

УДК 541.128

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ПРОДУКТОВ ХОЛОДНОПЛАМЕННОГО ОКИСЛЕНИЯ БОГАТЫХ ПРОПАН- КИСЛОРОДНЫХ СМЕСЕЙ В ДВУХСЕКЦИОННОМ РЕАКТОРЕ

© 2024 г. Н. М. Погосян¹, М. Дж. Погосян¹, А. Г. Давтян¹,
С. Д. Арсентьев¹, Л. Н. Стрекова^{2*}, В. С. Арутюнов²

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: strekova@bk.ru

Поступила в редакцию 19.07.2023;
после доработки 15.08.2023;
принята в печать 21.08.2023

Исследовано влияние соотношения исходных реагентов на стабилизированное холодное пламя богатых пропан-кислородных смесей. Установлено, что с повышением концентрации пропана в исходной смеси его расход, а также концентрация пропилена достигают максимума при соотношении $C_3H_8:O_2 = 1:1$. При этом селективность образования пропилена достигает максимума при $C_3H_8:O_2 = 4:1$. Показано, что повышение концентрации пропана в исходной смеси повышает выход метана, но снижает выход пропилена, этилена, водорода, CO, CO₂, метанола, формальдегида и ацетальдегида. При соотношении $C_3H_8:O_2 = 6:1$ в продуктах реакции обнаружен также этан. Квантовохимическим методом CBS-QB3 проанализирована возможность образования этанола в реакциях этоксильного и гидроксипропильного радикалов с ацетальдегидом.

Ключевые слова: окисление углеводородов, холодные пламена, пропан.

DOI: 10.31857/S0207401X24050081

ВВЕДЕНИЕ

Процессы окислительной конверсии природного углеводородного сырья являются как источником энергии, так и основой получения важных нефтехимических продуктов. 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 [1–8]. Многочисленные экспериментальные данные, полученные при изучении реакций окисления углеводородов и обобщенные в свое время в фундаментальной монографии [9], свидетельствуют о том, что этому классу реакций присущ ряд характерных особенностей, таких как возникновение холодных пламен (ХП) и существование области отрицатель-

ного температурного коэффициента (ОТК) скорости реакции.

В ранних работах, посвященных изучению холодных пламен, возникающих при окислении углеводородов и их кислородсодержащих производных [9–13], основное внимание уделялось феноменологии явления. Интерес к изучению холодных пламен не ослабевает и по сей день. Недавно, в 2021 году, при окислении н-бутана в условиях пониженной гравитации были обнаружены сферические холодные диффузионные пламена [14]. Исследования окисления углеводородов, в частности пропана, в области давлений и температур, соответствующих возникновению ОТК и ХП, проводятся не только экспериментально, но и методами численного моделирования [15–17].

Несмотря на то, что процессы, сопровождающиеся холодными пламенами, исследуются довольно интенсивно, детальный механизм этого

явления на уровне элементарных реакций до сих пор окончательно не установлен [9, 18–20]. При проведении экспериментов в статических условиях длительность холоднопламенных вспышек не превышает 1–2 с, поэтому отбор проб для анализа продуктов, образующихся непосредственно в ХП, представляет собой сложную проблему. В связи с этим в качестве альтернативного подхода рассмотрена возможность стабилизации холодного пламени в проточных условиях.

В работах [21–25] была использована разработанная авторами методика стабилизации холодных пламен в двухсекционном реакторе. При этом использовалась идея отделения зоны предпламенного режима от зоны холодного пламени с помощью узкой перегородки между секциями реактора. В указанных работах авторы исследовали стабильное холодное пламя (СХП) пропана, пропилена и бутана только для эквимолярных составов исходной смеси. Иной подход использовали авторы работ [26, 27], которые с целью стабилизации фронта пламени проводили эксперименты в коническом реакторе, что позволяло иметь вдоль его оси переменную скорость потока. Недостатком данного способа стабилизации холодного пламени является то, что размеры зонда, используемого для отбора проб, были сопоставимы с размерами узкого фронта холодного пламени. Это заметно влияло на ход процесса, снижая достоверность получаемых результатов.

