

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 62, №3-4, 2009 Химический журнал Армении

УДК 541.126 + 542.143

**СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЕАКЦИЙ ОКИСЛЕНИЯ ПРОПАНА И
ЦИКЛОГЕКСАНА В ОБЛАСТИ ХОЛОДНЫХ ПЛАМЁН**

Ս. Ս. ԳՍԿԱՅԱ

Институт химической физики им. А. Б. Налбандяна НАН Республики Армения
Армения, 0014, Ереван, ул. П. Севака, 5/2
E-mail: petros@ichph.sci.am
Поступило 15 VI 2009

Изучены реакции окисления пропана и циклогексана в области холодных пламён (ХП) в зависимости от удельной поверхности (S/V) реакционного сосуда в цилиндрических реакторах с различными диаметрами (d) при различных давлениях и составах реакционной смеси. Установлено, что скорость окисления циклогексана по сравнению со скоростью пропана более чувствительна к изменению таких параметров реакционного сосуда, как диаметр и его удельная поверхность. Показано, что смесь продуктов неполного окисления циклогексана очень реакционноспособна и ее дальнейшее окисление в условиях избытка кислорода сопровождается детонацией и взрывом.

Рис.4, библи. ссылок 10.

Пропан является наиболее легким компонентом промышленного сжиженного газа, который широко используется в качестве как автомобильного топлива, так и химического сырья в нефтехимической промышленности [1]. Хотя низкотемпературное окисление пропана хорошо изучено с точки зрения феноменологии [2] и на уровне реакций свободных радикалов [3], тем не менее, интерес к окислению этого углеводорода находится в поле зрения исследователей, работающих над созданием основ новых химических и химико-технологических процессов [4]. Весьма важны знания о зависимости параметров реакции от размеров камеры сгорания [4]. Что касается циклогексана, отметим, что, будучи одним из представителей алифатических циклических соединений, он является составной частью дизельного топлива [5]. Низкотемпературное окисление этого углеводорода изучено сравнительно мало [5-7]. Отсутствуют также сравнительные характеристики окисления циклических и линейных алифатических углеводородов.

Исходя из вышесказанного в данной работе поставлена задача изучить феноменологические характеристики окисления циклогексана и пропана в реакторах с различными удельными поверхностями ($S/V = 0,6-1,5 \text{ см}^2$) при различных температурах, давлениях и составах реагирующей смеси.

Полученная информация позволит установить отличия и общность процессов окисления циклических углеводородов и углеводородов линейного строения.

Методика экспериментов

Эксперименты проводились на статической вакуумной установке в стеклянных цилиндрических реакторах ($d=3-7,5 \text{ см}$, $l=16 \text{ см}$) в интервале температур 540-600 К. Удельная поверхность реакционного сосуда менялась в пределах 1.5-0.6 см^2 . Реактор обогревался электропечью. Точность поддержания температуры составляла 0.5 К. За реакцией следили по саморазогреву (ΔT) и расходу углеводорода. Согласно данным работы [8], кинетическая кривая саморазогрева симбатна изменению скорости реакции. Саморазогревы, возникающие в результате ХП-вспышек, регистрировались с помощью дифференциальной хромель-алюмелевой термопары ($d = 0.15 \text{ мм}$). Один спай термопары закреплялся на внешней стенке реактора, а другой устанавливался в центре реактора. Спаи термопары заранее пассивировались [9]. Выходные напряжения с термопар подавались на клеммы потенциометра, и таким образом велась автоматическая запись саморазогрева в реакторе. Смесь пропана с кислородом собиралась в стеклянные колбы и во время опытов под нужным давлением подавалась в заранее вакуумированный и нагретый реактор. В случае реакции окисления циклогексана реакционная смесь готовилась непосредственно в предварительно нагретом вакуумированном реакторе. Сначала из специальной емкости подавались пары циклогексана, затем быстро (одним импульсом) подавался кислород из стеклянных баллонов, что и обеспечивало взрывобезопасность проведения опытов. За давлением следили с помощью металлических деформационных манометров. Анализ исходных углеводородов осуществлялся хроматографическим методом [3,7]. В опытах использовался циклогексан марки "Sigma Aldrich" чистотой 99+%, кислород – 99% и пропан – 99,8%.

