

**СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ГОРЕНИЯ НОРМАЛЬНОГО ГЕКСАНА,
ЦИКЛОГЕКСАНА И ИХ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ
В ОБЛАСТИ ХОЛОДНЫХ ПЛАМЁН**

П. С. ГУКАСЯН и С. В. ЦАРУКЯН

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 2 II 2017

Изучены реакции окисления нормального и циклогексана, а также их бинарных смесей в области холодных пламён (ХП) в стеклянном цилиндрическом реакторе при общем давлении реагентов 80 *Torr* и температуре 550K. Установлено, что при одинаковых условиях скорость окисления нормального гексана больше, а время задержки вспышки меньше по сравнению со скоростью и временем задержки вспышки при окислении циклогексана. Показано также, что параметры горения бинарных смесей *n*-гексан/циклогексан сильно отличаются от параметров горения их аддитивных величин, соответственно.

Рис. 3, библиографических ссылок 15.

Гексан и циклогексан являются важными представителями алифатических линейных и циклических соединений, которые являются составной частью автомобильного, дизельного и ракетного топлива и широко применяются в качестве химического сырья в нефтехимической промышленности [1-3]. Интерес к окислению этих углеводородов находится в поле зрения исследователей для создания новых химических и химико-технологических процессов [2]. Особенно важно знание зависимости параметров реакции от природы поверхности и размеров камеры сгорания [2]. В работе [4] изучена кинетика превращения циклогексана в режиме ХП при 513, 528 и 543 K. 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 кривыми, независимо от состава и давления исходной реагирующей смеси. Исследования по установлению феноменологических характеристик окисления циклогексана выявили несколько важных особенностей холодных пламён этого углеводорода [4-7]. 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. Конкуренциями двух механизмов — низкотемпературного и высокотемпературного, объясняются такие явления, как стабильность и бифуркация в пределах фронта горения углеводородов [8].

В последние годы химия низкотемпературного окисления циклогексана [9] и нормального гексана [10,11] была усовершенствована путем принятия альтернативных реакций изомеризации для гидропероксида алкила макрорадикалов O_2QOOH , где Q — это скелет соответствующего углеводородного радикала. Дальнейший распад этого макрорадикала приводит к более детальной химии для этого типа промежуточного продукта с несколькими каналами получения продуктов. Именно скоростью распада этого макрорадикала определяется скорость общего процесса. Этот механизм был принят за основу многих недавно проведенных расчетов [12].

Низкотемпературное окисление указанных углеводородов, особенно их смесей, изучено сравнительно мало [5-7]. Отсутствуют также сравнительные характеристики окисления циклических и линейных алифатических углеводородов, в то время как сравнительные характеристики окисления циклогексенов детально изучены [12].

Исходя из вышесказанного в данной работе поставлена задача изучить сравнительные характеристики окисления нормального гексана, циклогексана и их бинарных смесей при одинаковых условиях. Полученная информация позволит установить отличия и общность процессов окисления циклических углеводородов и углеводородов линейного строения при содержании одинакового числа углеводородных атомов.

Экспериментальная часть

Эксперименты проводились на статической вакуумной установке в пирексовом цилиндрическом реакторе ($d=5$ см, $l=14$ см) со смесью $RH:O_2 = 1:3$ (где RH в различных опытах являлся — C_6H_{12} , — C_6H_{14} , или смесь этих углеводородов) при общем давлении 80 Торр и температуре 558 К. Смесь углеводородов с кислородом заранее набиралась в стеклянный (перепускной) объём и во время опытов под нужным давлением быстро (одним импульсом) подавалась в заранее вакуумированный и нагретый реактор. Реактор обогревался электропечью. Точность

поддержания температуры составляла 0.5 K. За реакцией следили как по саморазогреву (ΔT), так и расходу углеводорода. Одновременно следили за изменением давления (ΔP) в ходе реакции. Кинетические закономерности изменения давления были изучены с помощью тонкого мембранного манометра. Согласно данным работы [13], кинетические кривые изменения давления и саморазогрева симбатны изменению скорости реакции. Саморазогревы, возникающие в результате ХП вспышек, регистрировались с помощью дифференциальной термопары. Спаи термопары заранее пассивировались борной кислотой [13]. Выходные напряжения с термопар подавались на клеммы потенциометра, и таким образом велась автоматическая запись изменения температуры в реакторе. Углеводороды анализировались хроматографически на колонке, заполненной хроматоном с нанесенной жидкой фазой OV -17 (длина колонки 2 м, диаметр 2 мм, газ-носитель – азот, скорость газаносителя 25 мл/с, температура 433 K), детектор пламенно-ионизационный. В опытах использовался нормальный гексан марки "для хроматографии", циклогексан марки "Sigma Aldrich" чистотой 99 + %, кислород – 99%.

