

ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ХОЛОДНОПЛАМЕННОГО ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНА

А. А. Манташян, Ш. Э. Шагинян

Институт химической физики им. А. Б. Налбандяна НАН Республики Армения, 0014 Ереван
adolph@ichph.sci.am

Изучены феноменологические характеристики холодных пламен циклогексана. Показано, что в отличие от алканов и алкенов они возникают при сравнительно низких температурах (начиная с $T \approx 230^\circ\text{C}$) и низких давлениях (меньше 10 Торр при $T = 290^\circ\text{C}$). Определена температурная зависимость нижнего предела холодного пламени по давлению. Установлено, что его вспышка в зависимости от условий ($p, T, \text{C}_6\text{H}_{12} : \text{O}_2$) характеризуется резким подъемом и спадом температуры ΔT или несколькими накладывающимися друг на друга пиками. Изучена зависимость структуры вспышки холодного пламени (по ΔT) от содержания кислорода в реагирующей смеси. Показано, что возникающее при окислении циклогексана холодное пламя сопровождается раскрытием кольца и образованием продуктов с меньшим числом атомов углерода. Установлено, что для холодного пламени циклогексана характерен отрицательный температурный коэффициент.

Ключевые слова: холодное пламя циклогексана, саморазогрев, пределы по давлению, структура пламени.

ВВЕДЕНИЕ

Явление холодных пламен, сопровождающее окисление простейших алкановых и алкеновых углеводородов, было исследовано на радикальном уровне [1, 2]. В то же время холодные пламена циклических углеводородов мало изучены даже в феноменологическом аспекте [3].

В настоящей работе исследованы особенности холодных пламен циклогексана. Имеющиеся в литературе данные по таким пламенам [3] были получены в реакторе малого объема ($\approx 150 \text{ см}^3$) с большим отношением поверхности S к объему реактора V : $S/V > 0.96 \text{ см}^{-1}$, что благоприятствует обрыву цепей, мешая полному проявлению характерных особенностей холодных пламен.

Опыты проводились в статических условиях на вакуумной установке в кварцевом цилиндрическом реакторе при малом значении $S/V = 0.65 \text{ см}^{-1}$ ($d = 7.3 \text{ см}$, $l = 20 \text{ см}$). Температура и ее изменения вследствие вспышек холодных пламен в реакторе регистрировались хромель-алюмелевой термопарой (диаметр спая 0.2 мм), расположенной в центре реактора в тонкостенном чехле (толщина стенки меньше 0.1 мм), и записывались на потенциометре. Реагирующая смесь готовилась непосредственно перед началом опыта в пред-

варительно нагретом и откачанном реакторе, в который из ловушки подавались пары циклогексана при давлениях ниже упругости пара ($70 \div 80$ Торр) при комнатной температуре. Затем в реактор подавался кислород из стеклянных баллонов. За давлением в реакторе следили с помощью ртутных манометров. Время смешения смеси было меньше периода индукции появления вспышки холодного пламени, которое в отдельных случаях достигало $50 \div 60$ с. Неоднократное повторение опытов показывало хорошую воспроизводимость результатов.

Исходные реагенты и продукты реакции анализировались хроматографически и фотокolorиметрически.

Опыты проводились при различных соотношениях углеводород — кислород ($\text{RH} : \text{O}_2$). Холодные пламена при окислении пропана или бутана возникают при давлениях $p \geq 200$ Торр и температурах $T = 320 \div 350^\circ\text{C}$ [1, 2].

Эксперименты показывают, что при окислении циклогексана ($\text{RH} : \text{O}_2 = 1 : 1$) холодные пламена возникают уже при $p = 130$ Торр и $T = 220^\circ\text{C}$. С повышением температуры предел их появления по давлению снижается до $p < 20$ Торр ($T = 290^\circ\text{C}$).

Зависимость пределов появления холодных пламен циклогексана по давлению от температуры в интервале $T = 220 \div 290^\circ\text{C}$ для смеси $\text{RH} : \text{O}_2 = 1 : 1$ приведена на рис. 1.

