

**ВЛИЯНИЕ ПАРЦИАЛЬНОГО ДАВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА
НА ГАЗОФАЗНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЦИКЛОГЕКСАНА В ОБЛАСТИ
ХОЛОДНЫХ ПЛАМЁН**

П. С. ГУКАСЯН

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 11 II 2019

Изучена реакция окисления циклогексана в области холодных пламён в стеклянном цилиндрическом реакторе, при общем давлении реагентов 200 *Torr* и температуре 550 *K*. Соотношение кислород/циклогексан менялось в пределах от 1 до 9. Постоянство давления в реакторе поддерживалось с помощью азота. Установлено, что характеристики процесса окисления циклогексана сильно зависят от концентрации кислорода. При этом особенно чувствительна к концентрации кислорода интенсивность холоднопламенных вспышек. При соотношении $O_2:C_6H_{12} = 1:9$ холоднопламенные вспышки сливаются и процесс окисления переходит в область двухстадийного воспламенения. Установлено также, что кислород играет решающую роль в процессе разветвления цепей.

Рис. 2, табл. 1, библиографических ссылок 12.

Нормальный и циклогексаны (*n*- и *ц*-гексаны) являются важными представителями алифатических линейных и циклических соединений. Они широко используются как составная часть автомобильного, дизельного и ракетного топлива, так и широко применяются в качестве химического сырья в нефтехимической промышленности [1-3]. Следует также отметить, что *n*- и *ц*-гексаны содержатся в различных углеводородных топливах, и, очевидно, их низкотемпературное горение должно иметь определенное воздействие на горение этих топлив, влияя не только на инициирование и развитие цепей, но и на разветвление в процессе горения, т.е. на скорость и полноту сгорания. Воздействие холодных пламен (ХП) циклогексана на горение топлива может быть более эффективным, поскольку они возникают при ещё более низких темпера-

турах и давлениях и характеризуются малым значением периода индукции и меньшими значениями продолжительности холоднопламенной вспышки [4].

В связи с вышесказанным понятен интерес к исследованию процессов окисления этих углеводородов с точки зрения создания новых химических и химико-технологических процессов [2].

Исследования по установлению феноменологических характеристик окисления циклогексана выявили несколько важных особенностей ХП этого углеводорода [5-8]. Установлено, что температурная зависимость предела появления холодного пламени по давлению не описывается единой экспоненциальной функцией.

Конкуренцией двух механизмов – низкотемпературного и высокотемпературного, объясняются такие явления, как стадийность и бифуркация в пределах фронта горения углеводородов [9].

Химия низкотемпературного окисления *ц*-гексана [10] и *н*-гексана уточнена путём введения в существующий механизм альтернативных реакций изомеризации гидропероксида алкила макрорадикалов O_2QOON , где Q – это скелет соответствующего углеводородного радикала [11, 12]. Дальнейший распад этого макрорадикала приводит к ряду реакций, характерных для этого типа промежуточного продукта с несколькими каналами получения продуктов. Именно скоростью распада этого макрорадикала определяется максимальная скорость общего процесса. Этот механизм был принят за основу многих недавно проведенных расчетов [13]. Такой подход означает, что роль кислорода на различных этапах развития процесса будет разной, в частности, она должна быть существенной в процессе разветвления. В работе [14] изучалось влияние кислорода на реакцию окисления циклогексана в условиях автоклава с перемешиванием. Результаты экспериментов и численного моделирования привели авторов к выводу о том, что в некотором диапазоне увеличения содержания кислорода повышаются скорость и селективность процесса.

В данной работе поставлена задача изучить окисление циклогексана при различных содержаниях кислорода и постоянном парциальном давлении циклогексана. Эта информация позволит установить роль кислорода на различных этапах развития процесса окисления ЦИКлических углеводородов.

Экспериментальная часть

Эксперименты проводились на статической вакуумной установке в пирексовом цилиндрическом реакторе ($d = 5 \text{ см}$, $l = 14 \text{ см}$) со смесью *ц*- C_6H_{12} , O_2 , N_2 при общем давлении реагентов 200 Торр и температуре 550 К . Соотношение кислорода к циклогексану менялось в пределах от

1 до 9. Постоянство давления в реакторе поддерживалось с помощью азота. Во всех экспериментах парциальное давление циклогексана было постоянным – 20 *Torr*. Такие параметры реакции были подобраны исходя из данных множества экспериментов с таким расчётом, чтобы обеспечить интенсивные холоднопламенные вспышки.

