

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

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

УДК 541.124. 7:518.5

**КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ХОЛОДНОПЛАМЕННОГО ОКИСЛЕНИЯ
ЦИКЛОГЕКСАНА**

Յ. Ջ. ՏԱԴԻՅԱՆ և Ա. Ա. ՄԱՆՏԱՅԱՆ

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

Поступило 20 III 2008

Изучена кинетика химического превращения циклогексана в режиме холодного пламени при 240, 255 и 270°C. Установлено, что процесс протекает с раскрытием цикла исходного углеводорода, и при всех изученных температурах расход исходного углеводорода и накопление продуктов превращения в режиме холодного пламени описываются S-образными кинетическими кривыми, независимо от состава и давления исходной реагирующей смеси. На основе полученных данных сделан вывод о том, что холодное пламя циклогексана является результатом резко ускоряющегося цепного вырожденно-разветвленного процесса (вырожденного взрыва), подавляемого возрастающей температурой, в результате саморазогрева.

Рис. 7, библиограф. ссылки 9.

Исследования по установлению феноменологических характеристик холоднопламенного окисления циклогексана выявили несколько важных особенностей холодных пламен этого углеводорода [1-4]. Было установлено, что температурная зависимость предела появления холодного пламени (ХП) по давлению не описывается единой экспоненциальной функцией. В координатах Аррениуса она описывается двумя прямыми – в области низких и высоких температур [3]. Выявлено также наличие отрицательного температурного коэффициента скорости реакции (ОТК) в области холодных пламен, который проявляется при более низких температурах [1], чем ОТК при окислении алканов [5,6]. Характерной особенностью холодных пламен циклогексана является то, что они имеют структуру, состоящую не только из одиночных, но и из нескольких последовательных, накладывающихся друг на друга, плохо разделенных во времени температурных пиков ΔT . При этом продолжительность процесса с такими холоднопламенными вспышками большая и сопровождается заметным выгоранием реагентов. Важно отметить и то обстоятельство, что процесс в целом протекает с раскрытием

цикла углеводорода [1-2]. В более ранних исследованиях по холоднопламенному окислению циклогексана [7] эти особенности структуры холоднопламенной вспышки не отмечались. Более того, значения предельных давлений, при которых авторы [7] наблюдали холодные пламена циклогексана, значительно выше величин, зафиксированных в работах [1-4]. Эти обстоятельства, вероятно, связаны с тем, что в [7], в отличие от [1-4], холодные пламена циклогексана изучались в реакторе с малым объемом ($V=150 \text{ см}^3$), т.е. с большой удельной поверхностью (S/V), что могло оказать отрицательное влияние на развитие процесса и препятствовать полному проявлению характерных особенностей ХП циклогексана.

Последние исследования показывают, что на холодные пламена циклогексана оказывают заметное воздействие добавки ацетальдегида и пропионового альдегида. Они сокращают периоды задержек, интенсифицируют процесс и вызывают холоднопламенные вспышки при давлениях ниже предельных [4].

Очевидно, что для установления химического механизма холоднопламенного окисления циклогексана, наряду с данными феноменологического плана, полученными в указанных выше работах, необходимы также данные по кинетике накопления продуктов и расходу исходных реагентов процесса в этом особом режиме его протекания. Данная работа посвящена изучению кинетики окисления циклогексана в режиме холодных пламен. Процесс изучался в реакторе с таким же объемом, что и в работах [1-4], и, следовательно, с таким же соотношением поверхность/объем реактора (S/V), когда особенности холоднопламенного окисления проявляются наиболее полно.