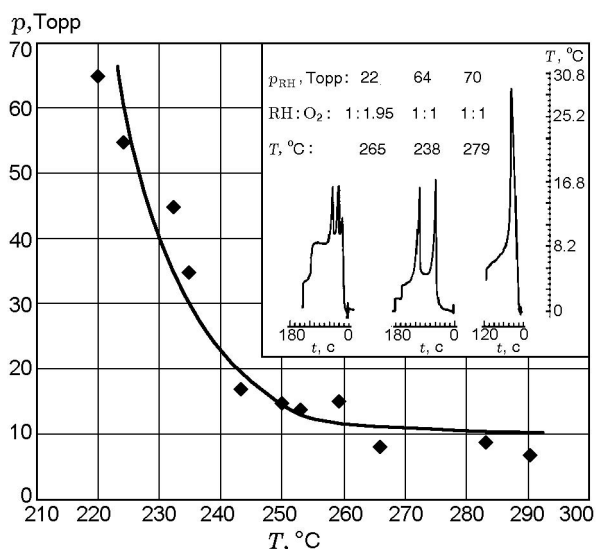


Рис. 1. Температурная зависимость пределов появления холодных пламен циклогексана по давлению при $RH : O_2 = 1 : 1$

Однако предельные давления появления холодных пламен в условиях экспериментов [3] выше и достигают 200 Торр при $T \approx 260^\circ\text{C}$, тогда как в нашем случае холодное пламя наблюдается при $T \approx 220^\circ\text{C}$ и $p = 130$ Торр (для одной и той же смеси $RH : O_2 = 1 : 1$). Отметим, что низкие по сравнению с алканами значения температуры и давления для холодных пламен циклогексана наблюдались и в работе [3].

В области холодного пламени циклогексана с изменением условий наблюдаются одна или несколько последовательных вспышек, характеризующихся резким подъемом и падением температуры ΔT . Различные случаи вспышек холодного пламени показаны на рис. 1. Видно, что с изменением состава, начального давления реагирующей смеси и ее температуры вспышки могут быть с одним или несколькими пиками температуры. Изменение состава реагирующей смеси $RH : O_2$ от $1 : 1$ до $1 : 2$ и начального давления от 140 до 81 Торр приводит к возникновению трех последовательных вспышек. С понижением температуры до 238°C в смеси $RH : O_2 = 1 : 1$ наблюдаются две последовательные вспышки, хорошо разделенные по времени. В работе [3] нет данных относительно числа пиков температуры в режиме холодного пламени. Можно предположить, что в этих экспериментах наблюдался один пик. Кроме того, периоды индукции в условиях [3] достигают

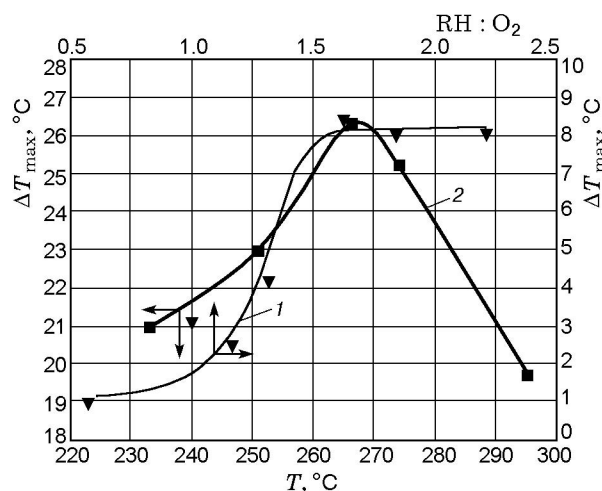


Рис. 2. Зависимость максимальных разогревов ΔT_{\max} от соотношения $RH : O_2$ при $p = 12$ Торр, $T = 251^\circ\text{C}$ (линия 1) и от начальной температуры в реакторе при $RH : O_2 = 1 : 1$, $p = 140$ Торр (линия 2)

5 мин по сравнению с $10 \div 60$ с в наших условиях. Очевидно, эти отличия связаны с влиянием отношения S/V реактора.

