

УДК 544.15

КИНЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ СОПРЯЖЕННОГО ОКИСЛЕНИЯ ПРОПАНА И ЭТИЛЕНА НА ВЫХОД ПРОПИЛЕНА

© 2024 г. С. Д. Арсентьев^{1*}, А. Г. Давтян¹, З. О. Манукян¹,
Л. А. Тавадян¹, Л. Н. Стрекова², В. С. Арутюнов²

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

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

* E-mail: arsentiev53@mail.ru

Поступила в редакцию 20.09.2022;
после доработки 16.10.2022;
принята в печать 20.10.2022

Исследование окисления пропан-этиленовых смесей методом численного кинетического моделирования позволило установить, что в температурном интервале 400–600 °С при увеличении конверсии пропана с ростом температуры селективность образования пропилена проходит через максимум, положение которого зависит от концентрации этилена в исходной смеси. Увеличение концентрации этилена в исходной смеси приводит к сокращению расхода пропана и увеличению селективности образования пропилена. Определены условия, при которых этилен, вводимый в исходную смесь, не расходуется в ходе процесса, поэтому формально в этом случае его можно рассматривать как катализатор, а процесс окисления пропана как протекающий в псевдокаталитическом режиме.

Ключевые слова: пропан, пропилен, этилен, окисление, кинетическое моделирование.

DOI: 10.31857/S0207401X24010044 **EDN:** mjknnc

ВВЕДЕНИЕ

Окисление углеводородов представляет собой сложный процесс, протекающий через большое число отдельных стадий. В связи с тем, что наряду с экономической целесообразностью становятся все более острыми проблемы сохранения окружающей среды, разработка методов управления этими процессами для более рациональных и экологически приемлемых методов использования природных ресурсов становится актуальной практической задачей.

Высокие затраты на экспериментальную отработку промышленных установок крекинга, окисления и горения, а также значительная продолжительность такой отработки стимулируют использование компьютерных методов моделирования кинетики этих промышленно значимых процессов. Их использование позволяет существенно сократить как расход материальных ресурсов, так и время на разработку. Поэтому вычислительные методы стали неотъемлемой частью кинетических исследований. Они успешно применяются для интерпретации экспериментальных результатов [1–6], а также позволяют прогнозировать закономерности образования

продуктов реакции [7, 8] на основе экстраполяции результатов моделирования на еще не исследованные области параметров.

Моделирование процессов окислительной конверсии углеводородов требует знания механизма взаимодействия между участвующими в них химическими компонентами. Обычно используются детальные кинетические механизмы, способные на уровне взаимодействия молекул описать превращение реагентов в продукты. В настоящее время в литературе представлен ряд детальных механизмов окислительной конверсии углеводородов, включающих сотни химических компонентов и тысячи элементарных реакций [9–12]. Их анализ показывает, что в низкотемпературной окислительной конверсии легких алканов существенную роль играет сложный комплекс реакций с участием алкилпероксильных радикалов [13–17]. Таким образом, модели, описывающие подобные процессы, должны включать в себя реакции этих радикалов и образующихся при этом продуктов [18], принятые кинетические параметры, многие из которых базируются непосредственно на квантовохимических расчетах [19]. Кроме того, при кинетическом моделировании лаборатор-

ных экспериментов по окислению углеводородов должен учитываться достаточно заметный в этих условиях вклад гетерогенных процессов на поверхности реактора [20].

Если в предшествующий период основное внимание уделяли механизмам окисления индивидуальных углеводородов, то в последние годы большое внимание уделяется процессам окислительной конверсии смесей углеводородов различных классов. Можно отметить работы по окислению метана с алканами [3], метана с пропаном [4], пропана с пропиленом [5], пропана с суррогатами газаolina [21, 22], смесей метана с пропаном и гептаном [8], многокомпонентных смесей $\text{CH}_4\text{--C}_2\text{H}_6\text{--C}_3\text{H}_8\text{--n-C}_4\text{H}_{10}\text{--n-C}_5\text{H}_{12}$ [23]. Особый интерес вызывает сопряженное окисление смесей алканов с олефинами [24–28], которое не только позволяет более гибко управлять процессами окислительной конверсии углеводородов и рационально использовать природное сырье, но и открывает перспективы создания новых процессов получения олефинов [29, 30].

Целью данного исследования был анализ влияния состава исходной смеси и температуры на выход пропилена — целевого продукта сопряженного окисления пропана и этилена.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Кинетическое моделирование проводили для газовых смесей $\text{C}_3\text{H}_8 : \text{O}_2 : (\text{C}_2\text{H}_4 + \text{N}_2)$ составов 10:10:5, 10:5:5, 10:1:5 в температурном интервале 400–600 °C на основе кинетической модели NUIGMech1.1 [12], модифицированной для более точного описания процесса окисления пропана в работе [18]. Расчеты проводили с использованием программы Chemkin 19.2, входящей в состав программного пакета ANSYS 19.2 [31] при условиях постоянства температуры и объема.