Результаты и их обсуждение

С целью получения воспроизводимых результатов, прежде всего, реактор промывался 10% раствором плавиковой кислоты с последующей сушкой. После этого в реакторе многократно проводился процесс окисления пропана в высокотемпературной области до получения воспроизводимых экспериментальных результатов.

На рис. 1 приведены экспериментально полученные данные по зависимости максимальных саморазогревов, достигаемых в реакциях окисления пропана (кр.1) и циклогексана (кр.2), от диаметра реакционного сосуда. Реакция окисления пропана изучена в условиях $P_{\text{C}_3\text{H}_8} = P_{\text{O}_2} = 150 \text{ Торр}$ при $T = 600 \text{ К}$, а реакция окисления циклогексана – при $P_{\text{C}_6\text{H}_{12}} = P_{\text{O}_2} = 22 \text{ Торр}$, $T = 564 \text{ К}$. Эти условия выбраны таким образом, чтобы ХП-вспышки были выражены

наиболее ярко. Опыты показали, что при $S/V \geq 1,5 \text{ см}^{-1}$, т.е. при $d \leq 3 \text{ см}$, интенсивность ХП-вспышек сильно уменьшается. При дальнейшем увеличении S/V ХП-вспышки перестают возникать. С уменьшением значения S/V число и интенсивность ХП-вспышек увеличиваются. Из сравнения экспериментальных данных по окислению пропана и циклогексана, приведенных на рис. 1, можно заключить, что величина саморазогрева (ΔT) процесса окисления циклогексана сильнее зависит от удельной поверхности реактора по сравнению с пропаном.

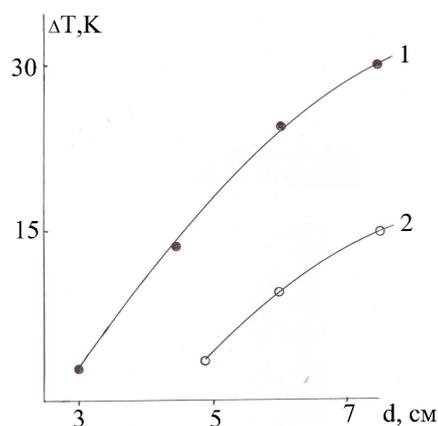


Рис. 1. Зависимость саморазогревов (ΔT) от диаметра реактора при окислении пропана и циклогексана. Кр. 1. - C_3H_8 : $\text{P}_{\text{O}_2} = 150 \text{ Torr}$, $T_p = 603 \text{ K}$. Кр. 2 - C_6H_{12} : $\text{P}_{\text{O}_2} = 22 \text{ Torr}$, $T_p = 538 \text{ K}$.

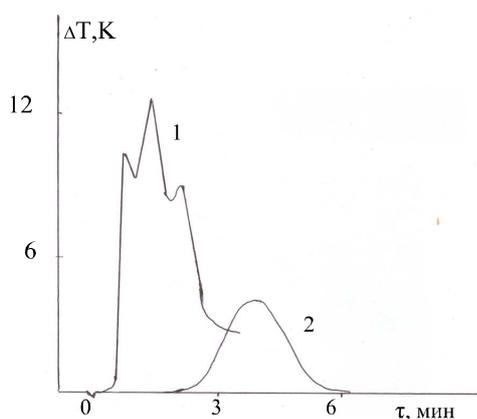


Рис. 2. Зависимость саморазогревов (ΔT) от времени τ при окислении циклогексана. C_6H_{12} : $\text{P}_{\text{O}_2} = 22 \text{ Torr}$, $T_p = 538 \text{ K}$. $S/V = 0.63 \text{ см}^{-1}$ (кр. 1). $S/V = 0.95 \text{ см}^{-1}$ (кр.2).

