

УДК 541.128

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА СМЕСИ НА ОКИСЛЕНИЕ ПРОПАНА В РЕЖИМЕ СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ХОЛОДНОГО ПЛАМЕНИ

© 2023 г. Н. М. Погосян¹, М. Дж. Погосян¹, С. Д. Арсентьев¹, Л. Н. Стрекова², В. С. Арутюнов^{2*}

¹Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна Национальной академии наук Республики Армения, Ереван, Республика Армения

²Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: v_arutyunov@mail.ru

Поступила в редакцию 21.07.2022;

после доработки 01.08.2022;

принята в печать 22.08.2022

Экспериментально показано, что в исследованном диапазоне соотношений реагентов смеси пропан/кислород ($C_3H_8 : O_2 = 1 : 1-1 : 5$) повышение содержания кислорода приводит к снижению интенсивности стабилизированного холодного пламени пропана. Установлено, что с увеличением содержания кислорода в смеси селективность образования формальдегида и ацетальдегида растет, а селективность образования метанола снижается, что можно объяснить конкуренцией реакций их образования.

Ключевые слова: окисление углеводородов, холодные пламена, пропан.

DOI: 10.31857/S0207401X2309008X, **EDN:** DMMLPY

ВВЕДЕНИЕ

Проблема рационального использования природных ресурсов, в том числе углеводородного сырья, по-прежнему очень актуальна. Интерес к механизму сложных процессов окисления углеводородов определяется двумя основными факторами: необходимостью дальнейшего развития и детализации теории вырожденных разветвленно-цепных реакций и поисками путей более эффективного использования углеводородного сырья как в энергетике, так и для получения ценных кислородсодержащих соединений [1–9]. Многочисленные экспериментальные данные, полученные при изучении реакций окисления углеводородов и обобщенные в свое время в работе [10], свидетельствуют о том, что этому классу реакций присущ ряд характерных особенностей, таких как возникновение холодных пламен (ХП) и существование области отрицательного температурного коэффициента (ОТК) максимальной скорости реакции. Однако, несмотря на большое количество исследований, детальный механизм этих явлений, тесно связанных с процессами переработки углеводородов, все еще остается невыясненным [10, 11].

Первые систематические исследования феноменологии холодных пламен при окислении парафинов, олефинов и альдегидов как воздухом, так и кислородом были проведены в работах [9,

12–14]. Эксперименты проводились как в проточных, так и в статических условиях при атмосферном и пониженных давлениях. Было показано, что с уменьшением отношения углеводород/кислород холодное пламя становится все более слабым и, при содержании углеводорода ниже определенного предела, вовсе исчезает. Недавно, а именно в 2021 году, в условиях пониженной гравитации при окислении *n*-бутана были обнаружены сферические холодные диффузионные пламена [15]. Следует отметить, что исследования окисления углеводородов, в частности пропана, в области давлений и температур, соответствующих возникновению ОТК и ХП, проводили не только экспериментально, но и методами численного моделирования [16–19].

Данные по феноменологии холоднопламенного окисления показывают, что продолжительность холоднопламенной вспышки в статических условиях составляет всего несколько секунд, что делает сложным экспериментальное изучение данного явления. Поскольку продолжительность холоднопламенной вспышки сравнима со временем, необходимым для отбора и стабилизации проб на химический анализ, то в основном определялся состав реагирующей смеси до и после вспышки холодного пламени. В связи с этим возникла не-

обходимость получения стабилизированного холодного пламени в проточных условиях.

В работах [20–24] стабилизированные холодные пламена (СХП) углеводородов были получены в двухсекционном проточном реакторе при исследовании СХП пропана, пропилена и бутана. Следует отметить, что во всех указанных работах авторы исследовали СХП только для эквимольных составов исходной смеси. Стабилизации фронта холодного пламени в проточных условиях удалось добиться также в работах [25, 26] за счет использования конического реактора с переменной скоростью потока. Однако введение зонда для отбора проб в область узкого фронта холодного пламени в значительной степени нарушало его структуру. В работе была поставлена цель — изучить влияние состава исходной смеси на окисление пропана в режиме стабилизированного в двухсекционном реакторе холодного пламени при температуре 350°C и давлении 340 Торр.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Холодное пламя пропана стабилизировали при температуре 350°C и давлении 340 Торр. Экспериментально было показано, что в этих условиях стабилизированное холодное пламя является наиболее устойчивым. Пламя стабилизировали в двухсекционном проточном реакторе по модернизированной методике, разработанной в [20, 21]. Реактор представлял собой два кварцевых цилиндра диаметром 45 мм, соединенных между собой перегородкой. Длина первой и второй секций реактора составляла 160 и 170 мм соответственно. С целью разделения процессов, протекающих в секциях реактора, и предотвращения диффузии продуктов реакции из второй секции в первую, они были отделены друг от друга перегородкой, представляющей собой пакет кварцевых трубок внутренним диаметром 3 мм и длиной 40 мм. Реактор снабжен торцевыми вводами для термопар, помещенных в кварцевые чехлы, предварительно пассивированные борной кислотой. Через эти же отводы без нарушения герметичности реактора отбирали пробы для хроматографического анализа продуктов реакции. Температуры в первой и второй секциях реактора после установления стационарного режима поддерживались постоянными и равными 280 и 350°C соответственно. Все измерения проводили после установления стационарного режима процесса. Визуальное наблюдение осуществляли через смотровое окно. В отсутствие нагрева первой секции реактора стабилизированное ХП пропана получать не удавалось.