Методика эксперимента

Эксперимент проводился на вакуумной статической установке. Цилиндрический реактор, выполненный из кварцевого стекла объемом $V \sim 840 \text{ см}^3$ ($d = 7,3 \text{ см}$, $l = 20 \text{ см}$), обогревался терморегулируемой электропечью. Реагенты подавались в подогретый реактор непосредственно перед опытом. В начале набирался углеводород (циклогексан) путем испарения его из ловушки, присоединенной к вакуумированному (откачанному) реактору. Давление паров циклогексана во всех случаях не превышало упругость паров циклогексана при комнатной температуре. Затем из стеклянных баллонов установки, в которых заранее набирался кислород, в реактор напускался второй реагент – кислород. За давлением следили с помощью ртутных манометров. В опытах использовался циклогексан марки “Sigma Aldrich” чистотой 99+%. Кислород набирался в стеклянные емкости установки из металлических баллонов путем предварительного сжижения и очистки его от следов азота при температуре жидкого азота с последующим испарением в стеклянные емкости. Температура реактора измерялась с помощью хромель-алюмелевой термопары, а скачки температуры в реакторе измерялись дифференциальной хромель-алюмелевой термопарой. Продукты реакции анализировались хроматографически. C_6H_{12} , CH_3CHO , $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ анализировались на колонке, заполненной хроматоном с нанесенной жидкой фазой OV-17 (длина колонки 2 м, диаметр 2 мм, газ-носитель – азот, скорость газа-носителя 25 мл/с, температура колонки 160°C), CH_4 – на колонке, заполненной силикагелем (длина колонки 2,5 м, диаметр 3 мм, газ-носитель –

азот, скорость газа-носителя 60 мл/с, температура колонки 170°C). В обоих случаях детектор пламенно-ионизационный. CO, H₂ анализировались на газохроме 3101, детектор – катарометр. Формальдегид анализировался фотоколориметрически с использованием хромотроповой кислоты.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Кинетика расхода исходного углеводорода и накопления продуктов реакции изучалась при трех температурах в области холодногопламенного окисления циклогексана – 240, 255 и 270°C. Результаты, полученные при 240°C для смесей двух различных составов, при различных исходных давлениях реагирующей смеси приводятся на рис. 1 и 2. В верхней части рисунков представлены кинетические кривые расхода циклогексана и накопления продуктов окисления, а в нижней части – кривая изменения температуры в реакторе. Сравнение данных этих рисунков, показывает, что в зависимости от состава реагирующей смеси вспышка характеризуется разными кинетическими закономерностями. В случае эквимольной смеси – C₆H₁₂ : O₂ = 1 : 1 (рис. 1), она характеризуется одним пиком по ΔT, и кинетические кривые имеют S-образный вид, характерный для вырожденно-разветвленных цепных реакций. При этом время достижения максимального значения ΔT практически совпадает со временем достижения точки перегиба на S-образной кривой расхода циклогексана. Глубина превращения углеводорода достигает ~20%. Далее превращение циклогексана практически прекращается, а концентрации продуктов достигают своих максимальных значений и остаются неизменными. Температура внутри реактора после резкого роста (ΔT=11,2÷13°C) спадает, вначале резко, а затем медленнее, стремясь к исходному значению – 240°C. Складывается впечатление, что торможение процесса превращения циклогексана связано с существенным расходом кислорода, т.к. не расходуются даже такие активные промежуточные продукты, как альдегиды. Их концентрации остаются практически неизменными на протяжении последующих ~100÷120 с, тогда как весь процесс превращения длился ~30 с. Следует отметить, что, кроме приведенных на рис. 1 продуктов, в процессе холодногопламенного окисления циклогексана образуется ряд других неидентифицированных продуктов. Кроме того, в определенных концентрациях образуется формальдегид ($2,5 \times 10^{15}$ *част/см³*). Кинетика накопления этого альдегида такого же характера, что и продуктов, приведенных на рис. 1. Она не приводится на рисунках, т.к. не изучалась подробно при разных условиях.

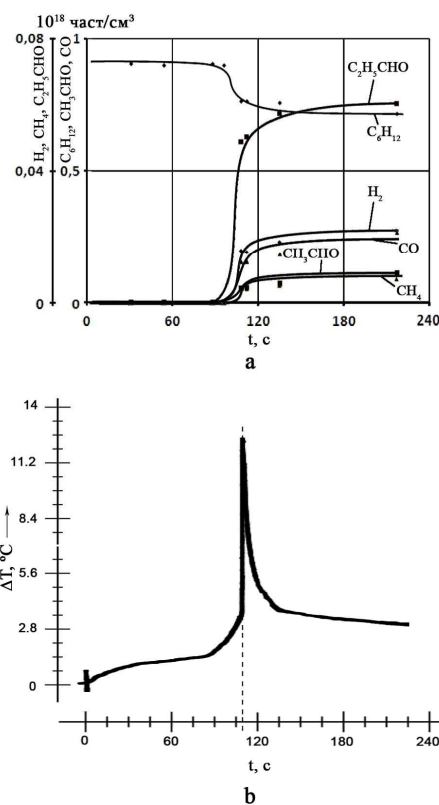


Рис. 1. а – Кинетика расхода исходного углеводорода и накопления продуктов реакции при окислении циклогексана. б – Кинетика изменения температуры в реакторе. $C_6H_{12}:O_2=1:1$, $P_{C_6H_{12}}=50 \text{ Torr}$, $T=240^\circ C$.