На рис. 2 представлена кинетика саморазогрева для реакции окисления циклогексана в условиях $\text{P}_{\text{C}_6\text{H}_{12}} = \text{P}_{\text{O}_2} = 22 \text{ Torr}$, $T = 538 \text{ K}$ при двух значениях S/V . Кривая 1 соответствует значению $S/V = 0.63 \text{ см}^{-1}$, а кривая 2 – значению $S/V = 0.95 \text{ см}^{-1}$. Видно, что в зависимости от удельной поверхности реактора меняются не только максимальные значения саморазогревов и время процесса, но и структура разогревов процесса. При этом меняются также значения расхода горючего. При $S/V = 0.63 \text{ см}^{-1}$ (кр. 1) процесс характеризуется тремя температурными скачками, т. е. ХП-вспышками. Более интенсивным оказывается центральный скачок температуры. Во втором случае, когда $S/V = 0.95 \text{ см}^{-1}$, резкие температурные скачки полностью исчезают, наблюдается лишь плавное повышение и симметричное ему уменьшение температуры. Время прохождения этого процесса составляет $\sim 200 \text{ с}$, в то время как одна ХП-вспышка длится 2-10 с. Очень интересным может оказаться сравнение условий окисления циклогексана и пропана, при которых получаются одинаковые по кратности и примерно по интенсивности кинетические кривые саморазогревов. Данные этих опытов представлены на рис. 3. Из приведенных данных видно, что исходные условия проведения реакции окисления пропана

следующие: $P_{C_3H_8} = P_{O_2} = 150 \text{ Torr}$ при $T = 600 \text{ K}$, а для циклогексана – $P_{C_6H_{12}} = P_{O_2} = 25 \text{ Torr}$, $T = 564 \text{ K}$ и $S/V = 0.95 \text{ см}^3$. Из рис. 3 видно, что в обоих случаях процесс характеризуется двумя интенсивными ХП-вспышками. Максимальные саморазогревы примерно одинаковы для обоих случаев и равны $\sim 30 \text{ K}$. Однако начальные условия эксперимента сильно отличаются. Общее давление в случае пропана в 6 раз превышает давление при окислении циклогексана, а начальная температура соответственно выше на 36 K . Это свидетельствует о том, что окисление циклогексана в области ХП начинается при более низких давлениях и температурах, чем в случае пропана. Из сравнения кр. 1 и 2 можно заключить, что времена ХП-вспышек для циклогексана в 2-3 раза меньше, чем для ХП пропана.

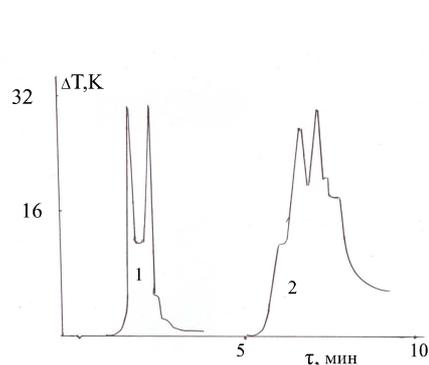


Рис. 3. Зависимость саморазогревов (ΔT) от природы углеводорода при $S/V = 0.95 \text{ см}^3$. $P_{C_6H_{12}} = P_{O_2} = 25 \text{ Torr}$, $T_p = 538 \text{ K}$. (кр. 1). $P_{C_3H_8} = P_{O_2} = 150 \text{ Torr}$, $T_p = 538 \text{ K}$. (кр. 2).

