ОТК (256°C) и высоких температур (280°C).

Следует отметить, что температурная зависимость пределов появления холодных пламен циклогексана для эквимольных смесей $\text{C}_6\text{H}_{12}:\text{O}_2=1:1$ изучалась в [2-4]. В этих работах опыты проводились в реакционном сосуде с теми же размерами, что и в данной работе. В силу этого предельные давления для данной смеси при $T=230^\circ\text{C}$ совпадают и в обоих случаях составляют $P_{\text{пред}}=120 \text{ Торр}$. Совпадение предельных давлений наблюдается и при других температурах.

В низкотемпературной области влияние добавок ацетальдегида и пропионового альдегида на явление холодных пламен циклогексана изучалось как при давлении ниже предела, так и на пределе возн, кновен, вспышек по давлению. Результаты этих опытов приведены на рис. 1. Как видим, для смеси $\text{C}_6\text{H}_{12}:\text{O}_2=1:1$ при $T=230^\circ\text{C}$ и $P_{\text{C}_6\text{H}_{12}}=50 \text{ Торр}$ ниже предела ($P_{\text{общ}}=100 \text{ Торр}$) холодное пламя не наблюдается (рис. 1а). При добавке ацетальдегида $P=11 \text{ Торр}$ к этой смеси ХП по-прежнему не наблюдается, но происходит уменьшение периода индукции примерно на 30% (рис. 1б) и некоторое увеличение саморазогрева. Однако добавление пропионового альдегида в гораздо меньших количествах

($P_{C_2H_5CHO}=3 \text{ Torr}$) приводит к появлению ХП (рис. 1с) даже при давлениях смеси ниже предельных (100 Torr). Это говорит о том, что при данной температуре пропионовый альдегид более активен, чем ацетальдегид. Влияние добавок этих альдегидов при той же температуре 230°C изучалось и при предельном давлении $P_{\text{общ}}=120 \text{ Torr}$ для смеси $C_6H_{12}:O_2=1:1$. Для сравнения на рис. 2 приводятся термограммы холоднопламенных вспышек смесей, не содержащих (рис. 2а) и содержащих (рис. 2б и 2с) добавки этих альдегидов. Как видим, добавки альдегидов в определенной мере влияют на период индукции появления ХП вспышек и разогревы. При этом по-прежнему более активизирующим является влияние пропионового альдегида. Так, добавление 3 Torr пропионового альдегида в смесь $C_6H_{12}:O_2=1:1$, $P_{C_6H_{12}}=60 \text{ Torr}$ приводит к более существенному сокращению периода индукции примерно на 10% и повышению температуры вспышки (рис. 2 б), чем добавление 5 Torr ацетальдегида (рис. 2с).

Таким образом, при 230°C , т.е. в области низких температур пропионовый альдегид более активен, чем ацетальдегид, и играет определяющую роль в возникновении и развитии холоднопламенного окисления циклогексана.

При более высокой температуре (256°C) в области температур, когда наблюдается явление отрицательного температурного коэффициента [4], проводились опыты с добавками альдегидов – 3 Torr пропионового и 5 Torr ацетальдегида. Добавки производились при давлениях ниже предела и на пределе возникновения холодного пламени, а также внутри области воспламенения. Предельное давление – давление появления вспышки при данной температуре для эквимольной смеси $C_6H_{12}:O_2=1:1$ равно $P_{\text{пред}}=36 \text{ Torr}$. Результаты приведены на рис. 3. Как видим, добавление ацетальдегида в $P=5 \text{ Torr}$ и пропионового альдегида $P=3 \text{ Torr}$ при давлении ниже предела воспламенения не приводит к появлению холодного пламени, а лишь сокращает период индукции медленной реакции. Эти добавки сокращают период индукции и несколько увеличивают саморазогревы, т.е. скорость реакции в этом режиме (рис. 3а). Результаты опытов по влиянию добавок ацетальдегида и пропионового альдегида при предельном давлении ($P_{\text{общ}} = 36 \text{ Torr}$) и внутри области воспламенения ($P=50 \text{ Torr}$) приводятся на рис. 3б и рис. 4, соответственно.

