

**СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО
ГОРЕНИЯ ПРОПАНА, НОРМАЛЬНОГО ГЕКСАНА
И ЦИКЛОГЕКСАНА В ОБЛАСТИ ХОЛОДНЫХ ПЛАМЁН**

Ս. Ս. ԳՍԿԱՅԱՆ

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 26 II 2018

Изучены реакции окисления пропана, нормального гексана и циклогексана в области холодных пламён (ХП) в стеклянном цилиндрическом реакторе, при общем давлении реагентов 80 *Torr* и температуре 550 *K*, а также 375 *Torr* и 623*K*, соответственно. Установлено, что при одинаковых условиях скорость окисления нормального гексана и циклогексана намного больше, а время задержки вспышки намного меньше по сравнению со скоростью и временем задержки вспышки при окислении пропана. Установлено также, что промежуток времени холоднопламенной вспышки при окислении *n*-гексана и циклогексана примерно в 5-7 раз меньше, чем у пропана.

Рис. 3, табл. 1, библиографических ссылок 18.

Пропан, гексан и циклогексан являются важными представителями алифатических линейных и циклических соединений. Одновременно пропан является первым представителем сжиженного газа, который широко используется как в качестве альтернативного топлива для автомобилей, так и в нефтехимической промышленности [1,2]. Гексан и циклогексан используются в качестве составной части автомобильного, дизельного и ракетного топлива, широко применяются в качестве химического сырья в нефтехимической промышленности [2-4]. Интерес к окислению этих углеводородов находится в поле зрения исследователей в связи с созданием новых химических и химико-технологических процессов [3]. Особенно важно знание зависимости параметров реакции от природы углеводорода, поверхности и размеров камеры сгорания [3]. В работе [5] изучена кинетика превращения циклогексана в режиме ХП

при 513, 528 и 543 K. Установлено, что процесс протекает с раскрытием цикла исходного углеводорода. При всех изученных температурах расход исходного углеводорода и накопление продуктов превращения в режиме холодного пламени описываются S-образными кривыми. Исследования по установлению феноменологических характеристик окисления циклогексана выявили несколько важных особенностей холодных пламен этого углеводорода [5-8]. Было установлено, что температурная зависимость предела появления холодного пламени по давлению не описывается единой экспоненциальной функцией. В координатах Аррениуса она описывается двумя прямыми – в области низких и высоких температур. Конкуренцией двух механизмов – низкотемпературного и высокотемпературного, объясняются такие явления, как стадийность и бифуркация в пределах фронта горения углеводородов [9].

В последние годы химия низкотемпературного окисления циклогексана [10] и нормального гексана [11, 12] была уточнена путём введения в существующий механизм альтернативных реакций изомеризации для гидропероксида алкила макрорадикалов O_2QOOH , где Q – это скелет соответствующего углеводородного радикала. 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. По всей вероятности, такой механизм справедлив и для реакции окисления пропана. Этот механизм был принят за основу многих недавно проведенных расчетов [13]. Низкотемпературное окисление указанных углеводородов мало изучено, особенно сравнительные характеристики окисления циклических и линейных алифатических углеводородов, в то время как сравнительные характеристики окисления циклогексенов изучены детально [13].

Исходя из вышесказанного в данной работе поставлена задача изучить сравнительные характеристики окисления пропана, нормального гексана и циклогексана в одном и том же реакторе. Полученная информация позволит установить отличия и общность процессов окисления циклических углеводородов и углеводородов линейного строения.

Экспериментальная часть

Эксперименты проводились на статической вакуумной установке в пирексовом цилиндрическом реакторе ($d = 5$ см, $l = 14$ см) со смесью $RH:O_2 = 1:2$ (где RH-в различных опытах представлял собой C_3H_8 , η - C_6H_{12} и n - C_6H_{14}). Общее давление при окислении пропана составляло 375 *Torr* и температура 623 K, а при окислении η - C_6H_{12} и n - C_6H_{14} – 80 *Torr* и температура 558 K. Такие параметры реакции были подобраны исходя из данных множества экспериментов с таким расчетом, чтобы

обеспечить примерно одинаковую интенсивность холоднопламенных вспышек.

Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1.