В работе [18] исследовали влияние состава бедной исходной смеси на окисление пропана в режиме стабилизированного холодного пламени при температуре 350 °С и давлении 340 Торр. Было показано, что по мере увеличения доли кислорода в исходной смеси интенсивность пламени уменьшается и при соотношении $C_3H_8:O_2 = 1:5$ стабилизированное холодное пламя затухает.

В настоящей работе была поставлена задача исследовать влияние состава исходной смеси на процесс окисления пропана в режиме стабилизированного холодного пламени в более широком диапазоне соотношения реагентов $C_3H_8:O_2$ — от 1:1 до 6:1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводили в проточном кварцевом реакторе, описанном в работах [21, 22], при температуре 350 °С и давлении 340 Торр. Реактор

представлял собой два цилиндрических сосуда, соединенных между собой переходной секцией, состоящей из кварцевых трубок с внутренним диаметром 3 мм и длиной 40 мм, которая препятствовала диффузии продуктов реакции между секциями и проникновению нестабильных продуктов из первой секции во вторую. Выбор температуры и давления в реакторе обуславливался условиями получения наиболее устойчивого стабилизированного холодного пламени. Температура внутри реактора измерялась хромель-алюмелевыми термопарами. Эксперименты проводили при температуре в зоне СХП 350 °С. При температуре нагрева первой секции реактора менее 280 °С ХП пропана не возникало. Визуальное наблюдение за процессом проводили через смотровое окно в боковой стенке печи.

Отбор проб осуществляли непосредственно из реактора через специальные штуцера. Анализ исходных реагентов и продуктов реакции проводили методом газовой хроматографии.

Эксперименты проводили следующим образом: в реактор подавали пропан-кислородную смесь $C_3H_8:O_2$ в соотношении 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 потока, в подаваемой в реактор смеси C_3H_8 и O_2 постепенно увеличивали содержание пропана до достижения требуемого соотношения реагентов. После достижения стационарного состояния путем изменения нагрева печи температуру во второй секции реактора доводили до 350 °С. Саморазогрев смеси, ΔT , определяли как измеряемую дифференциальной термопарой разницу температур в центре реактора и на его стенке. Эксперименты проводили при соотношениях исходных реагентов $C_3H_8:O_2 = 1:1, 3:1, 4:1, \text{ и } 6:1$, давлении $P = 340$ Торр и времени пребывания смеси во второй секции реактора 18.2 с.

Квантовохимические расчеты проводили с использованием композитного метода CBS-QB3, входящего в состав программного пакета Gaussian 16 [28]. Ввод исходных параметров реагентов и анализ результатов счета проводили с использованием программы визуализации Gauss View 6 [29].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерения саморазогрева во второй секции реактора показали, что увеличение концентрации пропана в исходной смеси приводит к уменьшению интенсивности стабилизированного холодного пламени. При этом визуально наблюдалось, что свечение от ярко-голубого при окислении эквимольной смеси переходит в менее яркое бледно-голубое.

В табл. 1 приведена зависимость расхода пропана, а также парциального давления углеводородов и водорода на выходе из реактора от соотношения пропан/кислород в исходной смеси.

Приведенные в этой таблице данные показывают, что процесс окисления пропана в стабилизированном холодном пламени сильно зависит от соотношения исходных реагентов. Так, конверсия пропана и парциальное давление образующегося пропилена уменьшаются в 2.3 раза, а парциальное давление водорода – в 8.7 раза по мере увеличения концентрации пропана в исследованном диапазоне составов. Можно также отметить, что при соотношении исходных реагентов $C_3H_8 : O_2$ меньшим или равным единице в реакции образуется лишь небольшое количество метана, а этан в продуктах не обнаруживается.