Эксперименты выполняли следующим образом: в реактор подавали пропан-кислородную смесь состава $C_3H_8 : O_2 = 1 : 1$ и после возникновения и стабилизации холодного пламени проводили анализ исходных реагентов и продуктов реакции. Для получения СХП в смеси другого состава, не останавливая подаваемого потока, постепенно увеличивали содержание кислорода в смеси до достижения требуемого соотношения исходных реагентов. После достижения стационарного состояния температуру во второй секции реактора доводили до 350°C, изменяя подогрев печи.

Все эксперименты проводили при давлении $P = 340$ Торр, время пребывания смеси во второй секции реактора составляло 18.2 с. Эксперименты проводили с пятью составами смеси исходных реагентов: 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3, 1 : 4 и 1 : 5.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Эксперименты показали, что в исследованном диапазоне составов наиболее реакционно-способной является эквимольная смесь состава $C_3H_8 : O_2 = 1 : 1$. Опытным путем было показано, что по мере повышения доли кислорода в смеси интенсивность стабилизированного холодного пламени уменьшается, что было заметно по уменьшению саморазогрева во второй секции реактора. Снижение интенсивности наблюдалось также и визуально: свечение при окислении эквимольной смеси было ярко-голубым, а при повышении доли кислорода свечение становилось бледно-голубым и менее ярким. Было установлено, что цвет пламени может меняться не только при изменении состава исходной смеси, но и при изменении температуры. Так, если СХП, полученное в смеси состава $C_3H_8 : O_2 = 1 : 1$ при $T = 350^\circ C$ и $P = 340$ Торр, разогреть до 530°C, то ярко-голубое свечение холодного пламени становится желтым. При этом наблюдается смолообразование и выделение сажи. В этих условиях постепенное повышение содержания кислорода в составе смеси до соотношений 1 : 2 и 1 : 3 приводит к прекращению выделения сажи и переходу цвета пламени от желтого к синему. Значения температур и саморазогревов, полученные в этих условиях во второй секции реактора, приведены в табл. 1. Саморазогревы смеси (ΔT) определяли как измеряемую с помощью дифференциальной термопары разницу температур между центром реактора и его стенкой.

Как видно из табл. 1, увеличение концентрации кислорода при окислении пропана в высокотемпературной области (выше 530°C), в отличие от холоднопламенного режима, приводит не к понижению температуры и уменьшению саморазо-

Таблица 1. Влияние состава исходной смеси на температуру (T) и саморазогревы (ΔT) во второй секции двухсекционного проточного реактора при окислении пропана в холоднопламенном и высокотемпературном режимах;
 $P = 340$ Торр, $\tau = 18.2$ с

$C_3H_8 : O_2$	$T, ^\circ C$	$\Delta T, ^\circ C$
1 : 1	350	35
1 : 2		19
1 : 3		8
1 : 5		0
1 : 1	530	60
1 : 2	575	105
1 : 3	625	155

гревов, а к их росту. Изменение цвета пламени при температурах, превышающих $550^\circ C$, наблюдалось также и при окислении этилена [27].

При достижении соотношения $C_3H_8 : O_2 = 1 : 4$ получаемое ХП становится крайне нестабильным. Так, если при составе $C_3H_8 : O_2 = 1 : 1$ СХП могло существовать в диапазоне температур $331\text{--}410^\circ C$, то при соотношении реагентов $1 : 4$ этот диапазон сокращался до $335\text{--}354^\circ C$. При этом процесс во второй секции реактора протекал в колебательном режиме, либо пламя затухало. В результате для указанного состава не удалось получить СХП и

измерить концентрации продуктов, но и при составе смеси $C_3H_8 : O_2 = 1 : 5$ СХП получить не удалось.