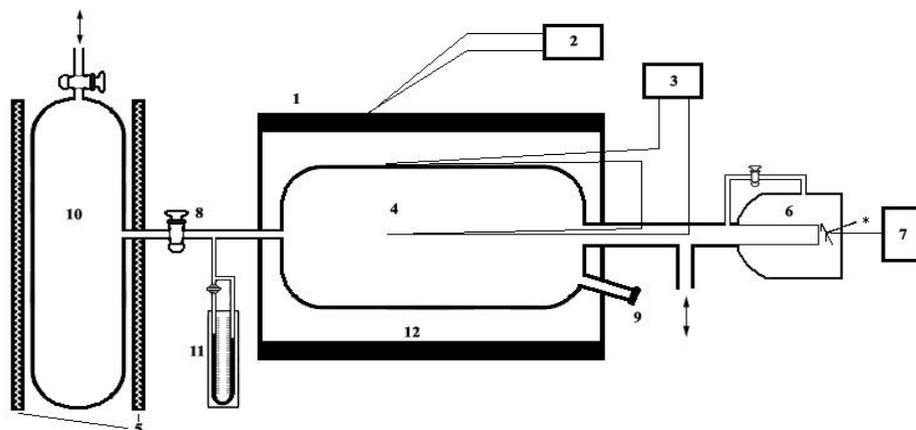


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – электропечь, 2 – регулятор температуры, 3 – система автоматической регистрации саморазогревов (ΔT) с помощью дифференциальной термопары, 4 – реактор, 5 – защитная сетка, 6 – мембранный манометр, 7 – экран записи изменения давления (ΔP), 8 – кран подачи реагентов, 9 – штуцер для взятия пробы из реактора, 10 – объем с предварительно перемешанными реагентами, 11 – манометр.

Смесь углеводородов с кислородом заранее набиралась в стеклянный объем (10) и во время опытов под нужным давлением быстро (одним импульсом) подавалась (8) в заранее вакуумированный и нагретый реактор (4). Реактор обогревался электропечью (1). Точность поддержания температуры составляла 0.5 K . За реакцией следили по саморазогреву (ΔT) 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 [14], 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 [14]. Выходные напряжения с термопар подавались на клеммы потенциометра, и таким образом велась автоматическая запись изменения температуры (3) 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/с, температура 433 K, детектор – пламенно-ионизационный. В опытах использовался нормальный гексан марки “для хроматографии”, циклогексан марки “Sigma Aldrich” чистотой 99+%, кислород – 99%, пропан – 97%.

Результаты и их обсуждение

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

На рис. 2а приведена экспериментально полученная зависимость саморазогрева (ΔT), от времени (τ) в реакции окисления нормального гексана при $P_{C_6H_{12}} = 20 \text{ Torr}$, $P_{O_2} = 60 \text{ Torr}$ и $T = 580 \text{ K}$. Эти условия выбраны таким образом, чтобы ХП-вспышки были выражены наиболее ярко.

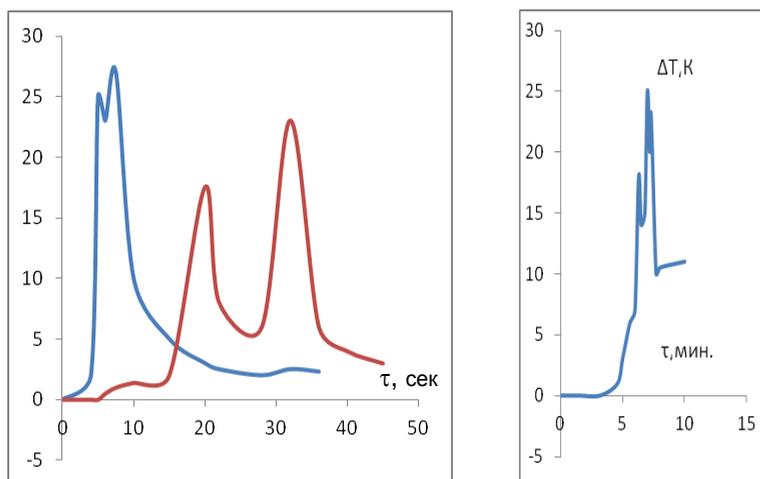


Рис. 2. Зависимость саморазогревов (ΔT) от времени τ при окислении: а) нормального гексана $P_{C_6H_{14}}=20 \text{ Torr}$, б) циклогексана $P_{C_6H_{12}}=20 \text{ Torr}$ и в) пропана $P_{C_3H_8}=125 \text{ Torr}$ в реакторе при условиях: $T_p = 558 \text{ K}$ и $P_{O_2} =60 \text{ Torr}$ (для а,б) и $P_{O_2} =250 \text{ Torr}$ и $T_p = 600K$. (для в).