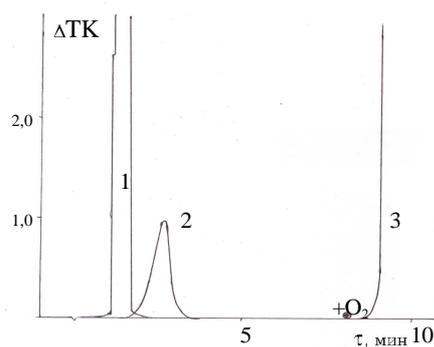
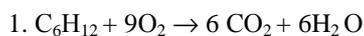


Рис. 4. Зависимость саморазогревов (ΔT) окисления C_6H_{12} во времени τ при условии $T_p = 543 \text{ K}$, $S/V = 0.63 \text{ см}^3$. Кр. 1 - $P_{C_6H_{12}} = 25 \text{ Torr}$, $P_{O_2} = 225 \text{ Torr}$. Кр. 2 - $P_{C_6H_{12}} = P_{O_2} = 25 \text{ Torr}$. Кр. 3 - $P_{C_6H_{12}} = 25 \text{ Torr}$, $P_{O_2} = 25 \text{ Torr} + 200 \text{ Torr}$.

Очень интересными оказались результаты экспериментов по изучению динамики саморазогрева в реакции окисления циклогексана в зависимости от концентрации кислорода при постоянных $S/V = 0.85 \text{ см}^3$, $T = 543 \text{ K}$ и парциальном давлении циклогексана, равном 25 Torr . Данные представлены на рис. 4. Кр. 1 описывает ход процесса, когда давление кислорода соответствует стехиометрическому, превышающему давление циклогексана в 9 раз, согласно представленному ниже уравнению 1.

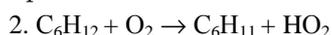


В рассматриваемом случае наблюдается двухстадийное воспламенение.

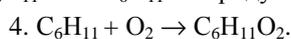
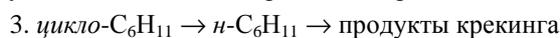
Во втором случае, когда сначала в реактор подается смесь $P_{C_6H_{12}} = P_{O_2} = 25 \text{ Торр}$, ход процесса описывается кривой 2. В этом случае процесс заканчивается примерно за 4 мин, т.е. наблюдается медленная реакция. Однако, когда к продуктам реакции неполного окисления циклогексана добавляется кислород (200 Торр), то спустя 35 с смесь взрывается (рис. 4 кр. 3), т.е. при неполном окислении циклогексана получается активная реакционная смесь.

Согласно данным работ [7, 9], основными продуктами реакции неполного окисления циклогексана являются метан, метиловый спирт, насыщенные альдегиды, ненасыщенные моно- и биальдегиды, ненасыщенные углеводороды и др. Смесь этих продуктов может образовываться в результате разрыва кольца циклогексана.

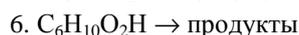
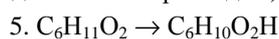
Согласно работе [10], после образования циклогексильных радикалов



или происходит бета-разрыв кольца с последующим образованием линейных ненасыщенных радикалов и продуктов крекинга (реакция 3), или циклогексильные радикалы превращаются по реакции (4) в соответствующие циклогексилпероксидные радикалы:



Кроме этого, при низкотемпературном окислении энергетически выгодными считаются также реакции 5 и 6 (изомеризация с дальнейшим распадом)



с образованием продуктов окисления. Распад радикала $C_6H_{10}O_2H$, по данным работы [10], может протекать при низкотемпературном окислении циклогексана, что и приводит к образованию продуктов реакции, содержащих меньшее число атомов углерода, чем молекула циклогексана.

В заключение следует отметить, что скорость окисления циклогексана в области холодных пламен сильнее зависит от удельной поверхности реакционного сосуда, чем скорость реакции окисления пропана. Смесь продуктов неполного окисления циклогексана очень активна, и ее дальнейшее окисление можно успешно использовать для инициирования процессов детонации и взрыва, а также для приготовления суррогатных топлив.