Для определения влияния состава исходной смеси на холоднопламенное окисление были проведены также опыты в статических условиях. Как и в поточных условиях, установлено, что повышение содержания кислорода в исследованном диапазоне соотношений реагентов угнетающе действует на холодное пламя. Были определены периоды индукции, τ , возникновения холодного пламени. Оказалось, что в статических условиях в исходной смеси с соотношением $C_3H_8 : O_2 = 1 : 1$ холодное пламя возникает через 1 мин. Период индукции холодного пламени для смеси состава $C_3H_8 : O_2 = 1 : 2$ составил 2.5 мин. А период индукции холодного пламени в смеси $C_3H_8 : O_2 = 1 : 3$ превышал 6 мин.

Расход пропана, селективность образования ряда продуктов реакции в проточном реакторе, а также периоды индукции возникновения холоднопламенных вспышек в статическом реакторе для смесей различного состава представлены в табл. 2. Поскольку при соотношении $C_3H_8 : O_2 = 1 : 4$ процесс во второй секции реактора протекает не стабильно, то надежных значений концентрации и селективности образования продуктов для этого состава определить не удалось.

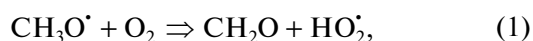
Образование таких кислородсодержащих соединений, как спирты и альдегиды, объясняется реакциями алкоксильных радикалов $RO^\bullet$, образующихся в ходе процесса окисления углеводородов. В частности, образование формальдегида связано с реакциями метоксильных радикалов:

Таблица 2. Влияние состава исходной смеси на селективность образования продуктов реакции в проточном реакторе и период индукции (τ) возникновения холоднопламенных вспышек в статическом реакторе;
 $P = 340$ Торр, $T = 350^\circ C$, $\tau = 18.2$ с

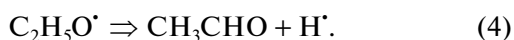
$C_3H_8 : O_2$	$\Delta[C_3H_8],$ Торр	Селективность образования продуктов реакции, мольн. %				$\tau,$ мин
		CH_3OH	CH_3CHO	CH_2O	C_3H_6	
1 : 1	65.8	27.8	12.2	21.7	22.2	1
1 : 2	30.6	26.8	14.4	22.5	24.8	2.5
1 : 3	14	25.7	15.7	23.5	20.7	>6
1 : 5	0	0	0	0	0	нет ХП

Таблица 3. Наблюдаемые в ходе холоднопламенного окисления пропана концентрации образовавшихся продуктов окисления; $P = 340$ Торр, $T = 350^\circ\text{C}$, $\tau = 18.2$ с

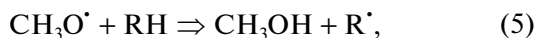
$\text{C}_3\text{H}_8 : \text{O}_2$	Концентрация продуктов на выходе из реактора, Торр							
	C_3H_6	CO_2	C_2H_4	CH_3OH	CH_3CHO	H_2	CO	CH_2O
1 : 1	14.6	10.4	4.3	18.3	8	13	58	14.3
1 : 2	7.6	5.9	1.8	8.2	4.5	4.4	28.3	6.7
1 : 3	2.9	1.4	0.44	3.6	2.2	1.5	10	3.3
1 : 5	0	0	0	0	0	0	0	0



Аналогичным образом образование ацетальдегида объясняется реакциями этоксильных радикалов:



Метанол образуется в реакциях отрыва атома водорода от исходного углеводорода или от промежуточных соединений, обладающих сравнительно слабо связанным атомом водорода,



где в качестве RH могут выступать пропан и альдегиды.

Поскольку мономолекулярные реакции (2) и (4) имеют относительно высокую энергию активации (20–26 ккал/моль) [28–30], то в интервале температур, отвечающем условиям данной работы, альдегиды образуются в основном по реакциям (1) и (3). Очевидно, что при обогащении смеси кислородом скорость реакций (1) и (3) будет расти по сравнению с реакцией (5), что демонстрируют данные табл. 2 и 3, из которых видно, что с повышением концентрации кислорода в исходной смеси селективность образования формальдегида и ацетальдегида увеличивается, а селективность образования метилового спирта снижается.