Из данных, приведенных на рис. 2а, видно, что процесс характеризуется двумя ХП-вспышками с периодом индукции 5 с, а время задержки между вспышками не превышает 2 с. На рис. 2б приведена экспериментально полученная зависимость саморазогрева (ΔT) от времени (τ) в реакции окисления циклогексана при $P_{C_6H_{12}} = 20 \text{ Torr}$, $P_{O_2} = 60 \text{ Torr}$ и $T = 580 \text{ K}$. Видно, что процесс в этом случае также характеризуется двумя ХП-вспышками, однако с периодом индукции уже 18 с, а время задержки между вспышками превышает 12 с. При одинаковых условиях эксперимента период индукции процесса увеличивается примерно в 6 раз, сильно увеличивается время задержки между холоднопламенными вспышками. Полученные данные однозначно свидетельствуют о том, что при низких температурах нормальный гексан более реакционноспособен, чем циклогексан. На рис. 2в приведена экспериментально

полученная зависимость саморазогрева (ΔT) от времени (τ) в реакции окисления пропана при $P_{C_3H_8} = 125 \text{ Torr}$, $P_{O_2} = 250 \text{ Torr}$ и $T = 600 \text{ K}$.

При этих условиях эксперимента, хотя и обеспечивается примерно одинаковая интенсивность холоднопламенных вспышек, что наблюдается у нормального и циклогексана в условиях рис. 1а и 1б, тем не менее, значение периода индукции увеличивается в десятки раз. Намного увеличивается также промежуток времени между холоднопламенными вспышками, т.е. реакционность в реакции окисления в ряду углеводородов *n*-гексан – циклогексан – пропан сильно уменьшается. Эти результаты подтверждают также данные, полученные по закономерностям ΔP -(τ).

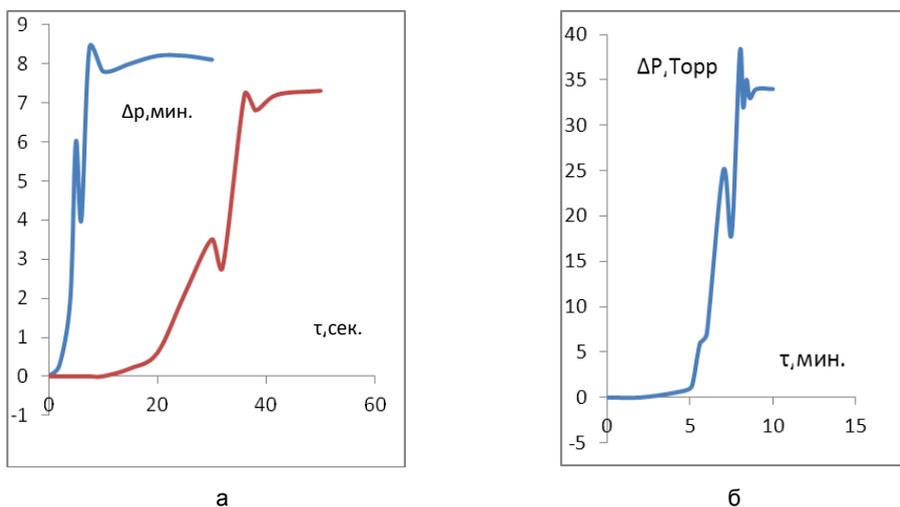


Рис. 3. Кинетика изменения давления (ΔP) от времени (τ) при окислении: а – нормального гексана при $P_{C_6H_{14}} = 20 \text{ Torr}$, б – циклогексана, $P_{C_6H_{12}} = 20 \text{ Torr}$, при $T_p = 558 \text{ K}$ и $P_{O_2} = 60 \text{ Torr}$ (для а и б) и в – пропана в реакторе при $P_{C_3H_8} = 125 \text{ Torr}$, $P_{O_2} = 250 \text{ Torr}$ и $T_p = 600 \text{ K}$.