С целью проверки возможности использования кинетической модели, модифицированной в [18], для описания процессов окисления смесей различных углеводородов предварительно провели сравнение с результатами экспериментов, полученных при окислении пропан-этиленовых [27] и пропан-пропиленовых [32] смесей при постоянной температуре реактора. На рис. 1 представлено сравнение экспериментальных кинетических кривых расхода пропана и пропилена при окислении пропан-пропиленовых смесей, полученных в [32], и расчетных кривых, показывающее вполне удовлетворительное согласие результатов моделирования с экспериментом.

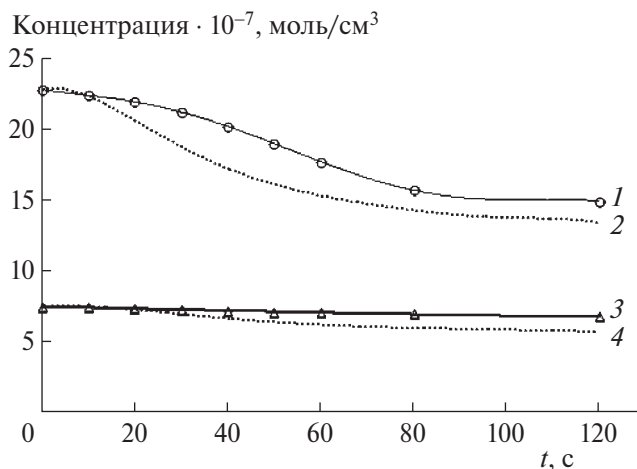


Рис. 1. Кинетические кривые расхода пропана (1, 2) и пропилена (3, 4), полученные экспериментально (1, 3) и при моделировании (2, 4). Смесь $\text{C}_3\text{H}_8 : \text{O}_2 : (\text{Ar} + \text{C}_3\text{H}_6)$ состава 1 : 1 : (0.67 + 0.33), $T = 360$ °C, $P = 270$ Торр.

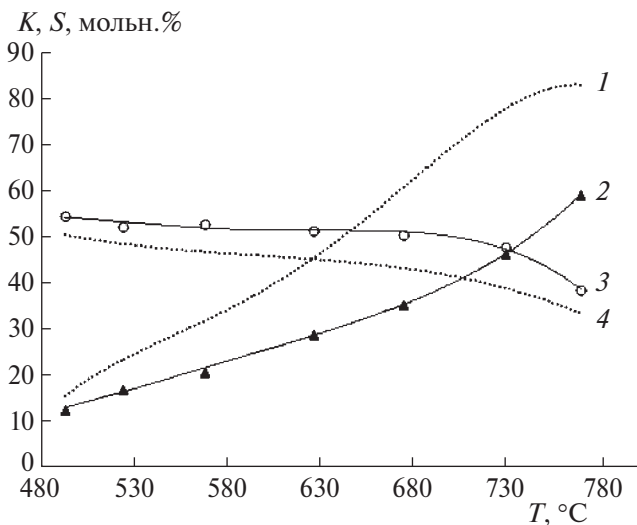


Рис. 2. Зависимость конверсии пропана $K_{\text{C}_3\text{H}_8}$ (1, 2) и селективности образования пропилена $S_{\text{C}_3\text{H}_6}$ (3, 4) от температуры, полученная экспериментально (2, 3) и при моделировании (1, 4). Смесь $\text{C}_2\text{H}_4 : \text{C}_3\text{H}_8 : \text{O}_2$ состава 4.5:8:1, $P = 660$ Торр.

На рис. 2 представлено сравнение температурных зависимостей конверсии пропана и селективности образования пропилена для смеси $\text{C}_2\text{H}_4 : \text{C}_3\text{H}_8 : \text{O}_2 = 4.5:8:1$ при давлении 660 Торр, полученных экспериментально в [27] и при моделировании. Также можно отметить вполне удовлетворительное согласие.

Как видно из рис. 1 и 2, имеет место достаточно хорошее согласие расчетных и экспериментальных результатов. С учетом этого можно считать, что использование пакета Chemkin 19.2 и модифицированной в работе [18] модели NUIGMech 1.1 позволит адекватно решить поставленную задачу.

При моделировании по расчетным кинетическим кривым накопления пропилена определяли его максимальную концентрацию и время ее достижения. Для этого времени определяли конверсию пропана. Селективность образования пропилена рассчитывали как отношение его максимальной концентрации к расходу пропана на момент ее достижения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Расчеты проводили в температурном интервале 400–600 °С для газовых смесей $C_3H_8:O_2:(C_2H_4+N_2)$, взятых в мольных соотношениях 10:10:5, 10:5:5, 10:1:5. При содержании $(C_2H_4+N_2)$, равном 5 мольн. %, долю этилена в соотношении с азотом изменяли от 0 до 5 с шагом 1. Диапазон соотношений пропан/кислород при моделировании выбран от наиболее активной в реакциях окисления смеси $C_3H_8:O_2$ состава 1:1 до смеси с низкой концентрацией кислорода $C_3H_8:O_2$ состава 10:1, характерной для процессов окислительного крекинга. Давление исходной смеси принято равным 1 атм, так как этот режим легко реализовать на практике.