На рис. 1 приведена зависимость селективности образования углеводородов и водорода на выходе из реактора от соотношения пропан/кислород в исходной смеси при окислении пропана в режиме стабилизированного холодного пламени. По мере увеличения соотношения $C_3H_8 : O_2$ в смеси наблюдается существенное уменьшение селективности образования водорода и повышение селективности образования метана. При этом селективность образования этилена изменяется незначительно. Наблюдаемые закономерности свидетельствуют об изменении направления расхода пропана при изменении состава реагирующей смеси.

Таблица 1. Зависимость расхода пропана $\Delta[C_3H_8]$, а также парциального давления углеводородов и водорода на выходе из реактора от соотношения $C_3H_8 : O_2$ в исходной смеси при $T = 350^\circ C$, $P = 340$ Торр, $\tau = 18.2$ с

$C_3H_8 : O_2$	$\Delta[C_3H_8]$, Торр	Парциальное давление продуктов на выходе из реактора, Торр				
		C_3H_6	C_2H_4	H_2	CH_4	C_2H_6
1	65.8	14.6	4.3	13	0.8	0
3	48	12.5	3.1	6.4	1.5	0
4	38.6	10.3	2.4	3.8	2	0
6	28.8	6.5	1.6	1.5	2.8	0.5

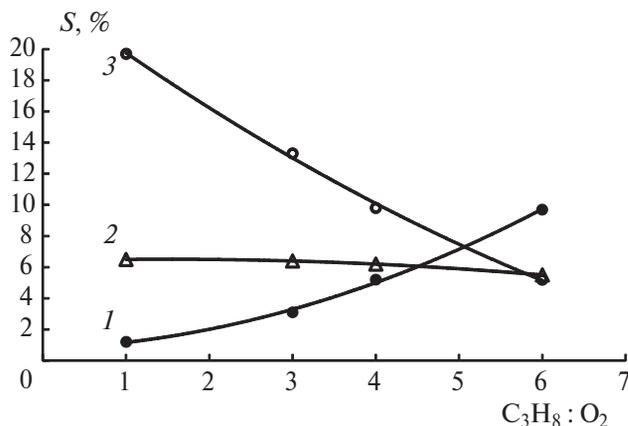


Рис. 1. Влияние отношения пропан/кислород в исходной смеси на селективность S образования метана (1), этилена (2) и водорода (3) при окислении пропана в режиме стабилизированного холодного пламени; $T = 350^\circ C$, $P = 340$ Торр, $\tau = 18.2$ с.

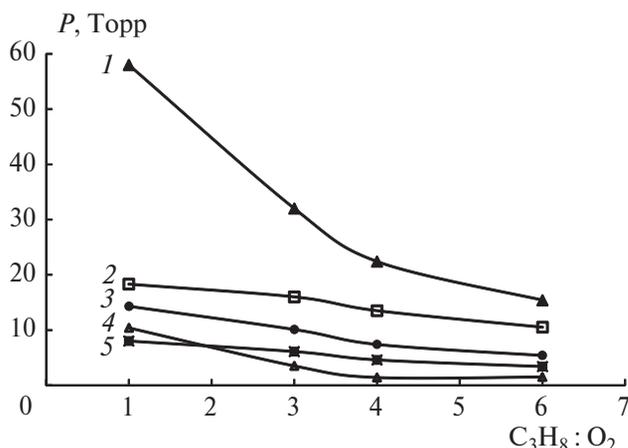


Рис. 2. Зависимость на выходе из реактора парциального давления P кислородсодержащих продуктов окисления пропана в режиме стабилизированного холодного пламени от отношения пропан/кислород в исходной смеси: 1 – CO, 2 – CH_3OH , 3 – CH_2O , 4 – CO_2 , 5 – CH_3CHO ; $T = 350^\circ C$, $P = 340$ Торр, $\tau = 18.2$ с.