Характер ХП превращения циклогексана при той же температуре $240^\circ C$ меняется с изменением соотношения $C_6H_{12}:O_2$ в сторону более богатых кислородом смесей.

На рис. 2 приводятся результаты, полученные для смеси $C_6H_{12} : O_2 = 1 : 2$ (при $P_{C_6H_{12}} = 30 \text{ Torr}$ и $P_{исх} = 90 \text{ Torr}$). В этом случае процесс в целом больше растянут во времени и термограмма отражает две последовательные стадии с двумя пиками возрастания температуры ΔT .

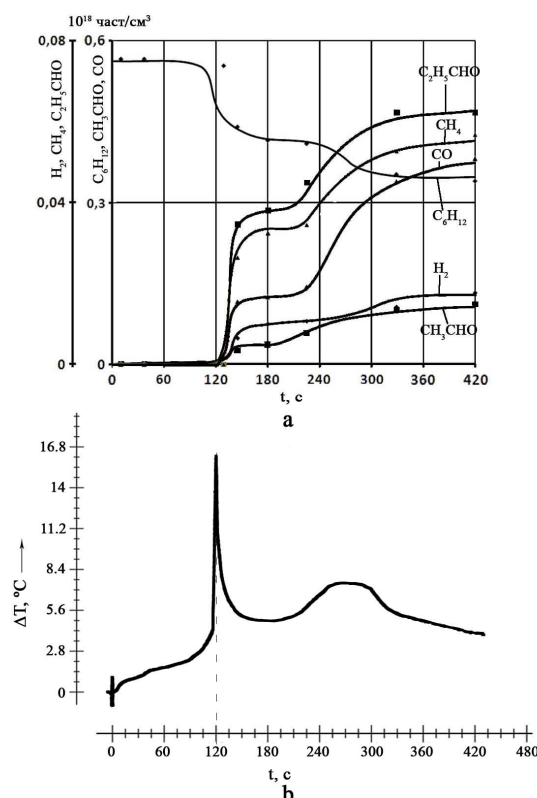


Рис. 2. а – Кинетика расхода исходного углеводорода и накопления продуктов реакции при окислении циклогексана. б – Кинетика изменения температуры в реакторе. $C_6H_{12}:O_2=1:2$, $P_{C_6H_{12}}=30$ Torr, $T=240^\circ C$.

Первый пик такой же резкий, что и в первом случае, но несколько большей интенсивности ($\Delta T_{max} \sim 16^\circ C$), а второй – растянут во времени и с меньшим разогревом. Соответственно кинетика расхода циклогексана, представленная на рис. 2, может быть условно тоже разделена на два участка. В первой части расход C_6H_{12} по времени описывается S-образной кривой, и ΔT_{max} первого пика разогрева по времени совпадает с ее точкой перегиба. Вторая часть кинетической кривой отражает картину, зарегистрированную на термограмме: наблюдается некоторая заторможенность процесса превращения во времени с последующим усилением превращения. Кинетику расхода C_6H_{12} на этой стадии можно считать тоже описываемой S-образной кривой. Двухстадийность ХП превращения отражается также на кинетических кривых накопления продуктов превращения в виде изломов, соответствующих кинетике расхода C_6H_{12} и изменению температуры в результате саморазогревов. Общий расход исходного углеводорода теперь составляет $\sim 40\%$, что вдвое больше, чем в первом случае, в бедной кислородом исходной смеси. Эти особенности, связанные с изменением состава реагирующей смеси, лучше проявляются с повышением температуры.