На рис. 3 представлена расчетная зависимость отношения исходной концентрации этилена к его концентрации, установившейся в ходе процесса окисления пропан-этиленовой смеси $C_3H_8:O_2:(C_2H_4+N_2)$ состава 10:10:5 при различных температурах.

Результаты, представленные на рис. 3, позволяют определить, при каком содержании этилена в исходной смеси при данной температуре его концентрация в ходе такого псевдокаталитического процесса останется неизменной, т.е. будет выполняться условие $[C_2H_4]_0/[C_2H_4] = 1$. Для температур 400, 450 и 500 °С это условие соблюдается при $[C_2H_4]_0 = 4.4, 10.2$ и 18.3 мольн. % соответственно. При температурах 550 и 600 °С отношение $[C_2H_4]_0/[C_2H_4]$ всегда меньше единицы, т.е. при этих температурах по ходу процесса окисления концентрация этилена возрастает.

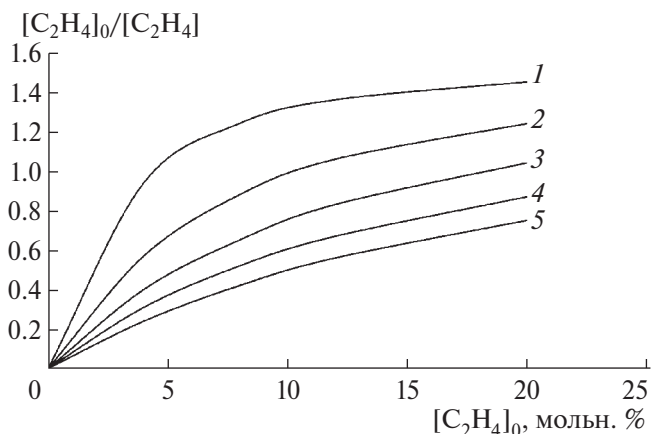


Рис. 3. Зависимость отношения начальной концентрации этилена к его конечной концентрации при окислении пропан-этиленовой смеси от начальной концентрации этилена и температуры процесса: 1 — 400 °С, 2 — 450 °С, 3 — 500 °С, 4 — 550 °С, 5 — 600 °С. Смесь $C_3H_8:O_2:(C_2H_4+N_2)$ состава 10:10:5, $P=1$ атм.

Аналогичные результаты получены и для других исследованных смесей.

С практической точки зрения наиболее важными показателями процесса являются конверсия исходного сырья и селективность образования целевого продукта. В табл. 1–3 приводятся значения конверсии пропана и селективности образования из пропана целевого продукта — пропилена, рассчитанные в диапазоне температур 400–600 °С для всех исследованных смесей.

Как видно из табл. 1, для всех рассмотренных концентраций этилена с увеличением температуры и, соответственно, ростом конверсии пропана, селективность образования пропилена проходит через максимум при $T \sim 490–500$ °С. Аналогичные результаты, представленные в табл. 2 и 3, получены и для смесей с другой начальной концентрацией кислорода.

В табл. 3 приведены значения конверсии пропана и селективности образования пропилена из пропана

Таблица 1. Зависимость конверсии пропана (K) и селективности образования (S) пропилена от температуры, рассчитанная для различных концентраций этилена в смеси $C_3H_8:O_2:(C_2H_4+N_2)$ состава 10:10:5 при $P=1$ атм

$T, ^\circ C$	$K, \%$					$S, \%$				
	0	4	8	12	20	0	4	8	12	20
400	50.0	48.1	46.1	44.3	41.2	25.8	26.2	26.8	27.2	27.9
450	50.7	49.5	49.0	47.9	45.8	38.8	39.4	39.4	39.8	40.4
500	52.7	52.4	52.1	51.1	50.0	41.9	41.9	41.8	42.5	43.2
550	55.0	55.2	55.2	54.4	53.4	39.4	39.3	39.3	39.7	40.6
600	56.8	58.6	57.3	59.3	56.3	36.4	35.4	36.3	35.1	37.2

Примечание: расчет проведен для концентрации этилена в смеси $[C_2H_4]_0 = 0, 4, 8, 12$ и 20 мольн. %.

Таблица 2. Зависимость конверсии пропана (K) и селективности образования (S) пропилена от температуры, рассчитанная для различных концентраций этилена в смеси $C_3H_8:O_2:(C_2H_4 + N_2) = 10:5:5$ при $P = 1$ атм

$T, ^\circ C$	$K, \%$					$S, \%$				
	0	5	10	15	25	0	5	10	15	25
400	31.0	29.3	27.9	26.7	24.5	34.3	34.4	34.3	34.2	34.5
450	36.6	34.9	33.6	32.3	29.8	46.2	47.3	47.8	48.3	49.4
500	40.7	39.0	38.1	37.2	35.4	45.0	46.5	47.0	47.5	48.5
550	45.8	45.1	43.9	43.2	42.0	39.2	40.0	41.0	41.4	42.2
600	52.4	51.7	51.4	50.8	49.7	34.1	34.6	34.9	35.3	36.2

Примечание: расчет проведен при $[C_2H_4]_0 = 0, 5, 10, 15$ и 25 мольн. %.