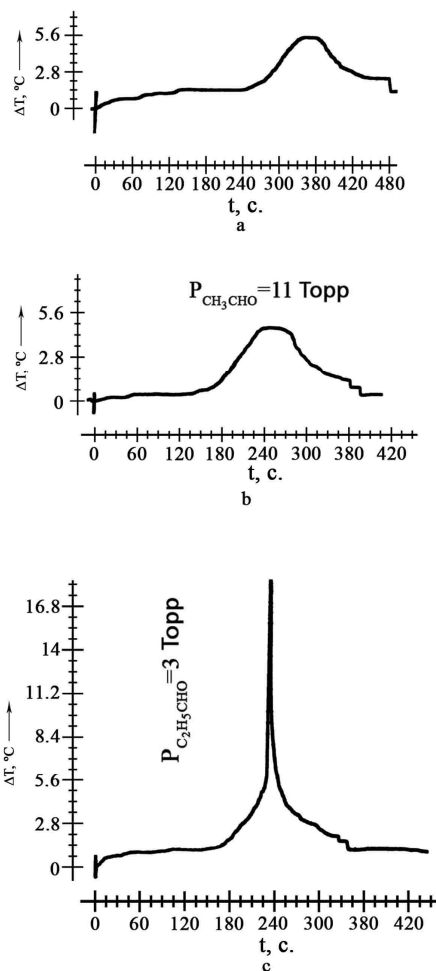


Рис. 1. Влияние добавок ацетальдегида ($P=11 \text{ Torr}$) и пропионового альдегида ($P=3 \text{ Torr}$) на процесс холоднопламенного окисления циклогексана при $T=230^\circ\text{C}$, $\text{C}_6\text{H}_{12}:\text{O}_2=1:1$, $P_{\text{C}_6\text{H}_{12}}=50 \text{ Torr}$.

Совокупность приведенных на рис. 3 и 4 данных показывает, что при 256°C добавки обоих альдегидов оказывают примерно одинаковое активизирующее воздействие как на медленное, так и холоднопламенное окисление.

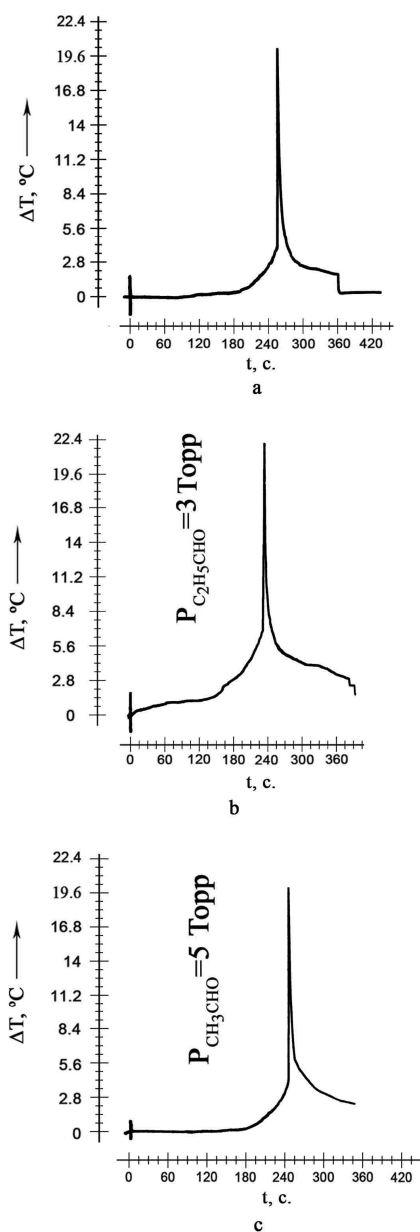


Рис. 2. Влияние добавок ацетальдегида ($P=5 \text{ Torr}$) и пропионового альдегида ($P=3 \text{ Torr}$) на процесс холоднопламенного окисления циклогексана при $T=230^\circ\text{C}$, $C_6H_{12}:O_2=1:1$, $P_{C_6H_{12}}=60 \text{ Torr}$.

При высоких температурах (280°C) влияние добавок изучалось только внутри области воспламенения, т. к. при этих температурах предельные давления очень низкие. При этой температуре влияние добавок обоих альдегидов так же, как и при температуре 256°C , примерно одинаковое (рис. 5).

