

**ВЛИЯНИЕ СВЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ХОЛОДНОПЛАМЕННЫХ
ВСПЫШЕК НА РЕАКЦИЮ ХОЛОДНОПЛАМЕННОГО ОКИСЛЕНИЯ
ЦИКЛОГЕКСАНА**

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 12 XII 2014

Изучена реакция окисления циклогексана в области холодных пламен (ХП) при 558 К в пирексовом реакторе. Разработан новый метод, позволяющий использовать энергию света ХП вспышек на процесс холоднопламенного окисления циклогексана. Впервые получены экспериментальные данные по влиянию испускаемого холодным пламенем света на реакцию окисления циклогексана в области ХП. Установлено, что свет ХП вспышек воздействует на реакцию окисления, приводя к увеличению мультиплетности холоднопламенных вспышек и максимальной скорости реакции. Рассмотрен ряд реакций, ответственных за это явление.

Рис. 4, библиографических ссылок 13.

Циклогексан является представителем циклоалканов и широко используется как в качестве топлива (дизельного и ракетного), так и сырья в нефтехимической промышленности [1, 2]. Интерес к окислению этого углеводорода 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 [3] изучена кинетика превращения циклогексана в режиме холодного пламени при 240, 255 и 270°C. Установлено, что процесс протекает с раскрытием цикла исходного углеводорода, и при всех изученных температурах кинетические кривые расхода исходного углеводорода и накопления продуктов превращения в режиме холодного пламени описываются S-образными кривыми, независимо от состава и давления исходной реагирующей смеси.

Исследования по установлению феноменологических характеристик холоднопламенного окисления циклогексана выявили несколько важных особенностей ХП этого углеводорода [4-7]. 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. Выявлено также наличие отрицательного температурного коэффициента максимальной скорости реакции (ОТК).

Конкуренцией двух механизмов – низкотемпературного (холоднопламенного) и высокотемпературного, объясняются такие явления, как стадийность и бифуркация в пределах фронта горения углеводородов [8]. В работе [9] впервые установлены отличия и общность процессов окисления циклических углеводородов и углеводородов линейного строения. Установлено, что скорость окисления циклогексана, по сравнению со скоростью окисления пропана, более чувствительна к изменению таких параметров реакционного сосуда, как диаметр и его удельная поверхность (S/V). Показано, что смесь продуктов неполного окисления циклогексана очень реакционноспособна, и ее дальнейшее окисление в условиях избытка кислорода сопровождается детонацией и взрывом. Однако полностью отсутствуют данные по влиянию света, испускаемого ХП, на сам процесс окисления. Исходя из вышесказанного в данной работе поставлена задача изучить влияние света, испускаемого ХП, на сам процесс окисления циклогексана при различных составах реагирующей смеси.

Полученная информация позволит установить роль света, испускаемого ХП, на ход процессов окисления не только циклических углеводородов, но и углеводородов линейного строения в области холоднопламенного окисления.

Экспериментальная часть

Эксперименты проводились на статической вакуумной установке в пирексовом цилиндрическом реакторе ($d=5$ см, $l=14$ см) со смесью $C_6H_{12}:O_2 = 1:2$ при разных давлениях и температуре 558 К. Смесь циклогексана с кислородом 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 К. За реакцией 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 работы [9], кинетическая кривая саморазогрева симбатна изменению скорости реакции. Саморазогревы, возникающие в результате ХП

вспышек, регистрировались с помощью дифференциальной термопары. Спары термопары заранее пассивировались [10]. Выходные напряжения с термопар подавались на клеммы потенциометра, и таким образом велась автоматическая запись изменения температуры в реакторе. Циклогексан анализировался хроматографически на колонке, заполненной хроматоном с нанесенной жидкой фазой OV-17 (длина колонки 2 м, диаметр 3 мм, газ-носитель – азот, скорость газа-носителя – 25 мл/с, температура 160°C), детектор – пламенно-ионизационный. В опытах использовался циклогексан марки "Sigma Aldrich" чистотой 99+%, кислород – 99%.

Схема реактора приведена на рис. 1. С целью получения воспроизводимых результатов реактор промывался 10% раствором плавиковой кислоты с последующей сушкой.