Таблица 3. Зависимость конверсии пропана (K) и селективности образования (S) пропилена от температуры, рассчитанные при различных концентрациях этилена в смеси. $C_3H_8:O_2:(C_2H_4 + N_2) = 10:1:5$ при $P = 1$ атм

$T, ^\circ C$	$K, \%$					$S, \%$				
	0	6.25	12.5	18.75	31.25	0	6.25	12.5	18.75	31.25
400	9.7	8.7	8.1	7.6	7.2	57.3	55.3	52.6	50.8	47.8
450	15.2	14.6	14.2	13.7	12.9	42.9	45.9	48.3	50.6	54.3
500	18.6	17.9	17.4	16.9	16.0	39.3	41.4	43.5	46.7	49.0
550	28.3	27.1	26.2	25.4	24.0	37.9	40.2	42.3	44.0	47.4
600	35.8	34.9	33.9	33.2	32.0	39.4	41.2	43.0	44.4	47.3

Примечание: расчет проведен при $[C_2H_4]_0 = 0, 6.25, 12.5, 18.75$ и 31.25 мольн. %.

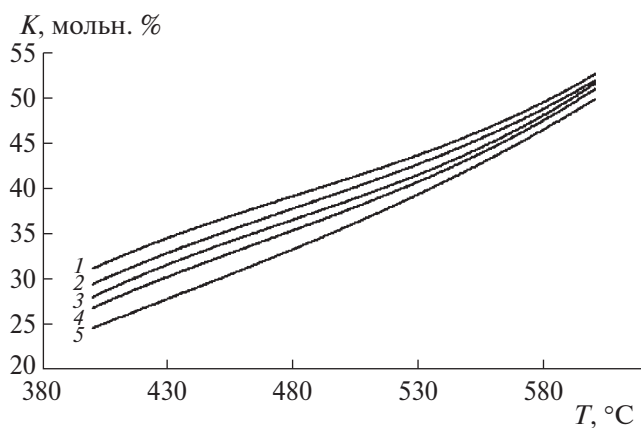


Рис. 4. Расчетная зависимость конверсии пропана $K_{C_3H_8}$ от температуры для различных концентраций этилена в смеси $C_3H_8:O_2:(C_2H_4 + N_2)$ состава $10:5:5$ при $P = 1$ атм: 1 — $[C_2H_4]_0 = 0$, 2 — 5, 3 — 10, 4 — 15, 5 — 25 мольн. %.

для наиболее богатой углеводородами смеси $C_3H_8:O_2:(C_2H_4 + N_2)$ состава $10:1:5$. Как и в предыдущих случаях (табл. 1 и 2), конверсия пропана непрерывно растет с увеличением температуры. Однако зависимость селективности образования пропилена несколько отличается от наблюдавшихся для других соотношений пропан/кислород. В частности, для смеси $C_3H_8:O_2:(C_2H_4 + N_2)$ состава $10:1:(5 + 0)$ с увеличением температуры значение селективности

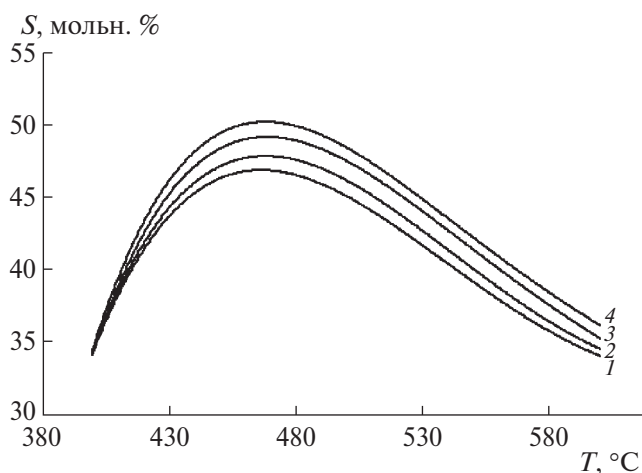


Рис. 5. Расчетная зависимость селективности образования пропилена $K_{C_3H_8}$ от температуры для различных концентраций этилена в смеси $C_3H_8:O_2:(C_2H_4 + N_2)$ состава $10:5:5$ при $P = 1$ атм: 1 — $[C_2H_4]_0 = 0$, 2 — 5, 3 — 15, 4 — 25 мольн. %.

проходит через максимум при $T \sim 450$ $^\circ C$, в то время как для остальных концентраций этилена в исходной смеси она непрерывно понижается в интервале $400\text{--}600$ $^\circ C$.