Влияние состава реагирующей смеси на интенсивность и число вспышек холодного пламени изучалось при постоянной начальной температуре в реакторе $T = 251^\circ\text{C}$ и различных соотношениях $RH : O_2$. Давление циклогексана было постоянным — 12 Торр. Добавлялись различные количества кислорода. При этом соотношение $RH : O_2$ менялось от $1 : 0.5$ до $1 : 2.21$. В этих условиях во всех случаях холодное пламя характеризовалось одним пиком температуры.

Зависимость максимального разогрева ΔT_{\max} от содержания кислорода приведена на рис. 2 (кривая 1). С повышением содержания кислорода интенсивности вспышек (ΔT_{\max}) возрастают, достигая предельных значений при $RH : O_2 \geq 1 : 1.6$.

Как показывают экспериментальные данные, расход циклогексана в результате вспышки холодного пламени в зависимости от условий достигает $15 \div 20\%$. При этом наблюдается также рост давления в реакторе на $7 \div 8$ Торр. После вспышки температура в реакторе понижается, а давление уменьшается незначительно, оставаясь практически неизменным. Этот факт и обнаружение в продуктах превращения метана, ацетальдегида, формаль-

дегида, метанола, СО и СО₂ свидетельствуют о раскрытии и фрагментации кольца циклогексана в процессе окисления.

Исследования стабилизированных холодных пламен алканов и алкенов и прямые экспериментальные данные по радикалам и их поведению при различных температурах привели к выводу, что холодное пламя является цепным взрывом, однако тормозящимся ростом температуры (вследствие саморазогрева системы) [1, 2]. При этом система переходит в область отрицательного температурного коэффициента.

Зависимость максимальных разогревов от начальной температуры в реакторе при $p = 140$ Торр и $RH : O_2 = 1 : 1$ приведена на рис. 2 (кривая 2). При всех температурах для смеси данного состава и при данном начальном давлении наблюдается одна вспышка холодного пламени. С увеличением температуры в реакторе подъем температуры при вспышке возрастает, достигая максимальных значений при $T \approx 265$ °С, а затем уменьшается. Эти результаты показывают, что и для холодного пламени циклогексана наблюдается отрицательный температурный коэффициент, характерный для окисления алканов и алкенов, что свидетельствует об общности механизма появления холодных пламен этих классов углеводородов. Отметим, что в работе [3] нет данных относительно отрицательного температурного коэффициента.

Таким образом, поведение холодных пламен при окислении циклогексана в феноменологическом аспекте идентично их поведению

в случае алканов и алкенов, однако появляются они при более низких температурах и давлениях. Вероятно, в этих случаях различны соединения, ответственные за разветвления цепей (в частности, в период индукции появления холодного пламени). Холодные пламена циклогексана при определенных параметрах характеризуются последовательными, накладывающимися друг на друга вспышками. Кроме того, имеет место раскрытие цикла с образованием продуктов с меньшим числом атомов углерода, чем в исходном углеводороде.

Полученные результаты поднимают ряд вопросов, требующих подробных кинетических исследований с получением прямых экспериментальных данных по свободным радикалам.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Гукасян П. С., Манташян А. А., Саядян Р. А.** Обнаружение высоких концентраций радикалов в зоне холодного пламени в реакции окисления пропана // Физика горения и взрыва. 1976. Т. 12, № 5. С. 789–792.
2. **Mantashyan A. A.** Cool flames and oscillations in hydrocarbon oxidation // Twenty Fifth Symposium (Intern.) on Combustion. Pittsburgh, Pennsylvania: Combustion Institute, 1994. P. 927–932.
3. **Bonner B. H., Tipper C. F. H.** Cool-flame combustion of hydrocarbons // Tenth Symposium (Intern.) on Combustion. Pittsburgh, Pennsylvania: Combustion Institute, 1965. P. 145–150.

Поступила в редакцию 9/VI 2007 г.