**ՊՐՈՊԱՆԻ ԵՎ ՑԻԿԼՈՆԶԵՔՍԱՆԻ ՍԱՌԸ ԲՈՑԱՅԻՆ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՀԱՍԵՄԱՏԱԿԱՆ
ԲՆՈՒԹԱԳՐԵՐԸ**

Պ. Ս. ՂՈՒԿԱՍՅԱՆ

Հետազոտվել են պրոպանի և ցիկլոհեքսանի օքսիդացման ռեակցիաները սառը բոցերի տիրույթում կախված ռեակտորի տրամագծից, տեսակարար մակերևույթից, խառնուրդի բաղադրությունից, ճնշումից և ջերմաստիճանից: Հաստատվել է, որ ցիկլոհեքսանի օքսիդացման ռեակցիան ավելի զգայուն է ռեակտորի պատերի նկատմամբ: Ցույց է տրվել, որ ցիկլոհեքսանի ոչ լրիվ օքսիդացման արգասիքների խառնուրդը խիստ ռեակցիոնունակ է: Նրա հետագա օքսիդացումը թթվածնի հավելումների դեպքում ուղեկցվում է պայթյունով, շրջանցելով ռեակցիայի բացասական ջերմաստիճանային գործակցի տիրույթը:

**THE COMPARATIVE PECULIARITIES OF PROPANE AND CYCLOHEXANE COOL
FLAME OXIDATION**

P. S. GUKASYAN

A.B. Nalbandyan Institute of Chemical Physics NAS RA
5/2 P. Sevak St., 0014, Yerevan, Armenia
E-mail: petros@ichph.sci.am

Peculiarities of propane and cyclohexane cool flame oxidation depending on the dependency of diameter of the reactor has been studied to establish the relationship between oxidation dependency of characteristics of these hydrocarbons. It is shown that the dependence of induction periods, reaction rates and temperature flashes on the diameter of the reactor in the case of cyclohexane is more notable than for propane. The consumption of cyclohexane in cool flame flash is more (15-20%) than for propane (5-7%).

It is established that the characteristic times these flashes accordingly for propane are (5-10)sec., and for cyclohexane are (2-3)sec, accordingly.

It is also shown that the intermediates of incomplete full oxidation of cyclohexane are very reactive. Under stoichiometric oxygen conditions the mixture explodes.

The active intermediates low temperature oxidation of cyclohexane can take place through several reactions including unimolecular decomposition and beta-scission break of the cyclic ring of cyclohexyl and hydroperoxy-cyclohexyl radicals.

1. $\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11} \rightarrow \text{H-C}_6\text{H}_{11} \rightarrow \text{beta-scission break the cyclic ring}$
2. $\text{C}_6\text{H}_{11} + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2$
3. $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{H} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{H} \rightarrow \text{beta-scission break the cyclic ring}$

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Owen K., Golley T.* Automative Fuels Reference Book, Warendale, PA 1995, 530 p.
- [2] *Штерн В. Я.* Окисление углеводородов в газовой фазе. М., Изд. АН СССР, 1961, 495 с.
- [3] *Манташян А. А., Гукасян П. С.* // Химическая физика, 1977, v. 16, №3, с. 92.
- [4] *Northop Grumman* // Diesel Fuel Oils, 2003, Report NGMS-232 PPS, January, 2004.
- [5] *Golegher S. M., Curran H. J., Metcalfe W. K.* // Combustion and Flame, 2008, v.153, №1/2, p. 316.
- [6] *Westbrook C. K.* Proseedings of the Combustion Institute, 2000, v. 28, p. 1563.
- [7] *Манташян А. А. Шагинян Ш. Э.* // Хим. ж. Армении, 2007, т. 60, № 4, с. 843.
- [8] *Веденеев В.И., Романович Л. Б., Басевич В. Я.* // Известия АН СССР, сер. хим., 1997, №12, с 2120.
- [9] *Гукасян П. С.* Автореф.дисс. "Особенности газофазного окисления углеводородов, а также каталитического гидрирования различных соединений в двухсекционном реакторе" доктора хим.наук, Ереван, ИХФ АН РА, 2000, 43с.
- [10] *Silke E. J., Pitz W. J., Westbrook C. K.* // J. Phys. Chem. A, 2006, November 14, p.1.