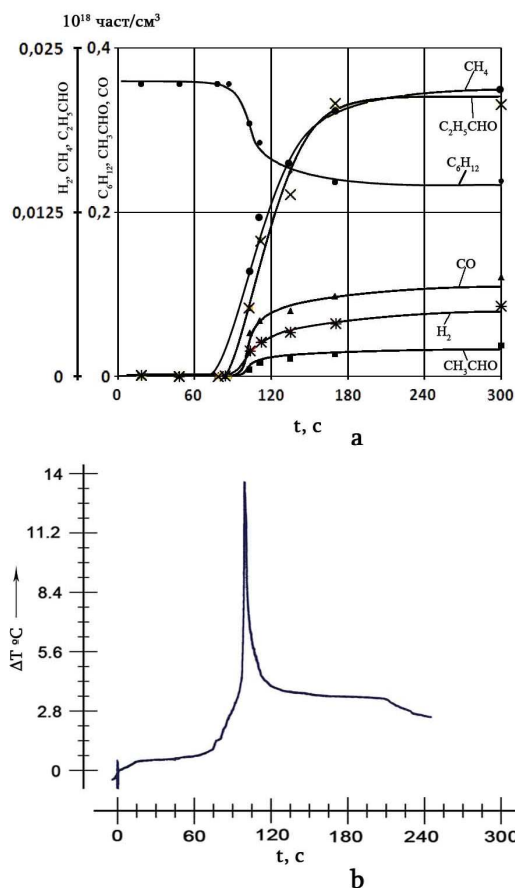


Рис. 3. а – Кинетика расхода исходного углеводорода и накопления продуктов реакции при окислении циклогексана. б – Кинетика изменения температуры в реакторе. $C_6H_{12}:O_2=1:1$, $P_{C_6H_{12}}=20$ Torr, $T=255^\circ C$.

Данные, полученные при $255^\circ C$ для смесей разных составов, приведены на рис. 3-5. При этой температуре предельное давление, выше которого появляются ХП, для эквимольной смеси $C_6H_{12}:O_2=1:1$ составляет $P_{пред}=18$ Torr. Кинетическое поведение смеси этого состава (рис. 3) идентично кинетике превращения того же состава при $240^\circ C$. Расход циклогексана описывается такой же S-образной кривой, а термограмма тоже характеризуется единичным пиком (Т, соответствующим по времени перегибу на S-образной кривой. Отличие лишь в том, что глубина превращения в данном случае несколько возрастает и достигает величины $\sim 33\%$. Соответственно несколько увеличивается и ΔT_{max} . Изменение соотношения $C_6H_{12}:O_2$ в сторону богатых кислородом смесей – $C_6H_{12} : O_2 = 1:2$ и $1:3$ при постоянном парциальном давлении циклогексана $P_{C_6H_{12}} = 20$ Torr ($P_{исх} = 60$ и 80 Torr, соответственно) приводит к тому, что термограммы теперь характеризуются двумя (рис. 4) и тремя (рис. 5) острыми пиками ΔT . Расход циклогексана описывается единой S-образной кривой без излома, (рис. 2) и несколько большим расходом циклогексана. С увеличением содержания кислорода в реагирующей смеси сокращается период индукции процесса.

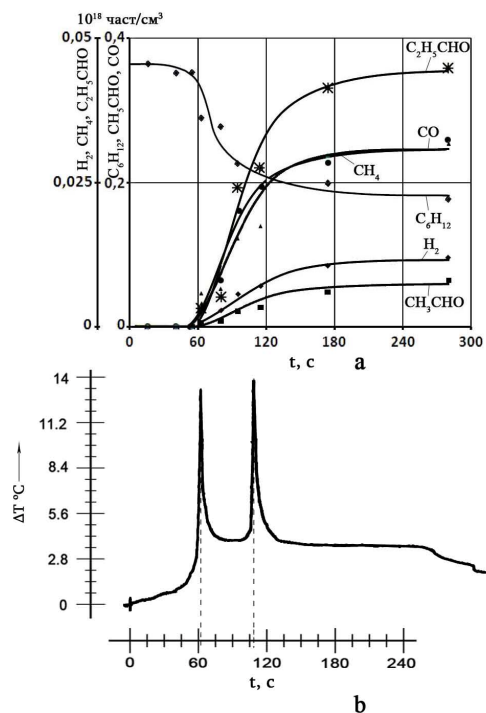


Рис. 4. а – Кинетика расхода исходного углеводорода и накопления продуктов реакции при окислении циклогексана. б – Кинетика изменения температуры в реакторе. $C_6H_{12}:O_2=1:2$, $P_{C_6H_{12}}=20$ Торр, $T=255^\circ C$.