Схема экспериментальной установки подробно описана в [4]. Смесь углеводорода с кислородом и азотом заранее набиралась в стеклянный объем 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 ходом реакции следили как по саморазогреву (ΔT), так и по расходу углеводорода. Одновременно следили за изменением давления (ΔP) в ходе реакции. Кинетические закономерности изменения давления были изучены с помощью тонкого мембранного манометра. Согласно данным [4], кинетические кривые изменения давления и саморазогрева симбатны изменению скорости реакции. Саморазогревы, возникающие в результате ХП вспышек, регистрировались с помощью дифференциальной термопары, спаи которой заранее пассивировались [4]. Выходные напряжения с термопар подавались на клеммы потенциометра, велась автоматическая запись изменения температуры (ΔT) 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 газа-носителя 25 мл/мин, температура 433 *K*, детектор – пламенно-ионизационный. Использован нормальный циклогексан марки “Sigma Aldrich” чистотой 99+%, кислород – 99%, азот – 99%.

Результаты и их обсуждение

С целью получения воспроизводимых результатов реактор промывался 10% раствором плавиковой кислоты с последующей сушкой, в реакторе многократно проводился процесс окисления данного углеводорода в высокотемпературной области.

В сводной таблице представлены основные характеристики – время задержки (t), изменение максимального давления (ΔP), изменение максимальных разогревов (ΔT_1 и ΔT_2), низкотемпературного ХП горения циклогексана для различных составов реагирующей смеси. Эксперименты проводились при постоянной начальной температуре реактора, равной 550 *K*, и общем давлении реагентов 200 *Torr* (лишь в одном случае общее давление реагентов составляло 220 *Torr*, последняя строка таблицы).

Характеристики XII горения циклогексана для различных составов реагирующей смеси

Состав смеси, <i>Torr</i>			<i>t</i> , <i>c</i>	ΔP , <i>Torr</i>	ΔT_1 , <i>K</i>	ΔT_2 , <i>K</i>
$P_{C_6H_{12}}$	P_{O_2}	P_{N_2}	–	–	–	–
20	20	160	40	5	12	15
20	30	150	36	5	13	18
20	40	140	30	7	16	21
20	60	120	26	9	20	23
20	100	80	22	15	32	25
20	140	40	18	19	50	27
20	180	–	16	23	62	2 стад.
20	200	–	14	–	–	воспл.

Экспериментально полученные кинетические кривые зависимости саморазогревов (ΔT) от времени (τ) в реакции окисления циклогексана для трёх составов реагентов (кр. 1 – $P_{C_6H_{12}}=20$, $P_{O_2}=20$, $P_{N_2}=160$ *Torr*; кр. 2 – $P_{C_6H_{12}}=20$, $P_{O_2}=100$, $P_{N_2}=80$ *Torr*; кр. 3 – $P_{C_6H_{12}}=20$, $P_{O_2}=180$, $P_{N_2}=0$ *Torr*) приведены на рис. 1.

Видно, что процессы во всех случаях характеризуются двумя XII вспышками с периодами индукции 38, 22 и 16 *c*, соответственно. При этом меняются также интенсивность и время задержки между вспышками. В условиях кривой 3 время задержки между вспышками не превышает 1 *c*, в то время как в условиях кривой 1 оно превышает 20 *c*. Видно также, что в условиях кривой 3 процесс окисления из области XII переходит в область двухстадийного воспламенения. Отметим также, что при этом сильно меняется расход циклогексана. В условиях кривой 3 расход циклогексана достигает 98%.

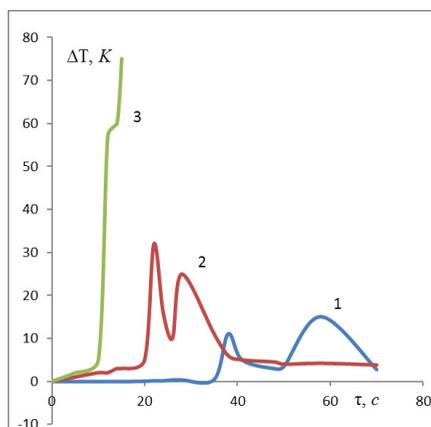


Рис. 1. Зависимость саморазогревов (ΔT) от времени (τ) при окислении циклогексана $P_{C_6H_{12}}=20$ *Torr*. $T_p = 558$ *K*: 1 – $P_{O_2}=20$, 2 – $P_{O_2}=100$, 3 – $P_{O_2}=180$ *Torr*.