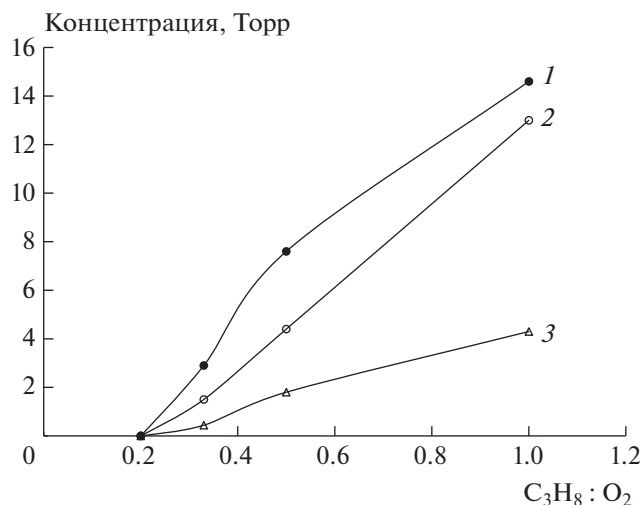


Рис. 1. Зависимость концентрации пропилена, этилена и водорода на выходе из реактора от состава исходной смеси: 1 – C_3H_6 , 2 – H_2 , 3 – C_2H_4 ; $P = 340$ Торр, $T = 350^\circ\text{C}$, $\tau = 18.2$ с.

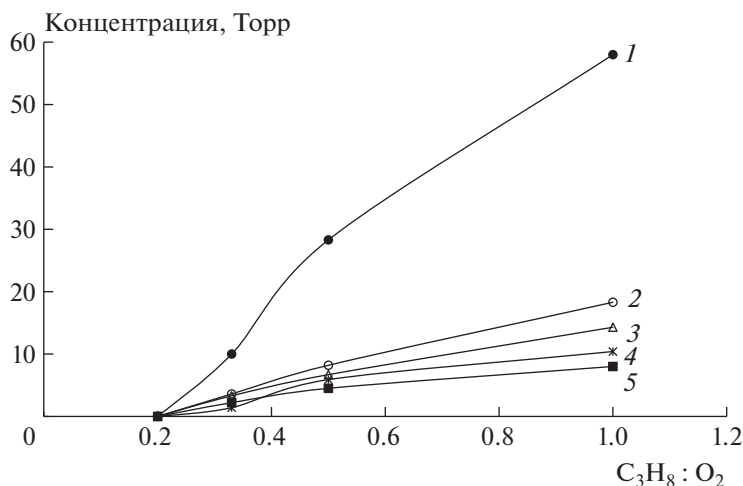


Рис. 2. Зависимость концентрации кислородсодержащих продуктов на выходе из реактора от состава исходной смеси: 1 – CO, 2 – CH_3OH , 3 – CH_2O , 4 – CO_2 , 5 – CH_3CHO ; $P = 340$ Торр, $T = 350^\circ C$, $\tau = 18.2$ с.

В табл. 3 представлены измеренные на выходе реактора концентрации образовавшихся продуктов окисления. На рис. 1 и 2 представлена зависимость концентрации образовавшихся продуктов окисления пропана от состава исходной смеси. Как видно из этих рисунков, концентрации всех анализируемых продуктов реакции уменьшаются по мере увеличения содержания кислорода в исходной смеси. Эти результаты подтверждают снижение интенсивности процесса в исследованном диапазоне составов реагирующей смеси по мере увеличения содержания кислорода в смеси.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально показано, что параметры стабилизированного холодного пламени пропана существенно зависят от соотношения реагентов в исходной пропан–кислородной смеси. В исследованном диапазоне составов смеси повышение содержания кислорода приводит к снижению интенсивности СХП. Об изменении интенсивности свидетельствуют изменение разогрева и свечения СХП. В то же время в высокотемпературной области (выше $530^\circ C$), в отличие от холоднопламенного режима, увеличение концентрации кислорода при окислении пропана повышает интенсивность процесса. Установлено, что цвет и яркость свечения зависят как от состава исходной смеси, так и от температуры во второй секции реактора. Показано, что при повышении содержания кислорода селективность образования формальдегида и ацетальдегида растет, а селективность образования метанола снижается, что можно объяснить конкуренцией соответствующих реакций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Погосян Н.М., Погосян М. Дж., Шаповалова О.В. и др.* // Коллективная моногр. ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ГОРЕНИЕ / Под общей ред. Алдошина С.М., Алымова М.И. М.: Российская академия наук, 2018. С. 114; <https://doi.org/10.31857/S9785907036383000005>
2. *Погосян Н.М., Погосян М. Дж., Стрекова Л.Н. и др.* // Хим. физика. 2015. Т. 34. № 3. С. 35; <https://doi.org/10.1134/S1990793115020104>
3. *Погосян Н.М., Погосян М. Дж., Арсентьев С.Д. и др.* // Хим. физика. 2015. Т. 34. № 4. С. 29; <https://doi.org/10.1134/S199079311502027X>
4. *Grigoryan R.R., Arsentev S.D.* // *Pet. Chem.* 2020. V. 60. № 2. P. 187; <https://doi.org/10.1134/S096554412002005X>
5. *Pogosyan N.M., Pogoyan M.Dj., Arsentiev S.D. et al.* // *Pet. Chem.* 2020. V. 60. № 3. P. 316; <https://doi.org/10.1134/S0965544120030172>
6. *Алдошин С.М., Арутюнов В.С., Савченко В.И. и др.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 5. С. 46; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21050034>
7. *Арсентьев С.Д., Тавадян Л.А., Брюков М.Г. и др.* // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 11. С. 3.
8. *Паланкоева А.С., Беляев А.А., Арутюнов В.С.* // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 6. С. 7; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22060097>
9. *Shtern V.Ya.* The Gas-Phase Oxidation of Hydrocarbons. Oxford—London—New York: Pergamon Press, 1964.
10. *Мантаян А.А., Григорян Г.Л., Саакян А.С., Налбандян А.Б.* // ДАН СССР. 1972. Т. 204. № 6. С. 1392.
11. *Лукасян П.С.* Дис. д-ра хим. наук. Ереван: ИХФ НАН РА, 2000.
12. *Prettre. M.* // *Bul. Soc. Chim. Fr.* 1932. V. 41. № 9. P. 1132.
13. *Knox J.H., Norrish R.G.W.* // *Trans. Faraday. Soc.* 1954. V. 50. № 9. P. 928.