Дальнейшее повышение температуры реактора ($270^\circ C$) приводит к сокращению времени задержки ХП вспышки, как это было установлено в [4], т.е. уменьшению периода индукции реакции ХП окисления циклогексана (рис. 6-7). Как и во всех предыдущих случаях, расход циклогексана характеризуется S-образной кинетической кривой. При этой температуре на этих же рисунках приводятся данные для двух соотношений $C_6H_{12}:O_2=1:1$ и $1:2$ при $P_{C_6H_{12}}=30$ Торр. В первом случае (рис. 6) расход C_6H_{12} составляет $\sim 25\%$, а термограмма имеет определенную структуру с выраженным острым пиком ΔT_{max} в середине и предшествующим и последующим плохо разрешенными пиками ΔT в виде изломов на термограмме. В этом случае время достижения ΔT_{max} по-прежнему соответствует точке перегиба S-образной кривой расхода C_6H_{12} по времени.

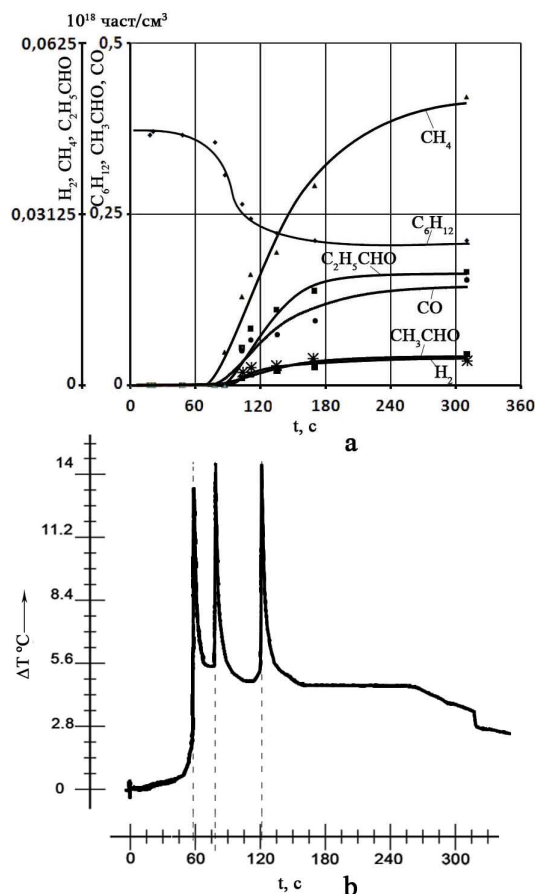


Рис. 5. а – Кинетика расхода исходного углеводорода и накопления продуктов реакции при окислении циклогексана. б – Кинетика изменения температуры в реакторе. $C_6H_{12}:O_2=1:3$, $P_{C_6H_{12}}=20$ Торр, $T=255^\circ C$.

Увеличение содержания кислорода в исходной смеси при этой температуре ($270^\circ C$) приводит к возрастанию расхода C_6H_{12} , который по-прежнему описывается S-образной кинетической кривой, а термограмма характеризуется резким скачком с $\Delta T_{max} \sim 23^\circ C$ и дальнейшим медленным спадом температуры (рис. 7). Однако спад температуры характеризуется не совсем плавной кривой, а проявляется плохо разрешенная структура.

Таким образом, особенности холоднопламенного окисления циклогексана позволили изучить кинетику процесса непосредственно в ходе возникновения и развития холодного пламени. Холодное пламя циклогексана – редкий случай, когда удастся изучить кинетику химического превращения непосредственно в процессе возникновения и затухания холоднопламенной вспышки. Ранее закономерности образования продуктов были изучены только в режиме стабилизированного холодного пламени на примере пропана [8]. Полученные экспериментальные данные показывают, что при всем многообразии проявлений холоднопламенного окисления циклогексана в зависимости от условий (давление,

ние, температура, состав реагирующей смеси), когда холодное пламя характеризуется одиночным или накладывающимися друг на друга последовательными вспышками, во всех случаях расход исходного углеводорода и накопление продуктов превращения характеризуются S-образными кинетическими кривыми.