На рис. 4 и 5 показана зависимость конверсии пропана и селективности образования пропилена от температуры, рассчитанная для различных

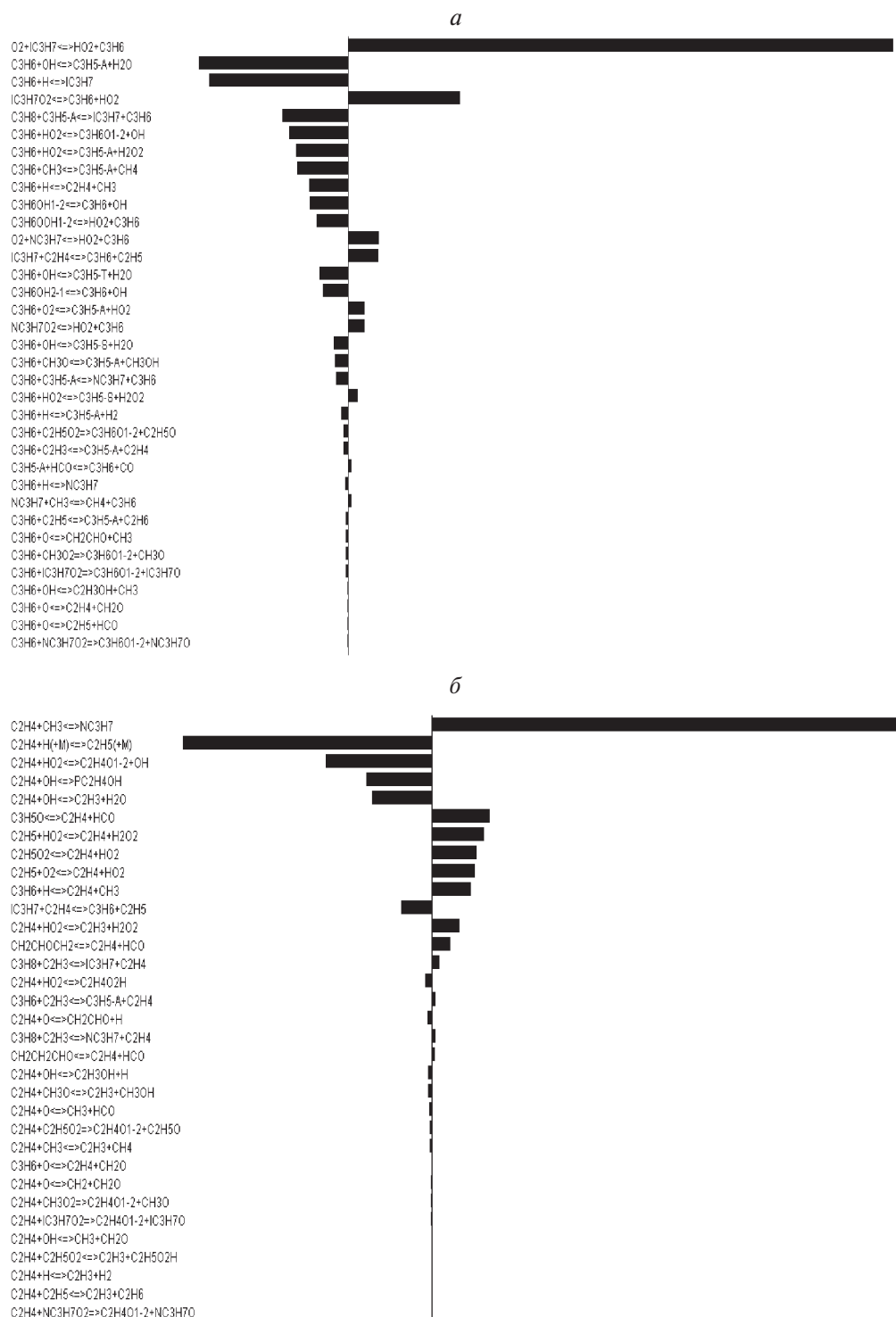


Рис. 6. Относительная скорость отдельных стадий, которые вносят вклад в изменение концентраций пропилена (*a*) и этилена (*б*), рассчитанная в момент достижения максимальной концентрации пропилена в смеси $C_3H_8 : O_2 : (C_2H_4 + N_2)$ состава 10 : 5 : (5 + 0) при $T = 500^\circ C$.

концентраций этилена в исходной смеси $C_3H_8 : O_2 : (C_2H_4 + N_2)$ состава 10 : 5 : 5.

Как можно видеть из табл. 2 и рис. 5, для всех концентраций этилена в смеси $C_3H_8 : O_2 : (C_2H_4 + N_2)$

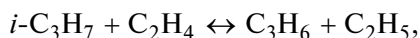
состава 10 : 5 : 5 при росте конверсии пропана с увеличением температуры значение селективности образования пропилена из пропана с увеличением температуры проходит через максимум при $T \sim 460$ — $470^\circ C$. При этом по мере увеличения концентрации

этилена в исходной смеси конверсия пропана снижается, а селективность образования пропилена возрастает (табл. 2). Для смеси $C_3H_8:O_2:(C_2H_4 + N_2) = 10:5:5$ при 475 °С снижение конверсии пропана составляет 5.6 мольн. % при росте селективности до 3.1 мольн. %. Для смеси $C_3H_8:O_2:(C_2H_4 + N_2)$ состава 10:1:5 при 450 °С снижение конверсии пропана составляет 2.3 мольн. % при росте селективности до 11.4 мольн. %.