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 данного углеводорода при $T = 600$ K до получения воспроизводимых экспериментальных результатов.

На рис. 1. приведена экспериментально полученная зависимость саморазогрева (ΔT) от времени в реакции окисления нормального гексана (а) при $P_{C_6H_{12}} = 20$ Torr, $P_{O_2} = 60$ Torr и $T = 580$ K. Эти условия выбраны таким образом, чтобы ХП вспышки были выражены наиболее ярко. Из данных приведённого рисунка видно, что процесс характеризуется двумя ХП вспышками с периодом индукции 5 с, время задержки между вспышками не превышает 2 с.

Максимальное повышение давления составляет 7.2 Torr. На рис.1(б) представлена динамика изменения температуры (ΔT) в реакции окисления циклогексана, полученная при тех же условиях. Видно, что период индукции процесса увеличивается примерно в 6 раз, сильно увеличивается время задержки между ХП вспышками, а максимальное повышение давления составляет 5.5 Torr. Полученные данные однозначно свидетельствуют о том, что при низких температурах нормальный гексан более реакционноспособен, чем циклогексан.

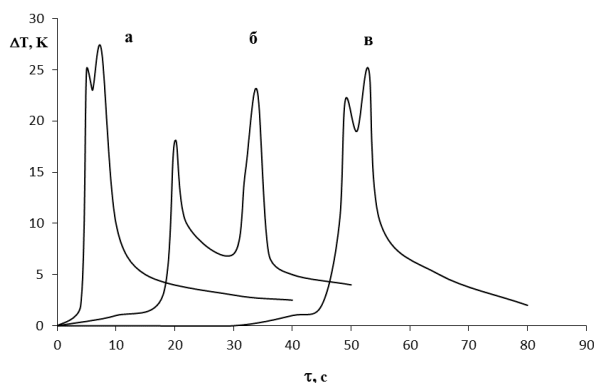


Рис. 1. Зависимость само-разогревов (ΔT) от времени τ при окислении: а) нормального гексана $P_{C_6H_{14}}=20$ Torr, б) циклогексана $P_{C_6H_{12}}=20$ Torr, в) бинарной смеси нормального гексана и циклогексана $P_{C_6H_{14}}=P_{C_6H_{12}}=10$ Torr в реакторе при условиях: $T_p = 558$ K и $P_{O_2}=60$ Torr.

На рис.1(в) представлена динамика изменения (ΔT) в реакции окисления смеси *n*-гексан/циклогексан (1:1, т.е. ($P_{C_6H_{12}} + P_{C_6H_{14}}$) равным 20 Torr), полученная при тех же условиях, что и в случаях рис. 1(а) и рис.1(б). Видно, что период индукции процесса сильно увеличивается, достигая до 55 с, и, несмотря на это, число всплесков и их интенсивность практически остаются неизменными. Отметим также, что при замене одного из углеводородов инертным газом процесс окисления практически прекращается.

В литературе [14] имеются данные по детальному изучению характеристик окисления бинарных смесей 1-гексен/толуол. Методом моделирования показано, что активные радикалы, образующиеся при окислении 1-гексена, промотируют окисление толуола. Реакция изучена при сравнительно высоких давлениях (7-10 атм.). Отметим также, что экспериментальные данные, полученные при сравнительно низких давлениях и температурах, полностью отсутствуют.