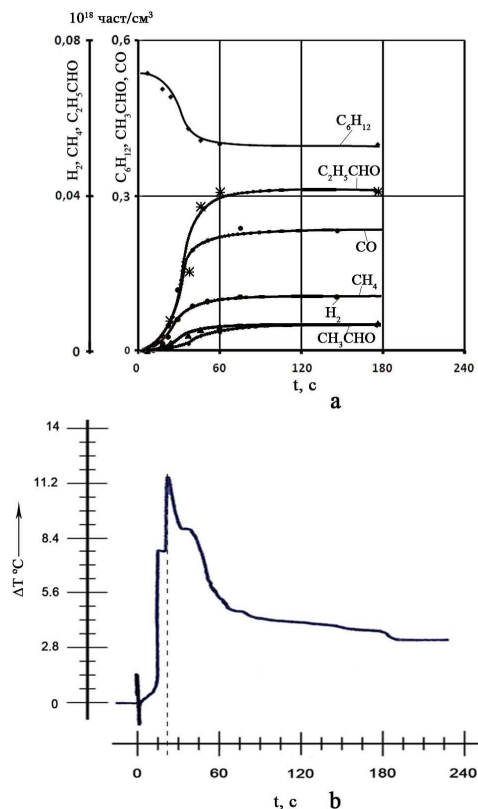


Рис. 6. а – Кинетика расхода исходного углеводорода и накопления продуктов реакции при окислении циклогексана. б – Кинетика изменения температуры в реакторе. $C_6H_{12}:O_2=1:1$, $P_{C_6H_{12}}=30 \text{ Торр}$, $T=270^\circ C$.

Хотя кинетика процесса изучена не по всем продуктам, которые образуются в данном режиме, тем не менее, полученные данные однозначно отражают характерные кинетические черты вырожденно-разветвленных реакций и позволяют заключить, что протекание химического превращения циклогексана в данном режиме может быть рассмотрено как цепной вырожденно-разветвленный взрыв, который подавляется возрастающей в результате саморазогрева температурой. Аналогичный вывод относительно цепной природы явления холодных пламен алканов и алкенов [5,6] был сделан на основе данных по свободным радикалам в режиме стабилизированных холодных пламен пропана и пропилена.

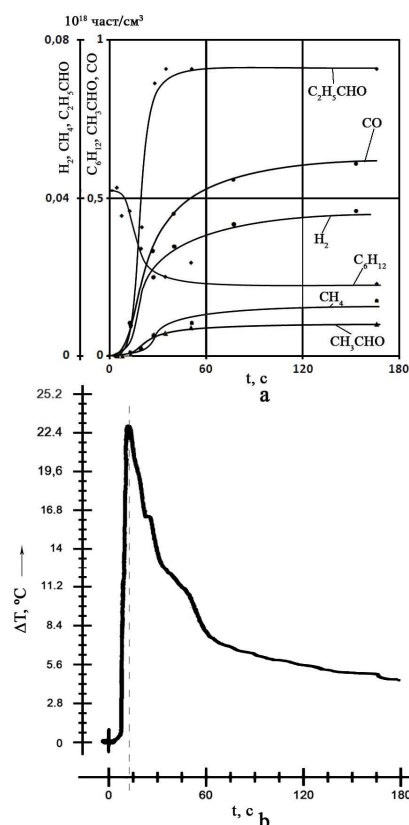


Рис. 7. а– Кинетика расхода исходного углеводорода и накопления продуктов реакции при окислении циклогексана. б – Кинетика изменения температуры в реакторе. $C_6H_{12}:O_2=1:2$, $P_{C_6H_{12}}=30$ Топр, $T=270^\circ C$.