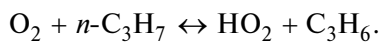
Для выяснения роли этилена при окислительной конверсии пропан-этиленовых смесей был проведен анализ скорости отдельных стадий, которые вносят вклад в изменение концентраций пропана, пропилен и этилена, рассчитанных в момент достижения максимальной концентрации пропилен. Результаты, представленные на рис. 6, показывают, что основным каналом образования пропилен является реакция



Влияние этилена, по-видимому, связано с его реакцией с изопропильным радикалом



которая по значимости не уступает реакции



Тот факт, что при определенных условиях концентрация этилена в ходе процесса не изменяется, т.е. то, что формально его позитивное влияние на селективность образования пропилен может рассматриваться как каталитический эффект, может быть объяснен балансом реакций, приводящих к его образованию и расходу (рис. 6б). По результатам проведенного анализа наиболее существенный вклад в баланс концентрации этилена вносит мономолекулярный распада n -пропильного радикала:



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При кинетическом моделировании окисления пропан-этиленовых смесей состава $C_3H_8:O_2:(C_2H_4 + N_2)$ составов 10:10:5, 10:5:5 и 10:1:5 установлено, что в интервале температур 400–600 °С при естественном росте с увеличением температуры конверсии пропана значение селективности образования пропилен проходит через максимум, положение которого зависит от концентрации этилена в исходной смеси. Добавки этилена в исходную смесь приводят к сокращению расхода пропана и увеличению селективности образования пропилен. Определены условия, при которых концентрация этилена, вво-

димого в исходную смесь, сохраняется на выходе процесса, т.е. условия, при которых влияние этилена на селективность образования пропилен формально можно рассматривать как каталитический эффект. Анализ вклада отдельных стадий кинетической модели сопряженного окисления пропана и этилена позволил определить элементарные стадии, ответственные за образование пропилен и каталитический эффект добавок этилена.

Исследование выполнено при финансовой поддержке в рамках совместного научного проекта Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-53-05001) и Комитета по науке Республики Армения (20RF-002).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Curran H.J. // Proc. Combust. Inst. 2019. V. 37. P. 57; <https://doi.org/10.1016/j.proci.2018.06.054>
2. Zador J., Taatjes C.A., Fernandes R.X. // Prog. in Energy Combust. Sci. 2011. V. 37. P. 371; <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2010.06.006>
3. Arutyunov A.V., Troshin K.Ya., Nikitin A.V., Belyaev A.A., Arutyunov V.S. // J. Phys.: Conf. Ser. 2018. V. 1141. P. 012153; <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1141/1/012153>
4. Petersen E.L., Kalitan D.M., Simmons S., Curran H.J., Simmie J.M. // Proc. Combust. Inst. 2007. V. 31. P. 447; <https://doi.org/10.1016/j.proci.2006.08.034>
5. Ramalingam A., Panigrahy S., Fenard Y., Curran H., Heufer K.A. // Combust. and Flame. 2021. V. 223. P. 361; <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2020.10.020>
6. Di He, Yusong Yu, Yucheng Kuang, Chaojun Wang // Appl. Sci. 2021. V. 11. P. 4107; <https://doi.org/10.3390/app11094107>
7. Sieradzka M., Rajca P., Zajemska M., Mlonka-Medrala A., Magdziarz A. // J. Cleaner Production. 2020. V. 248. 119277; <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119277>
8. Schuh S., Fröhhaber J., Lauer T., Winter F. // Energies. 2019. V. 12. P. 4396; <https://doi.org/10.3390/en1224396>
9. The San Diego Mechanism; <https://web.eng.ucsd.edu/mae/groups/combustion/mechanism.html>
10. GRI-Mech 3.0 http://combustion.berkeley.edu/gri_mech/releases.html
11. AramcoMech 3.0 <http://c3.nuigalway.ie/combustion-chemistrycentre/mechanismdownloads/>
12. NUIGMech1.1; <http://c3.nuigalway.ie/combustion-chemistrycentre/mechanismdownloads/>
13. Starik A.M., Titova N.S., Yanovskii L.S. // Kinet. Catal. 1999. V. 40. P. 7.
14. Petrova M.V., Williams F.A. // Combust. Flame. 2006. V. 144. P. 526. <https://doi.org/10.1016/J.COMBUST-FLAME.2005.07.016>