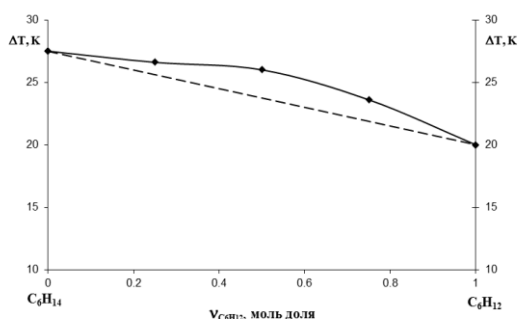


Рис. 2. Зависимость максимального разогрева (ΔT) при различных составах (1-5) *n*-гексан/циклогексан, т.е. от мольной доли циклогексана: $X_{C_6H_{12}}=P_{C_6H_{12}}/(P_{C_6H_{12}}+P_{C_6H_{14}})$ в реакторе при $T_p = 558$ K и $P_{O_2}=60$ Torr.

Исходя из этого нами поставлена задача детального изучения зависимости времени задержки (V_z) и (ΔT) для различных бинарных смесей *n*-гексан/циклогексан. Общее давление смеси поддерживалось постоянным, равным 80 Torr, постоянным поддерживалось также суммарное

давление углеводородов ($P_{C_6H_{12}} + P_{C_6H_{14}}$), равным 20 Торр. Были выбраны следующие составы: 1- 20+0; 2- 15+5; 3- 10+10; 4- 5+15; 5- 0+20 Торр, соответственно.

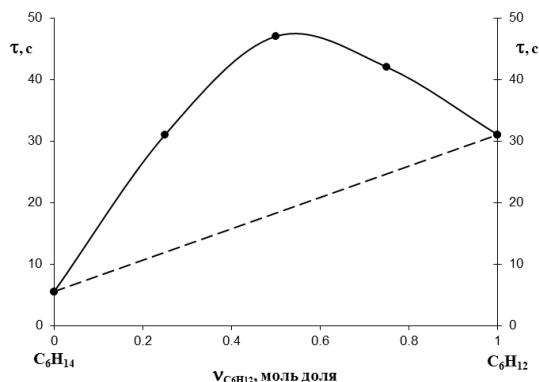


Рис. 3. Зависимость времени задержки (τ) воспламенения для различных составов (1-5) *n*-гексан/циклогексан, т.е. от мольной доли циклогексана: $X_{C_6H_{12}} = P_{C_6H_{12}} / (P_{C_6H_{12}} + P_{C_6H_{14}})$ в реакторе при $T_p = 558$ К и $P_{O_2} = 60$ Торр.

На рис. 2 и 3 представлены значения времени задержки и максимального разогрева для различных составов (1-5) *n*-гексан/циклогексан. Удобной мерой выражения концентрации на оси абсцисс является мольная доля одного из компонентов, в данном случае — циклогексана:

$$X_{C_6H_{12}} = P_{C_6H_{12}} / (P_{C_6H_{12}} + P_{C_6H_{14}}),$$

где $X_{C_6H_{12}}$ — мольная доля циклогексана, $P_{C_6H_{12}}$ — парциальное давление циклогексана, $P_{C_6H_{14}}$ — парциальное давление нормального гексана.

Пунктирная линия на приведенных рис. 2 и 3 представляет гипотетическую зависимость аддитивных значений (V_3) и (ΔT) от мольной доли циклогексана. Из данных рис. 2 видно, что при всех бинарных составах углеводородов максимальное значение разогрева больше его аддитивного значения, т.е. углеводороды промотируют окисление друг друга, как это показано в [14]. Другую закономерность показывают данные, приведённые на рис. 3. Видно, что при всех бинарных составах углеводородов величина (V_3) больше ее аддитивного значения, т.е. углеводороды на начальных стадиях окисления ингибируют окисление друг друга, такое явление наблюдается впервые. Наблюдаемое явление (рис. 3), по всей вероятности, связано с тем фактом, что зарождение цепей при низкотемпературном окислении углеводородов происходит гетерогенно. В этом случае основная роль принадлежит процессам адсорбции и взаимовлияния углеводородов на поверхности реактора. В работе [15] впервые установлены отличия и общность процессов окисления циклических углеводородов и углеводородов линейного строения.

Таким образом, установлено, что процессы окисления циклических углеводородов более чувствительны к гетерогенным факторам реак-

ционного сосуда, чем процессы окисления углеводородов линейного строения.

В заключение следует отметить, что различные бинарные смеси этих углеводородов можно успешно использовать для инициирования и регулирования как процессов детонации и взрыва различных углеводородов, так и для приготовления суррогатных топлив.