Если исходить из позиций, что природа явления холодных пламен едина для углеводородов различного строения и что по сути холодное пламя во всех случаях является цепным взрывом, то возникновение холодных пламен циклогексана при более низких температурах и давлениях, чем в случае алканов и алкенов, можно связать с образованием более активного промежуточного продукта, ответственного за разветвление цепей. Таким соединением может быть пропионовый альдегид, который образуется в ходе окисления циклогексана и, по данным [4], инициирует возникновение холоднопламенного окисления циклогексана. С позиций представлений о природе вырожденно-разветвленных цепных реакций это означает, что пропионовый альдегид при пониженных температурах лучше обеспечивает разветвление цепей, чем ацетальдегид и поэтому при низких температурах он может быть ответственным за вырожденное разветвление, а ацетальдегид начинает приводить к разветвлениям по мере повышения температуры. Повышенной активностью разветвления цепей можно объяснить также такие отличительные особенности холодных пламен циклогексана, как большие степени превращения циклогексана в режиме холоднопламенного окисления.

Наблюдаемые закономерности и особенности холоднопламенного окисления циклогексана со всей очевидностью свидетельствуют о повышенной активности холодных пламен этого углеводорода и позволяют заключить, что содержание его в топливах органической природы должно способствовать иницирующему и интенсифицирующему воздействию на их горение. Повышенный практический интерес к явлениям холодных пламен связан, в частности, с таким воздействием холодных пламен при осуществлении горения в различных горелочных устройствах и, в частности, в машинах быстрого сжатия [9].

ՑԻԿԼՈՅԷՔՍԱՆԻ ՍԱՌԸ ԲՈՑԱՅԻՆ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿ ԱՌԱՆՁՆԱՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Շ. Է. ՇԱՀԻՆՅԱՆ և Ա. Հ. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է ցիկլոհեքսանի քիմիական փոխարկման կինետիկան սառը բոցային ռեժիմում 240, 255 և 270°C ջերմաստիճանների համար: Պարզվել է, որ ցիկլոհեքսանի սառը բոցային օքսիդացման պրոցեսը ընդանում է ցիկլոհեքսանի ցիկլի բացումով: Ուսումնասիրված բոլոր ջերմաստիճաններում ցիկլոհեքսանի ծախսի կինետիկան ինչպես նաև ռեակցիայի արգասիքների առաջացման կինետիկան նկարագրվում է մի S-ձև կորով անկախ ռեազենտների սկզբնական քանակությունից և հարաբերություններից: Ստացված արդյունքների հիման վրա կատարվել է եզրակացություն, համաձայն որի ցիկլոհեքսանի սառը բոցերը հանդիսանում են կտրուկ ինքնաարագացող այլասերված ճյուղավորմամբ ռեակցիայի արդյունք, որի ընթացքը արգելակվում է համակարգի ինքնատաքացումով պայմանավորված ջերմաստիճանի աճով:

KINETIC PECULIARITIES OF CYCLOHEXANE COOL FLAME OXIDATION

Sh. E. SHAHINYAN and A. A. MANTASHYAN

The kinetics of chemical conversion of cyclohexane in the cool flame regime at the three temperatures $T=240^{\circ}\text{C}$, 255°C and 270°C has been studied. The cyclohexane cool flame oxidation takes place with the opening of cyclohexane cycle and formation different compounds. In all studied temperatures the cyclohexane consumption and reaction products accumulation are described by S-shape kinetic curve. Basing in all these results can be done a conclusion that cyclohexane cool flame is a result of self – accelerated chain reaction, which can dump by increasing of system temperature as a result of self heating.

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] *Манташян А.А., Шагинян Ш.Э.* // Хим.ж.Армении, 2007, т.60, №5, с.906.
- [4] *Шагинян Ш.Э.* // Хим. ж.Армении, 2008, т. 61, №2, с. 145.
- [5] *Mantashyan A.A., Gukasyan P.S., Simonyan T.R.* // Archivum Combustionis, 1982, v. 2, №1-2, p.12
- [6] *Mantashyan A.A.* // 25th Symp. (Inter.) on combustion. Pittsburgh, Pennsylvania, 1994, p. 927.
- [7] *Bonner B.H., Tipper C.F.H.* // 10th Symp. (Inter.) on combustion. Pittsburgh, Pennsylvania, 1965, p.145.
- [8] *O. Lemaire, M. Ribaucour, M. Carlier, R. Minetti* // Combust. Flame, 2001, v. 127, p. 1971.
- [9] *Погосян М.Дж., Гукасян П.С., Поладян Е.А., Манташян А.А.* // Арм. Хим. ж., 1984, т. 34, №1, с. 53.