15. Konnov A.A. // Proc. 28-th Sympos. (Intern.) on Combust. Edinburgh, 2000. Abstr. Symp. Pap. P. 317.
16. Koert D.N., Pitz W.J., Bozzelli J.W., Cernansky N.P. // Proc. 26th Sympos. (Intern.) on Pittsburg: The Combust. Inst., 1996. V. 26. P. 633;
[https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(96\)80270-0](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(96)80270-0)
17. Dagaut P., Cathonnet M., Boettner J.-C. // Int. J. Chem. Kinet. 1992. V. 24. № 9. P. 813;
<https://doi.org/10.1002/KIN.550240906>
18. Арсентьев С.Д., Тавадян Л.А., Брюков М.Г. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 11. С. 3.
19. Давтян А.Г., Манукян З.О., Арсентьев С.Д., Тавадян Л.А., Арутюнов В.С. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 9. С. 47.
20. Паланкоева А.С., Беляев А.А., Арутюнов В.С. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 6. С. 7;
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22060097>
21. Piehl J.A., Zyada A., Bravo L., Samimi-Abianeh O. // J. Combust. 2018. Article ID 8406754;
<https://doi.org/10.1155/2018/8406754>
22. Erjiang Hu, Zhaohua Xu, Zhenhua Gao, Jiawei Xu, Zuohua Huang // Fuel. 2019. V. 256. 115933;
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.115933>
23. Healy D., Kalitan D.M., Aul C.J., et al. // Energy Fuels. 2010. V. 24. P. 1521;
<https://doi.org/10.1021/ef9011005>
24. Погосян Н.М., Погосян М.Дж., Арсентьев С.Д. и др. // Хим. физика, 2015. Т. 34. С. 29;
<https://doi.org/10.7868/S0207401X15040147>
25. Погосян Н.М., Погосян М.Дж., Стрекова Л.Н., Тавадян Л.А., Арутюнов В.С. // Хим. физика. 2015. Т. 34. № 3. С. 35.
26. Погосян Н.М., Погосян М.Дж., Шаповалова О.В. и др. // Горение и взрыв. 2016. Т. 9. С. 83.
27. Погосян Н.М., Погосян М.Дж., Арсентьев С.Д. и др. // Нефтехимия. 2016. Т. 6. С. 612;
<https://doi.org/10.7868/S0028242116060174>
28. Погосян Н.М., Погосян М.Дж., Арсентьев С.Д., и др. // Нефтехимия. 2020. Т. 60. С. 3;
<https://doi.org/10.31857/S002824212003017X>
29. Погосян Н.М., Погосян М.Дж., Шаповалова О.В., Стрекова Л.Н., Арутюнов В.С. // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 12. С. 30.
30. 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>
31. ANSYS Academic Research CFD. Лицензия ФИЦ ХФ РАН идентифицируется по Customer ID:1080307.
32. Григорян Р.Р., Арсентьев С.Д., Мантяшян А.А. // Химия и хим. технология. ЕрГУ. 1983. № 2. С. 15.

KINETIC MODELING OF THE EFFECT OF THE CONDITIONS OF CONJUGATE OXIDATION OF PROPANE AND ETHYLENE ON THE YIELD OF PROPYLENE

S. D. Arsentev¹, A. H. Davtyan¹, Z. H. Manukyan¹,
L. A. Tavadyan¹, L. N. Strekova², V. S. Arutyunov²

¹Institute of Chemical Physics by A.B. Nalbandyan, National Academy of Sciences of Republic of Armenia

²N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics of Russian Academy of Sciences

The study of the oxidation of propane-ethylene mixtures by numerical kinetic modeling allowed us to establish that in the range of 400–600 °C with an increase in the conversion of propane with an increase in temperature, the selectivity of propylene formation passes through a maximum, the position of which depends on the concentration of ethylene in the initial mixture. The addition of ethylene to the initial mixture leads to a reduction in propane consumption and an increase in the selectivity of propylene formation. The conditions under which ethylene introduced into the initial mixture is not consumed during the process are determined, so formally it can be considered as a catalyst, and the process of propane oxidation as proceeding in a pseudo-catalytic regime.

Keywords: propane, propylene, ethylene, oxidation, kinetic modeling.

REFERENCES

1. H.J. Curran, Proceedings of the Combustion Institute, 37, 57 (2019).
<https://doi.org/10.1016/j.proci.2018.06.054>
2. J. Zador, C.A. Taatjes, R.X. Fernandes, Progress in Energy and Combustion Science. 37, 371 (2011).
<https://doi.org/10.1016/j.pecs.2010.06.006>
3. A.V. Arutyunov, K.Ya. Troshin, A.V. Nikitin, A.A. Belyaev, V.S. Arutyunov, J. Phys.: Conf. Ser. 1141 012153 (2018);
4. E.L. Petersen, D.M. Kalitan, S. Simmons, H.J. Curran, J.M. Simmie, Proceedings of the Combustion Institute. 31, 447 (2007).
<https://doi.org/10.1016/j.proci.2006.08.034>
5. A. Ramalingam, S. Panigrahy, Y. Fenard, H. Curran, K.A. Heufer, Combustion and Flame. 223, 361 (2021).
<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2020.10.020>
6. Di He, Y. Yu, Y. Kuang, C. Wang, Appl. Sci. 11, 4107 (2021).
<https://doi.org/10.3390/app11094107>
7. M. Sieradzka, P. Rajca, M. Zajemska, A. Mlonka-Medrala, A. Magdziarz, Journal of Cleaner Production. 248, 119277 (2020).
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119277>