Ն-ՆԵՔՍԱՆԻ, ՑԻԿԼՈՆԵՔՍԱՆԻ ԵՎ ՆՐԱՆՅ ԲԻՆԱՐ ԽԱՌՆՈՒՐՂՆԵՐԻ ԱՅՐՄԱՆ ՎԱՄԵՄԱՏԱԿԱՆ ԲՆՈՒԹԱԳՐԵՐԻ ՆԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆԸ ՍԱՌԸ ԲՈՅԵՐԻ ՏԻՐՈՒՅԹՈՒՄ

Պ. Ս. ՂՈՒԿԱՍՅԱՆ և Ս. Վ. ԾԱՌՈՒԿՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է ն-հեքսանի, ցիկլոհեքսանի, ինչպես նաև նրանց բինար խառնուրդների օքսիդացման ռեակցիան ապակե ռեակտորում, սառը բոցերի տիրույթում, 558 K ջերմաստիճանում և 80 Տորր ընդհանուր ճնշման պայմաններում: Ցույց է տրվել, որ փորձերի միևնույն պայմաններում ն-հեքսանի օքսիդացման ռեակցիայի արագությունը շատ ավելի մեծ է, քան ցիկլոհեքսանինը: Միաժամանակ ճիշտ հակառակ պատկերն է նկատվել բոցավառման հապաղման ժամանակների համար: Ցույց է տրվել նաև, որ ն-հեքսան/ցիկլոհեքսան բինար խառնուրդների բոցավառման օրինաչափությունների պարամետրերի մեծությունները խիստ կերպով տարբերվում են նրանց ադիտիվության համապատասխան արժեքներից:

COMPARATIVE CHARACTERISTICS OF LOW-TEMPERATURE COMBUSTION OF NORMAL HEXANE, CYCLOHEXANE AND THEIR BINAR MIXTURES IN THE FIELD OF COOL FLAMES

P. S. GHUKASYAN and S. V. TSARUKYAN

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

The reactions of the oxidation of cyclohexane, normal hexane, and their binary mixtures in the field of cool flames in a glass cylindrical reactor, at total pressure of 80 Torr and temperature 550 K, have been studied. It was established that, under the same experimental conditions, the oxidation rate of normal hexane is greater, and flash ignition time delay is less than those of cyclohexane oxidation is also shown that the combustion parameters of binary mixtures of n-hexane/cyclohexane differ greatly from those of their additive values, respectively.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Owen K., Golley T. // Automotive Fuels Reference Book. Warendale. PA, 1995, 530 p.
- [2] Buda F., Heyberger B., Fournet R., Glfude P.A. // Energy & Fuels, 2006, v. 20, №2, p. 1450.
- [3] Northup Grumman // Diesel Fuel Oils. X Report NGMS-232 PPS. January. 2004, 253 p.

- [4] Мантаян А.А., Шагинян Ш.Э. // Хим. ж. Армении, 2007, т.60, №4, с. 843.
- [5] Мантаян А.А., Шагинян Ш.Э. // Горение и плазмохимия, 2007, т. 5, №3, с.164.
- [6] Мантаян А.А., Шагинян Ш.Э. // Хим. ж. Армении, 2007, т.60, №5, с. 906.
- [7] Шагинян Ш.Э. // Хим. ж. Армении, 2008, т. 61, №2, с.251
- [8] Ксандопуло И.Г. // Химическая физика, 2011, т.30, №8, с. 83.
- [9] Orme J.P., Curran H.J., Simmie J.M. // J.Phys. Chem. A, 2006, v. 110, p.114
- [10] Dzanga K., Banyona C., Cuarana H.J. // Combustion & Flame, 2015, v. 162, №6, p. 4194.
- [11] Yang F., Den F., Chjan P.A. // Energy & Fuels, 2016, v.20, №6, p. 5130
- [12] Yang F., Den F., Chjan P.A. // Energy & Fuels, 2016. v.30, №1, p.706
- [13] Гукасян П.С. // Хим. ж. Армении, 2011, т. 64, №4, с 477.
- [14] Yahyaoui M., Djbaili N.Ch., Pailard C.E. // Int. J. of Chemical Khinetichs, 2007, v. 39. №9, 706 p.
- [15] Гукасян П.С. // Хим. ж. Армении, 2009, т. 62, №3-4, с. 309.