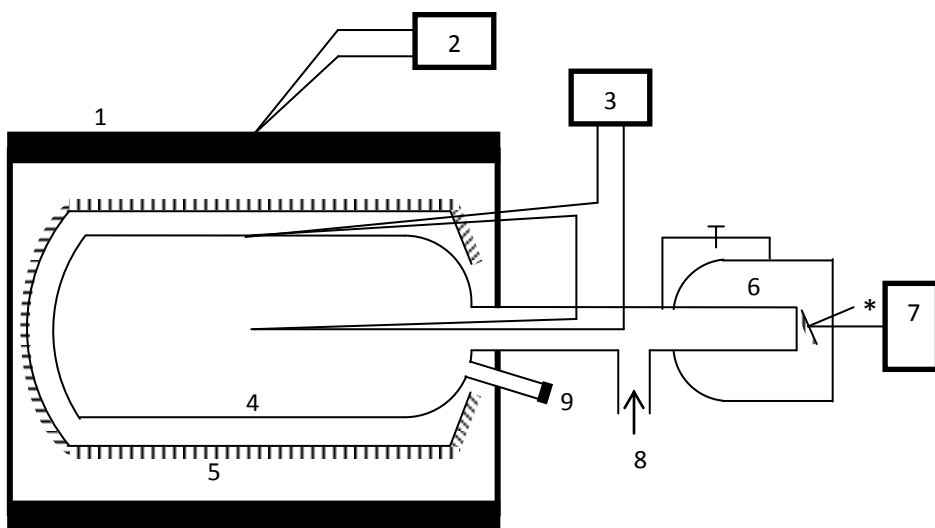


Рис. 1. Схема реактора: 1 – электропечь, 2 – регулятор температуры, 3 – автоматическая регистрация саморазогревов (ΔT) с помощью дифференциальной термопары, 4 – реактор, 5 – зеркальный рефлектор, 6 – мембранный манометр, 7 – экран записи изменения давления (ΔP), 8 – подача реагентов, 9 – штуцер для взятия пробы из реактора.

После этого в реакторе многократно проводился процесс окисления циклогексана в высокотемпературной области до получения воспроизводимых экспериментальных результатов.

Результаты и их обсуждение

Были проведены две серии опытов. В первой серии реактор был установлен в электропечи с предварительно зачерненной внутренней поверхностью. Это обеспечивало полное поглощение света, излучаемого реакционной смесью в ходе ХП процесса. В опытах второй серии между реактором и электропечью был установлен зеркальный отражатель, имеющий форму реактора (рис. 1). Это обеспечивало многократное от-

ражение и прохождение через реакционную смесь излучаемого реакцией света с частотой 10^9 c^{-1} .

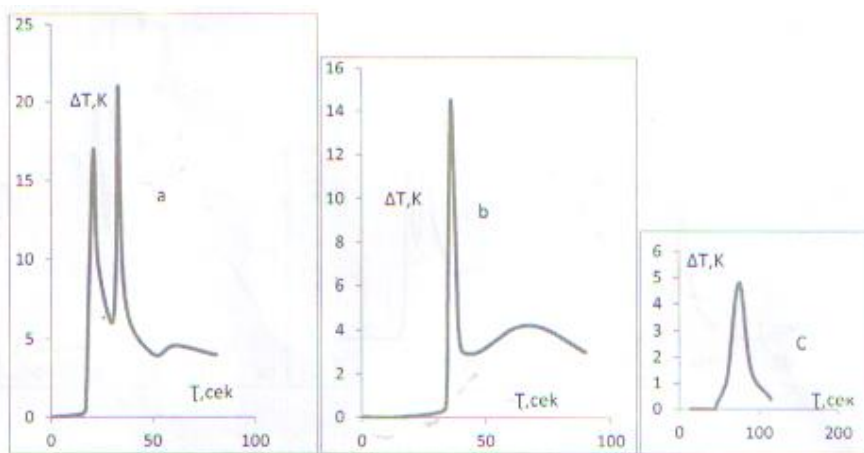


Рис. 2. Зависимость саморазогревов (ΔT) от времени τ при окислении циклогексана в реакторе без рефлектора: $P_{\text{C}_6\text{H}_{12}}: P_{\text{O}_2} = 1:2$; $T_p = 558 \text{ K}$. (a) – 60 Torr, (b) – 45 Torr, (c) – 30 Torr.

На рис. 2 приведены экспериментально полученные данные по зависимости саморазогревов от времени в реакции окисления циклогексана для опытов первой серии. Кривые a, b и c получены при давлениях реакционной смеси 60, 45 и 30 Torr, соответственно. Эти условия выбраны таким образом, чтобы число и выраженность ХП вспышек были разные. Так, при $P = 60 \text{ Torr}$ реакция окисления характеризуется двумя симметричными, резко выраженными ХП вспышками с разогревами 17 и 22 градусов, соответственно. Потом наблюдается медленная реакция. При $P = 45 \text{ Torr}$ наблюдается одна вспышка с разогревом 15 градусов, а при $P = 30 \text{ Torr}$ – лишь медленная реакция.

Интересные данные получают в опытах второй серии. На рис. 3 приведены экспериментально полученные данные по зависимости саморазогревов (ΔT) от времени в реакции окисления циклогексана для опытов второй серии.