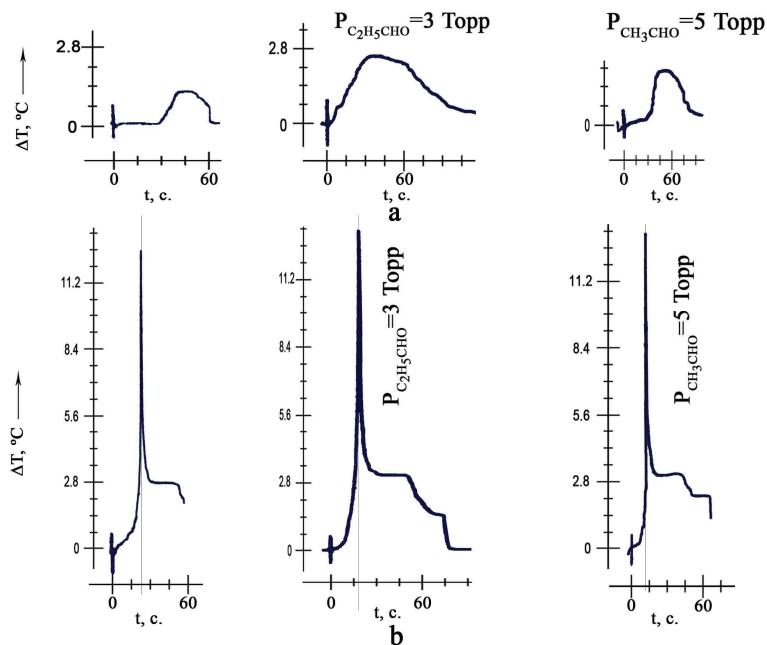


Рис. 3. Влияние добавок ацетальдегида ($P=5$ Torr) и пропионового альдегида ($P=3$ Torr) на процесс холоднопламенного окисления циклогексана при $T=256^\circ\text{C}$, $\text{C}_6\text{H}_{12}:\text{O}_2=1:1$, а- $P_{\text{C}_6\text{H}_{12}}=10$ Torr, б- $P_{\text{C}_6\text{H}_{12}}=18$ Torr.

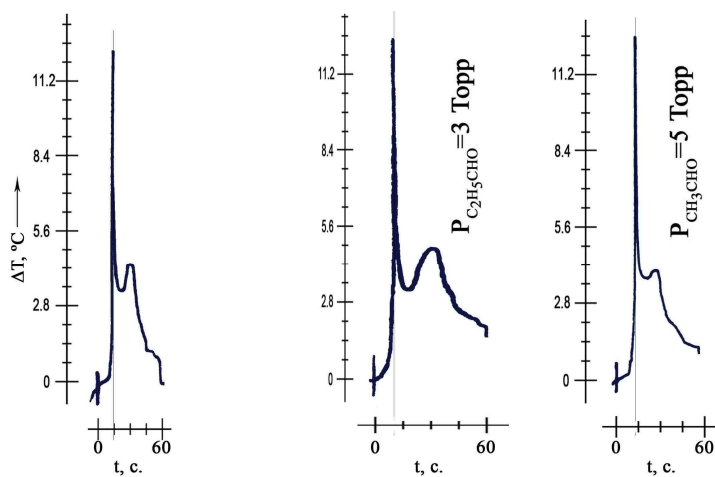


Рис. 4. Влияние добавок ацетальдегида ($P=5$ Torr) и пропионового альдегида ($P=3$ Torr) на процесс холоднопламенного окисления циклогексана при $T=256^\circ\text{C}$, $\text{C}_6\text{H}_{12}:\text{O}_2=1:1$, $P_{\text{C}_6\text{H}_{12}}=25$ Torr.