В условиях повышения парциального давления кислорода до 200 *Torr*, а общего давления реагентов до 220 *Torr* процесс окисления из области ХП воспламенения переходил в область теплового воспламенения (последняя строка таблицы). Образующаяся вследствие взрыва ударная волна из реактора через узкую трубку продвигается и, несмотря на низкое давление, вызывает взрыв на поверхности ртути в ртутном манометре.

На рис. 2 кривыми 1 и 2 представлены значения обратного времени задержки $1/\tau$ (кр. 1) и максимального разогрева (кр. 2) при различных парциальных давлениях кислорода и постоянной концентрации циклогексана.

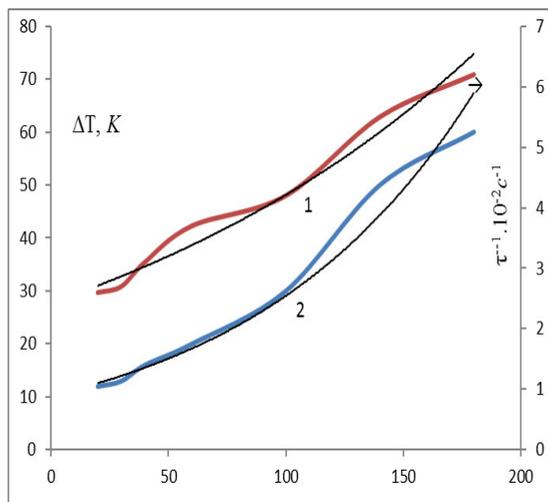


Рис. 2. Зависимость саморазогревов (ΔT) (кр. 1) и значения обратного времени задержки $1/\tau$ (кр. 2) от парциального давления кислорода при окислении циклогексана $P_{\text{C}_6\text{H}_{12}} = 20$ *Torr* и $T_p = 550$ K.

Данные рис. 2 и сводной таблицы свидетельствуют об относительно большей чувствительности процесса окисления к концентрации кислорода в области максимальной скорости реакции (кр. 2), нежели в области медленной реакции (кр. 1). Для большей наглядности на рис. 2 кривые 1 и 2 представлены в усреднённом виде. Видно, что в первом случае зависимость от концентрации кислорода линейная, а во втором — экспоненциальная.

Наблюдаемая реакционная способность смесей от концентрации кислорода, по всей вероятности, связана со скоростями зарождения и разветвления реакционных цепей. Отметим, что зарождение цепей при низкотемпературном окислении углеводородов происходит гетерогенно. В этом случае основная роль принадлежит процессам адсорбции и взаимодействия углеводородов и кислорода с поверх-

ностью реактора. Именно поэтому значения обратного времени задержки $1/\tau$ (кр. 1) примерно линейно зависят от концентрации кислорода. В настоящее время реакция разветвления цепей у алканов связывается с реакциями изомеризации и распада гидропероксида алкила макрорадикалов O_2QOON [12]. Разработан простой кинетический механизм, иллюстрирующий условия, при которых добавление второго O_2 в радикал увеличивает общее количество радикалов.

Теория переходного состояния использовалась для характеристики безбарьерных переходных состояний для реакций присоединения $O_2 + QOON$. Понятно, что общая скорость реакции распада этого макрорадикала является функцией как природы соответствующего углеводорода, так и количества кислорода.