Кривые a, b и c получены при давлениях реакционной смеси 60, 45 и 30 Torr, соответственно, т. е. все условия экспериментов первой и второй серий были одинаковы. Из сравнения экспериментальных данных опытов первой и второй серий можно заключить, что присутствие рефлектора действует на реакцию лишь тогда, когда имеются ХП вспышки.

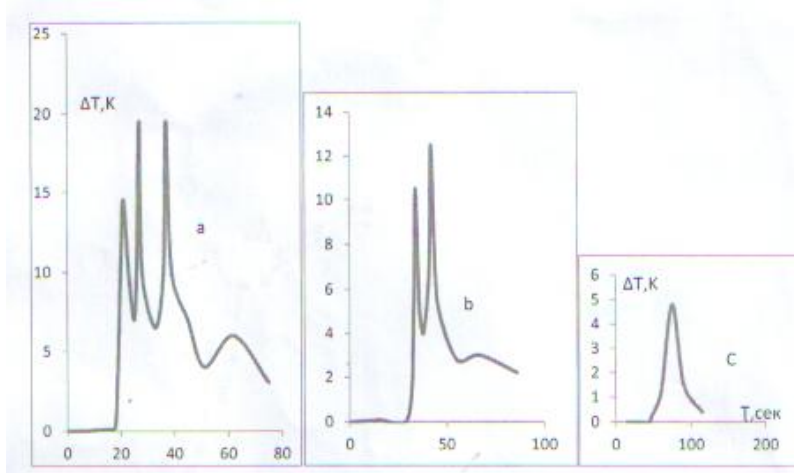


Рис. 3. Зависимость саморазогревов (ΔT) от времени τ при окислении циклогексана в реакторе с рефлектором: $P_{C_6H_{12}}: P_{O_2} = 1:2$; $T_p = 558$ К. (а) – 60 Torr, (б) – 45 Torr, (с) – 30 Torr.

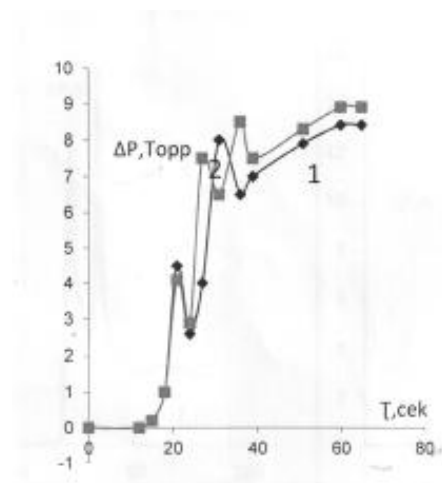


Рис. 4. Зависимости изменения давления от времени в процессе окисления циклогексана: 1 – в реакторе без рефлектора, 2 – в присутствии рефлектора. Данные получены при исходных давлениях реакционной смеси 60 Torr со смесью $C_6H_{12} : O_2 = 1:2$

Из сравнения экспериментальных данных опытов первой и второй серий (рис. 1 и 2) видно, что в присутствии рефлектора меняются не только число и максимальные значения саморазогревов и время между ними, но и структура разогревов процесса. При этом меняются также значения расхода горючего. Присутствие рефлектора увеличивает расход горючего примерно на 5%.

На кр. 1 рис. 4, представлен экспериментально полученный результат по зависимости изменения давления от времени в реакторе без рефлектора, т.е. в так называемом темном реакторе.

Видно, что процесс окисления циклогексана сопровождается двумя холоднопламенными вспышками с периодом индукции 15 с. Другая картина наблюдается, когда при тех же условиях эксперимента реакция проводится в присутствии рефлектора (кр. 2 рис. 4.) Видно, что число

ХП вспышек увеличивается от двух до трех, а период индукции остается неизменным — 15 с. Увеличиваются также значения как максимальной скорости, так и изменения давления.

Результаты настоящих исследований (т. е. 1 — увеличение частоты ХП вспышек; 2 — увеличение расхода горючего и значений изменения давления; 3 — уменьшение промежутка времени между ХП вспышками в реакциях, проводимых в присутствии рефлектора), наряду с данными работ [10,11] позволяют предложить ряд реакций, ответственных за наблюдаемые изменения. В частности, в [11] показано, что за свечение в ХП углеводородов ответственны возбужденные молекулы формальдегида, а в [12] имеются данные о природе этих возбужденных молекул.

1. $\text{CH}_2\text{O}({}^1\text{A}_2) \leftrightarrow \text{CH}_2\text{O}({}^1\text{A}_1) + h\nu$
2. $\text{CH}_2\text{O}({}^1\text{A}_2) + \text{CH}_3\text{O}_2 = \text{CH}_3\text{O} + \text{CHO} + \text{OH}$
3. $\text{CH}_2\text{O}({}^1\text{A}_2) + \text{HO}_2 = 2\text{HO} + \text{CHO}$.