8. *S. Schuh, J. Fröhhaber, T. Lauer, F. Winter*, *Energies*. 12, 4396 (2019).
<https://doi.org/10.3390/en12224396>
9. The San Diego Mechanism // URL: <https://web.eng.ucsd.edu/mae/groups/combustion/mechanism.html>.
10. GRI-Mech 3.0 // URL: http://combustion.berkeley.edu/gri_mech/releases.html.
11. AramcoMech 3.0 // URL: <http://c3.nuigalway.ie/combustionchemistrycentre/mechanismdownloads/>.
12. NUIGMech1.1 // URL: <http://c3.nuigalway.ie/combustionchemistrycentre/mechanismdownloads/>.
13. *A.M. Starik, N.S. Titova, L.S. Yanovskii*, *Kinet. Catal.* 40, 7 (1999).
14. *M.V. Petrova, F.A. Williams*, *Combust. Flame*. 144, 526 (2006).
<https://doi.org/10.1016/J.COMBUSTFLAME.2005.07.016>
15. *A.A. Konnov* Development and validation of a detailed reaction mechanism for the combustion of small hydrocarbons. // 28-th Symposium (Int.) on Combustion. Edinburgh. 2000. Abstr. Symp. Pap. P. 317.
16. *D.N. Koert, W.J. Pitz, J.W. Bozzelli, N.P. Cernansky*, *Proc. Combust. Inst.* 26, 633 (1996).
[https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(96\)80270-0](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(96)80270-0)
17. *P. Dagaut, M. Cathonnet, J.-C. Boettner*, *Int. J. Chem. Kinet.* 24, 813 (1992).
<https://doi.org/10.1002/KIN.550240906>
18. *S.D. Arsentev, L.A. Tavadyan, M.G. Bryukov, A.S. Palankoeva, A.A. Belyaev, V.S. Arutyunov*, *Russian Journal of Physical Chemistry B*. 16, 6, 1019 (2022).
19. *A.H. Davtyan, Z.H. Manukyan, S.D. Arsentev, L.A. Tavadyan, V.S. Arutyunov*, *Russian Journal of Physical Chemistry B*. 17, 5, 1130 (2023).
20. *A.S. Palankoeva, A.A. Belyaev, V.S. Arutyunov*, *Russian Journal of Physical Chemistry B*. 16, 399 (2022).
<https://doi.org/10.1134/S1990793122030204>
21. *J.A. Piehl, A. Zyada, L. Bravo, O. Samimi-Abiane*, *Journal of Combustion*. Article ID 8406754 (2018).
<https://doi.org/10.1155/2018/8406754>
22. *E. Hu, Z. Xu, Z. Gao, J. Xu, Z.-H. Huang*, *Fuel*. 256, 115933 (2019).
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.115933>
23. *D. Healy, D.M. Kalitan, C.J. Aul, E.L. Petersen, G. Bourque, H.J. Curran*, *Energy and Fuels*. 24, 1521 (2010).
<https://doi.org/10.1021/ef9011005>
24. *N.M. Poghosyan, M.D. Poghosyan, L.N. Strekova, L.A. Tavadyan, V.S. Arutyunov*, *Russian Journal of Physical Chemistry B*. 9, 218 (2015).
<https://doi.org/10.1134/S1990793115020104>
25. *N.M. Poghosyan, M.D. Poghosyan, S.D. Arsentev, L.N. Strekova, L.A. Tavadyan, V.S. Arutyunov*, *Russian Journal of Physical Chemistry B*. 9, 231 (2015).
<https://doi.org/10.1134/S199079311502027X>
26. *N.M. Poghosyan, M.D. Poghosyan, O.V. Shapovalova, A.V. Nikitin, L.N. Strekova, V.S. Arutyunov*, *Combustion and Explosion*. 9, 83 (2016).
27. *N.M. Poghosyan, M.D. Poghosyan, S.D. Arsentev, L.N. Strekova, L.A. Tavadyan, V.S. Arutyunov*, *Petroleum Chemistry*. 56, 834 (2016).
<https://doi.org/10.1134/S0965544116090176>
28. *N.M. Poghosyan, M.D. Poghosyan, S.D. Arsentev, L.A. Tavadyan, L.N. Strekova, V.S. Arutyunov*, *Petroleum Chemistry*. 60, 316 (2020).
<https://doi.org/10.1134/S0965544120030172>
29. *N.M. Poghosyan, M.D. Poghosyan, O.V. Shapovalova, A.V. Nikitin, V.S. Arutyunov*, *Russian Journal of Physical Chemistry B*. 10, 907 (2016).
<https://doi.org/10.1134/S1990793116060075>
30. *S.M. Aldoshin, V.S. Arutyunov, V.I. Savchenko, I.V. Sedov, A.V. Nikitin, I.G. Fokin*, *Russian Journal of Physical Chemistry B*. 15, 498 (2021).
<https://doi.org/10.1134/S1990793121030039>
31. ANSYS Academic Research CFD. Лицензия ФИЦ ХФ РАН идентифицируется по Customer ID:1080307
32. *R.R. Grigoryan, S.D. Arsentev, A.A. Mantashyan*, *Chemistry and chemical technology. Yersu*. 1983. № 2. P. 15.