Сравнение данных рис. 2 и 3 показывает, что кинетические характеристики процессов по саморазогреву ΔT -(τ) и по изменению давления ΔP -(τ) при неэкстремальном окислении вышеуказанных углеводородов идентичны.

Сравнительные характеристики окисления указанных углеводородов приведены в таблице.

Данные рис. 2 и 3, а также сводной таблицы свидетельствуют об относительно большой инертности пропана в процессе окисления по сравнению с гексанами, хотя энергии (С-Н) связи (CH_2) группы у алканов равны. Понятно, что реакции продолжения цепей при взаимодействии радикалов с этими группами должны протекать с одинаковой скоростью. Наблюдаемая разница реакционной способности вышеприведенных соединений, по всей вероятности связана со скоростями зарождения и разветвления реакционных цепей. Реакция разветвления цепей

у алканов в настоящее время связывается с реакциями изомеризации и распада гидропероксида алкила макрорадикалов O_2QOOH [12], где (Q — это скелет соответствующего углеводородного радикала). Ясно, что скорость реакции распада этого макрорадикала является функцией от природы соответствующего углеводорода.

Таблица

Сравнительные характеристики окисления нормального гексана, циклогексана и пропана

Характеристики реакции	$\Delta T, 1$	$\Delta T, 2$	(τ), с	($\Delta\tau$) (между пиками), с	Расход RH, %
$P_{C_6H_{12}} = 20, P_{O_2} = 60$	24	26	5	3	55
$P_{C_6H_{14}} = 20, P_{O_2} = 60$	19	24	18	9	51
$P_{C_3H_8} = 120, P_{O_2} = 250$	18	26	462	56	48

Как уже отмечалось, причина наблюдаемых явлений связана с реакциями не только разветвления, но и зарождения цепей. Отметим, что зарождение цепей при низкотемпературном окислении углеводородов происходит гетерогенно. В этом случае основная роль принадлежит процессам адсорбции и взаимодействия углеводородов с поверхностью реактора. В работе [15] отмечалось, что при взаимодействии реакционных частиц с поверхностью твёрдого тела происходит аккумуляция энергии на активных центрах последнего, что приводит к нестехиометричности состояния поверхности и выхода активных промежуточных соединений с поверхности в объём. Именно это является причиной высокой чувствительности реакций газофазного окисления органических соединений к поверхности реакционного сосуда.

В работе [16] показано, что энергия активации и температуры выхода радикалов с поверхности реактора в объём являются функцией состояния поверхности и природы углеводорода. В литературе имеются данные [17] по детальному изучению характеристик окисления бинарных смесей 1-гексен/толуол. Методом моделирования показано, что активные радикалы, образующиеся при окислении 1-гексена, промотируют окисление толуола. В работе [18] представлены данные по сравнительному влиянию трёх компонентов дизельного топлива на структуру ламинарного пламени метана.

Таким образом, полученные результаты могут служить основой для использования нормального гексана и циклогексана в качестве допинговых добавок для интенсификации процессов низкотемпературного окисления простейших, более пассивных, углеводородов, в частности, пропана.

**ՊՐՈՊԱՆԻ, Ն-ՆԵՔՍԱՆԻ ԵՎ ՑԻԿԼՈՆԵՔՍԱՆԻ ԱՅՐԱՄԱՆ
ՆԱԽԵՄԱՏԱԿԱՆ ԲՆՈՒԹ-ԱԳՐԵՐԻ ՆԵՏԱԶՈՏՈՒԹ-ՅՈՒՆԸ ՍԱՌԸ ԲՈՅԵՐԻ
ՏԻՐՈՒՅԹՈՒՄ**

Պ. Ս. ԴՈՒԿԱՍՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է պրոպանի, ն-հեքսանի և ցիկլոհեքսանի ցածրջերմաստիճանային օքսիդացման բնակցիան ապակե ռեակտորում, սառը բոցերի տիրույթում, 558 K ջերմաստիճանում և 80 Տորր, ինչպես նաև 623 K և 250 Տորր պայմաններում: Ցույց է տրվել, որ փորձերի միևնույն պայմաններում ն-հեքսանի և ցիկլոհեքսանի օքսիդացման բնակցիայի արագությունը շատ ավելի մեծ է, քան պրոպանինը: Ցույց է տրվել նաև, որ ն-հեքսան/ցիկլոհեքսան սառը բոցային պոլսի անցման ծամանակահատվածը 5-7 անգամ փոքր է պրոպանի դեպքում դիտված համապատասխան արժեքներին:

**COMPARATIVE CHARACTERISTICS OF LOW-TEMPERATURE
COMBUSTION OF PROPANE, NORMAL HEXANE AND CYCLOHEXANE
IN THE FIELD OF COOL FLAMES**

P. S. GHUKASYAN

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

Propane, normal hexane and cyclohexane are important representatives of aliphatic linear and cyclic compounds. At the same time, propane is the first representative of liquefied gas, which is widely used both, as an alternative fuel, for cars, and in the petrochemical industry.

The reactions of oxidation of propane, normal hexane and cyclohexane, in the region of cool flame (CF) in a glass cylindrical reactor, at a total pressure of 80 Torr and at a temperature of 550 K, as well as 375 Torr and 623 K, respectively, were studied. It was found that, under the same conditions, the rate of oxidation of normal hexane and cyclohexane is much greater, and the flash delay time is much less compared with the speed and time of the flash retardation in the oxidation of propane. At the same time, it has also been established that the time for passage of a cool flame flare during the oxidation of n-hexane and cyclohexane is about 5-7 times less than that of propane. Comparative characteristics of oxidation of these hydrocarbons are given in the table.

Reaction characteristics	ΔT_1	ΔT_2	τ, sec	$\Delta\tau, sec, (time\ between\ peaks)$	Expenditure of RH, %
$P_{C_6H_{12}} = 20,$ $P_{O_2} = 60$	24	26	5	3	55
$P_{C_6H_{14}} = 20,$ $P_{O_2} = 60$	19	24	18	9	51
$P_{C_3H_8} = 120,$ $P_{O_2} = 250$	18	26	462	56	48

Data summarizing in the table, indicates a relatively large inertness of propane during oxidation, compared with hexanes, although the energy (C-H) of the (CH₂) group bond in alkanes is equal. The observed difference in the reactivity of the above compounds, in all probability, is related to the rates of nucleation and branching of the reaction chains.

Thus, the results obtained can serve as a basis for the use of normal hexane and cyclohexane as doping additives to intensify the processes of low-temperature oxidation of the simplest, more passive, hydrocarbons, in particular propane.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Gallagher S.M., Curran H.G., Metcalfe W.K.* // *Combustion & Flame*, 2008, v. 153, №1/2, p. 316.
- [2] *Owen K., Golley T.* // *Automotive Fuels Reference Book*. Warendale. PA, 1995, 530 p.
- [3] *Buda F., Heyberger B., Fournet R., Glfude P.A.* // *Energy & Fuels*, 2006, v. 20, №2, p.1450.
- [4] *Northrup Grumman* // *Diesel Fuel Oils*. X Report NGMS-232 PPS. January. 2004, 253 p.
- [5] *Мантациян А.А., Шагинян Ш.Э.* // *Хим. ж. Армении*, 2007, т.60, №4, с.843.
- [6] *Мантациян А.А., Шагинян Ш.Э.* // *Горение и плазмохимия*, 2007, т.5, №3, с.164.
- [7] *Мантациян 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., Banyona C., Cuarana 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] *Yang F., Den F., Chjan P.A.* // *Energy & Fuels* 2016. v. 30, №1, p. 706.
- [14] *Гукасян П.С.* // *Хим. ж. Армении*, 2011, т. 64, №4, с 477.
- [15] *Гранкин В.П., Стыров В.В., Тюрин Ю.И.* // *ЖЭТФ*, 2002, т. 121, вып.2, с.274.
- [16] *Гукасян П.С.* // *Хим. ж. Армении*, 2014, т. 67, №3-4, с,197.
- [17] *Djbaili Y.M., Pailard N.Ch.* // *Int. J. of Chemical Khinetichs*, 2007, v.39, №9, p. 706.
- [18] *Pousse E., Tian Zy.* // *Combustion & Flame*, 2010, v. 1157, №7, p. 1236.