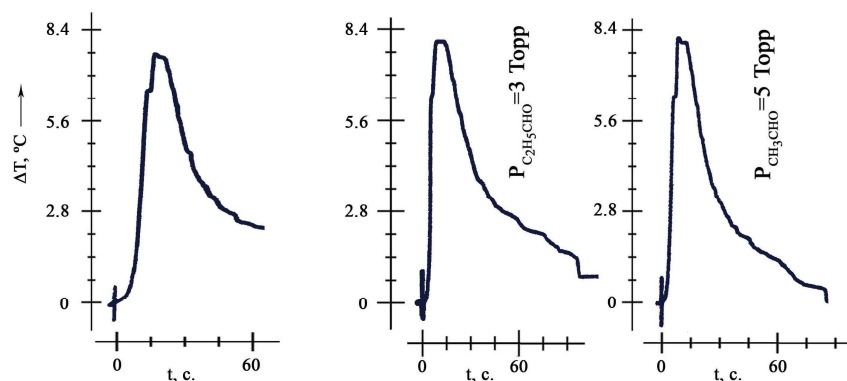


Рис. 5. Влияние добавок ацетальдегида ($P=5 \text{ Torr}$) и пропионового альдегида ($P=3 \text{ Torr}$) на процесс холодного окисления циклогексана при $T=280^\circ\text{C}$, $\text{C}_6\text{H}_{12}:\text{O}_2=1:1$, $P_{\text{C}_6\text{H}_{12}}=13 \text{ Torr}$.

Таким образом, при низких температурах 230°C на возникновение холодных пламен циклогексана более сильное воздействие оказывает пропионовый альдегид, а с повышением температуры (256°C и выше) усиливается влияние ацетальдегида. Эти результаты свидетельствуют о том, что за возникновение ХП циклогексана могут быть ответственны оба эти альдегида: при низких температурах – пропионовый, а с повышением температуры также и ацетальдегид. Если следовать представлениям о том, что холодные пламена являются результатом ускоряющегося цепного разветвленного процесса, т.е. цепным взрывом, подавляемым ростом температуры в результате саморазогрева и перехода процесса в область отрицательного температурного коэффициента [6-7], то именно эти два альдегида могут быть продуктами, ответственными за разветвления цепей. Возможно, с этим связан тот факт, что предел критических давлений P_k не описывается единой линейной зависимостью в координатах $\lg P_k - 1/T$ [4] и имеет излом при $T=260^\circ\text{C}$.

ԱՅԵՏԱԼԴԵԶԻՐԻ ԵՎ ՊՐՈՊԻՈՆԱԼԴԵԶԻՐԻ ՀԱՎԵԼՈՒՄՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՑԻԿԼՈՀԵՔՍԱՆԻ ՍԱՌԸ ԲՈՑԱՅԻՆ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ՎՐԱ

Շ. Է. ՇԱՀԻՆՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է պրապիոնալդեհիդի և ացետալդեհիդի հավելումների ազդեցությունը ցիկլոհեքսանի սառը բոցային օքսիդացման պրոցեսի վրա, ցիկլոհեքսանի սառը բոցերի առաջացման ամբողջ ջերմաստիճանային ինտերվալում: Պարզվել է որ ցածր ջերմաստիճանային տիրույթում (230°C) ցիկլոհեքսանի սառը բոցերի առաջացման և պրոցեսի հետագա զարգացման վրա ազդում է պրապիոնալդեհիդի հավելումը, իսկ ացետալդեհիդի հավելման ազդեցությունը երևում է միայն բարձր ջերմաստիճաններում ($T \geq 255^\circ\text{C}$):

THE INFLUENCE OF ACETALDEHYDE AND PROPIONALDEHYDE ADDITIONS IN THE CYCLOHEXANE COOL FLAME OXIDATION

Sh. E. SHAHINYAN

The influence of acetaldehyde and propionaldehyde additions in the cyclohexane oxidation in cool flame regime at the different temperatures has been studied. At the low temperature interval ($T \sim 230^\circ\text{C}$) propionaldehyde additions have influence on cool flame more effectively than acetaldehyde and at the high temperature intervals ($T \geq 255^\circ\text{C}$) have active influence both of them.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Bonner B.H., Tipper C.F.H. // 10th Symp. (Inter.) on combust., Pitsburg, Pennsylvania, 1965, p.145.
- [2] Манташян А.А., Шагинян Ш.Э. // Хим. ж. Армении, 2007, т. 60, №4, с. 843.
- [3] Манташян А.А., Шагинян Ш.Э. // Горение и плазмохимия, 2007, т. 5, №3, с. 164
- [4] Манташян А.А., Шагинян Ш.Э. // Хим. ж. Армении, 2007, т. 60, №5, с. 906
- [5] Denisov E.T., Denisova T.G. Handbook of antioxidants, CRC Press 2000, p. 22.
- [6] Гукасян П.С., Манташян А.А., Саядян Р.А. // Физика горения и взрыва, 1976, т.12, №5, с.789.
- [7] Mantashyan A.A. // 25th Symp. (Inter.) on combust., Pitsburg, Pennsylvania, 1994, p. 927.