Թ-ԹՎԱԾՆԻ ՊԱՐՅԻԱԿ ԸՆՇՄԱՆ ԱՉԳԵՅՈՒԹՅՈՒՆԸ ՅԻՎԱՈՆԵՔՍԱՆԻ ԳԱԶԱՖԱԶ ՕՔՍԻԴԱՅՄԱՆ ՎՐԱ ՍԱՌ-Ը ԲՈՅԵՐԻ ՏԻՐՈՒՅԹՈՒՄ

Պ. Ս. ԳՈՒԿԱՍՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է ցիկլոհեքսանի ցածր ջերմաստիճանային օքսիդացման ռեակցիան սպակե գլանաձև ռեակտորում, սառը բոցերի տիրույթում 558 K ջերմաստիճանում և գումարային 200 Տորր Հաստատուն ճնշման պայմաններում: Թթվածնի Հարաբերակցությունը ցիկլոհեքսանին փոխվել է 1-9 տիրույթում: Ռեակտորում Հաստատուն ճնշումը պահպանվել է գազային ազոտի օգնությամբ: Միայն մեկ դեպքում ռեակցիան ուսումնասիրվել է նաև 220 Տորր ճնշման պայմաններում: Ցույց է տրվել, որ փորձերի միևնույն պայմաններում ցիկլոհեքսանի օքսիդացման ռեակցիայի արագությունը թթվածնի Հարաբերությունը, մեծացմանը զուգընթաց, օքսիդացման ռեակցիայի արագությունը աճում է էքսպոնենցիալ օրենքով, իսկ ինդուկցիոն տիրույթը փոքրանում է գծայնորեն: Ցույց է տրվել նաև, որ թթվածին/ցիկլոհեքսան 1/9 Հարաբերակցության դեպքում սառը բոցային բռնկումները միաձուլվում են և ռեակցիան սառը բոցերի տիրույթից անցնում է երկստադիանոց տիրույթ: Այն դեպքում, երբ ռեակցիան տարվել է 220 Տորր ճնշման պայմանում, ռեակցիան սառը բոցերի տիրույթից անցել է ջերմային բոցավառման տիրույթ: Աշխատանքում այս երևույթը բացատրվել է ճյուղավորման ռեակցիայի վրա թթվածնի կրկնակի ազդեցությամբ: Ստացված արդյունքները կարող են օգտակար լինել ցիկլոհեքսանի Հավելումներով, այլ ածխաջրածինների ցածր ջերմաստիճանային օքսիդացման ռեակցիաների խթանման Համար:

THE EFFECT OF OXYGEN PARTIAL PRESSURE ON THE GAS-PHASE OXIDATION OF CYCLOHEXANE IN THE FIELD OF COLD FLAMES

P. S. GUKASYAN

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

Normal- and cyclo-hexanes (*n*- and *c*-hexanes) are important representatives of aliphatic linear and cyclic compounds. They are used as an integral part of automotive, diesel and rocket fuels; at the same time they are widely used as chemical raw materials

in the petrochemical industry. It should also be noted, that *n*- and *c*-hexanes are contained in various hydrocarbon fuels and, obviously, their low-temperature combustion should have a definite effect on the combustion of these fuels: not only on the initiation and development of the chains, but also on the branching of the combustion process, that is, on the speed and completeness of combustion.

In the present work, the oxidation reactions of cyclohexane were studied in the region of cool flames (CF) in a cylindrical glass reactor with a total pressure of 200 Torr and a temperature of 550 K. The oxygen/cyclohexane ratio varied from 1 to 9. The pressure in the reactor was kept constant with gas-nitrogen. In all experiments, the partial pressure of cyclohexane was kept constant with an even 20 Torr.

It is established that the parameters of the reaction of cyclohexane oxidation strongly depend on the concentration of oxygen. In particular, the intensity of cool-flame flashes is sensitive to the oxygen concentration. At a ratio of 1/9, the cool-flame flares merge, and the oxidation process proceeds to the region of two-stage ignition. We also note that the consumption of cyclohexane varies greatly – at a ratio of 1/9, the consumption of cyclohexane reaches 98%.

It is also established that oxygen plays a crucial role in the process of branching chains. Thus, the results obtained can serve as a basis for the use of cyclohexanes as doping additives to intensify the processes of low-temperature oxidation of the simplest, more passive, hydrocarbons.

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] Northrup Grumman Diesel Fuel Oils. X Report NGMS-232 PPS. January. 2004, 253 p.
- [4] Гукасян П.С. // Хим. ж. Армении, 2018, т. 71, №3, с. 315.
- [5] Манташян А.А., Шагинян Ш.Э. // Хим. ж. Армении, 2007, т. 60, №4, с.843.
- [6] Манташян А.А., Шагинян Ш.Э. // Горение и плазмохимия, 2007, т.5, № 3, с.164.
- [7] Манташян А.А., Шагинян Ш.Э. // Хим. ж. Армении, 2007, т.60, №5, с.906.
- [8] Шагинян Ш.Э. // Хим. ж. Армении, 2008, т. 61, №2, с.251.
- [9] Ксандопуло И.Г. // Химическая физика, 2011, т. 30, № 8. с. 83.
- [10] Orte J.P., Curran H.J., Simmie J.M. // J.Phys. Chem. A, 2006, v. 110, p.114.
- [11] Dzanga K., Vanyona C., Suarana H.J. // Combustion & Flame, 2015, v. 162, №6, p. 4194.
- [12] Yang F., Den F., Chjan P.A. // Energy & Fuels, 2016, v. 20, №6, p. 5130.
- [13] Гукасян П.С. // Хим. ж. Армении, 2011, т. 64, №4, с 477.
- [14] Javic R., Ramachandran R.A., Dudukovic P. // Ind. Chem.Research, 2009, v. 48, №17, p.7986.
- [12] Yang F., Den F., Chjan P.A. // Energy & Fuels, 2016, v. 20, №6, p. 5130.