14. *Hughes R., Simmons R.F.* // *Combust. and Flame*. 1970. V. 14. № 1. P. 103.
15. <https://beta.nsf.gov/news/unusual-cool-flames-discovered-aboard-international-space-station> (последний доступ 05.07.2022).
16. *Lin K.C., Chiu C.-T.* // *Fuel*. 2017. V. 203. P. 102; <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.04.064>
17. *Liu J., Yu R., Ma B.* // *ACS Omega*. 2020. V. 5. Issue 27. P. 16448; <https://pubs.acs.org/journal/acsodf>
18. *Titova N.S., Kuleshov P.S., Starik A.M.* // *Combust. Explos. Shock Waves (Novosibirsk)*. 2011. V. 47. № 3. P. 249; <https://doi.org/10.1134/S0010508211030014>
19. *Давтян А.Г., Манукян З.О., Арсентьев С.Д., Тавадян Л.А., Арутюнов В.С.* // *Хим. физика*. 2023. Т. 42. № 4. С. 20.
20. *Манташян А.А., Лукасян П.С.* // *ДАН СССР*. 1977. Т. 234. № 2. С. 379.
21. *Лукасян П.С., Манташян А.А., Саядян Р.А.* // *Физика горения и взрыва*. 1976. Т. 12. № 5. С. 789.
22. *Pogosyan M.J., Aliev R.K., Mantashyan A.A.* // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1985. V. 27. № 2. P. 437.
23. *Simonyan T.R., Mantashyan A.A.* // *Ibid.* 1981. V. 17. № 3–4. P. 319.
24. *Симонян Т.Р., Манташян А.А.* // *Армян. хим. журн.* 1979. Т. 32. № 10. С. 757.
25. *Carlier M., Sochet L.-R.* // *Combust. and Flame*. 1978. V. 33. № 1–4. P. 1; [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(78\)90039-1](https://doi.org/10.1016/0010-2180(78)90039-1)
26. *Auwels J.F., Carlier M., Devolder P., Sochet L.-R.* // *Comb. Flame*. 1990. V. 82. № 2. P. 163; [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(90\)90095-9](https://doi.org/10.1016/0010-2180(90)90095-9)
27. *Арсентьев С.Д., Манташян А.А.* // *Армян. хим. журн.* 1979. Т. 32. № 7. С. 582.
28. *Hippler H., Striebel F., Viskolcz B.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2001. V. 3. № 12. P. 2450; <https://doi.org/10.1039/B101376I>
29. *Xu Z.F., Xu K., Lin M.C.* // *ChemPhysChem*. 2009. V. 10. № 6. P. 972; <https://doi.org/10.1002/cphc.200800719>
30. *Zhang Y., Zhang S.W., Li Q.S.* // *Chem. Phys.* 2004. V. 296. № 1. P. 79; <https://doi.org/10.1016/J.CHEMPHYS.2003.09.030>