Излучательное время жизни возбужденной молекулы формальдегида составляет $5 \cdot 10^{-6}$ с [11]. Поэтому концентрация возбужденного формальдегида в реакторе без рефлектора очень низкая и определяется уравнением (1):

$$[\text{CH}_2\text{O}({}^1\text{A}_2)] = (W_0)/k, \quad (1)$$

а в реакторе с рефлектором концентрация возбужденного формальдегида увеличивается за счёт обратной реакции (1) и может определяться уравнением (2):

$$[\text{CH}_2\text{O}({}^1\text{A}_2)] = (W_0 + W_{h\nu})/k, \quad (2)$$

где $[\text{CH}_2\text{O}({}^1\text{A}_2)]$ — концентрация возбужденного формальдегида; W_0 — скорость образования возбужденного формальдегида за счет реакции; $W_{h\nu}$ — скорость образования возбужденного формальдегида за счет обратной реакции (1); k — константа излучательного тушения.

В этих условиях увеличиваются скорости реакций 2 и 3. Избыточная энергия на возбужденной молекуле формальдегида $[\text{CH}_2\text{O}({}^1\text{A}_2)]$ составляет 80 ккал/моль [11,13]. Термодинамическими оценками показано, что эти реакции за счет энергии возбужденного формальдегида экзотермичны на 27 ккал/моль. Поэтому протекание реакций 2 и 3 в присутствии рефлектора вполне реально. Это приводит к увеличению суммарной скорости разветвления, что и является причиной вышеприведенных необычных экспериментальных результатов.

Таким образом, в реакторе с рефлектором увеличивается суммарная скорость разветвления, что и является причиной изменения мультиплетности процесса ХП окисления циклогексана.

**ՍԱՌԸ ԲՈՅԱՅԻՆ ԼՈՒՅՍԱՐՉԱԿՄԱՆ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ
ՅԻԿԼՈՆԵՔՍԱՆԻ ՍԱՌԸ ԲՈՅԱՅԻՆ ՕՔՍԻԴԱՅՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՎԸԱ**

Պ. Ս. ՂՈՒԿԱՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է դիքլոհեքսանի օքսիդացման ռեակցիան սառը բոցերի տիրույթում 558 K ջերմաստիճանում և տարբեր ճնշումների պայմաններում: Մշակվել է նոր մեթոդ, որը թույլ է տալիս հետազոտել համակարգից առաքվող լույսային էներգիայի ազդեցությունը պրոցեսի վրա: Ցույց է տրվել, որ առաքվող լույսային էներգիան ազդում է ռեակցիայի առավելագույն արագություն և սառը բոցերի բազմապատիկության վրա: Այդ ընդացքում բոլորովին չի փոխվում ռեակցիայի ինդուկցիոն տիրույթը: Քննարկվել է էլեմենտար ռեակցիաների շարք, որը կարող է պատասխանատու լինել դիտված երևույթի համար:

**INFLUENCE OF COOL-FLAME LIGHTS ON THE REACTION
OF COOL-FLAME CYCLOHEXANE OXIDATION**

P. S. GUKASYAN

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

The reaction of oxidation of cyclohexane in the region of cool flames (CF) at 558 K has been studied. A new method enabling to use the self-energy of the emitted light in the cool flame oxidation was worked out. For the first time experimental data of the effect of the emitted by cool flame light on the reaction of cyclohexane oxidation in the cold flames region were obtained. It was established that the self-emitted light could play a certain role in oxidation reaction, leading to an increase in the multiplicity of cold flame flares and the maximum rate of the reaction. A number of reactions responsible for this interesting phenomenon are considered.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Owen K., Golley T. Automotive Fuels Reference Book. Warendale. PA, 1995, 530 p.
- [2] Northrup Grumman. Diesel Fuel Oils. X Report NGMS-232 PPS. January, 2004, 253 p.
- [3] Мантясян А.А., Шагинян Ш.Э. // Хим. ж. Армении, 2008, т.61, №4, с. 843.
- [4] Мантясян А.А., Шагинян Ш.Э. // Хим. ж. Армении, 2007, т.60, №4, с. 843.
- [5] Мантясян А.А., Шагинян Ш.Э. // Горение и плазмохимия, 2007, т.5, №3, с. 164.
- [6] Мантясян 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] Гукасян П.С. // Хим. ж. Армении, 2009 т. 62, №3-4, с. 309.
- [10] Гукасян П.С. // Хим. ж. Армении, 2011, т. 64, №4, с 477.
- [11] Кондратьев В.Н. Кинетика химических газофазных реакций. М., АН СССР, 1958, 567 с.
- [12] Кальверт Дж. Питс. Фотохимия. М., Мир, 1968, 671 с.
- [13] Постников Л.М., Шляпникох В.Я. // Кинетика и катализ, 1963, т. 150, №2, с. 340.