На рис. 2 представлена зависимость парциального давления кислородсодержащих продуктов окисления пропана на выходе из реактора от соотношения пропан/кислород в исходной смеси. По мере обогащения исходной смеси пропаном

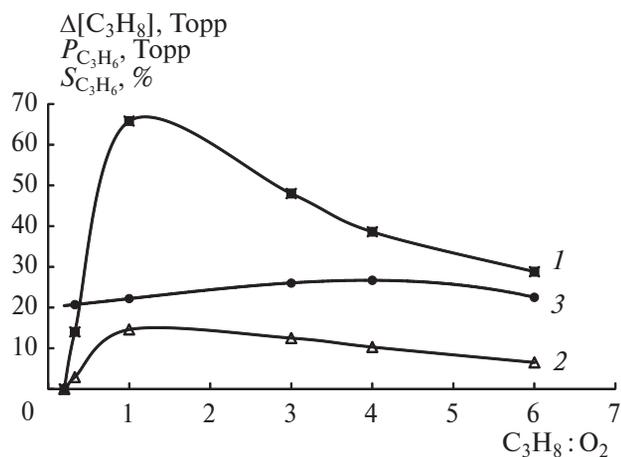


Рис. 3. Зависимость расхода пропана $\Delta[C_3H_8]$ (1), парциального давления пропилена $P_{C_3H_6}$ (2) и селективности его образования $S_{C_3H_6}$ (3) от отношения пропан/кислород в исходной смеси; $T = 350^\circ C$, $P = 340$ Торр, $\tau = 18.2$ с.

парциальное давление всех кислородсодержащих продуктов снижается. Основным кислородосодержащим продуктом является CO, парциальное давление которого резко уменьшается с увеличением содержания пропана в исходной смеси. Ранее в работе [18] при аналогичных условиях было исследовано влияние концентрации кислорода на окисление пропана в бедных пропан-кислородных смесях в режиме стабилизированного холодного пламени. Было показано, что в отличие от богатых смесей в смесях, бедных пропаном, рост соотношения пропан/кислород приводит к увеличению концентрации кислородсодержащих продуктов.

На рис. 3 представлена зависимость расхода пропана, парциального давления пропилена и селективности его образования от соотношения пропан/кислород в исходной смеси. С повышением концентрации пропана в исходной смеси его расход, а также парциальное давление пропилена проходят через максимум при $C_3H_8 : O_2 = 1 : 1$. При этом зависимость селективности образования пропилена проходит через максимум при $C_3H_8 : O_2 = 4 : 1$.

Обобщая результаты, полученные в работе [18] и в настоящей работе, можно утверждать, что наиболее реакционноспособной является эквимолярная смесь пропана с кислородом. С уменьшением или увеличением соотношения пропан/кислород интенсивность стабилизированного холодного пламени уменьшается, и при дальнейшем изменении этого параметра пламя гаснет.

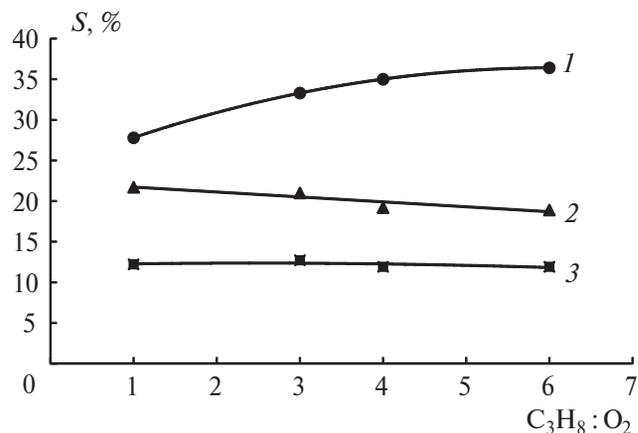


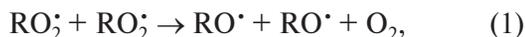
Рис. 4. Зависимости селективности образования S метанола (1), формальдегида (2) и ацетальдегида (3) от соотношения пропан/кислород в исходной смеси; $T = 350^\circ C$, $P = 340$ Торр, $\tau = 18.2$ с.

Аналогичная экстремальная зависимость процесса окисления от состава реагирующей смеси наблюдалась также при исследовании феноменологии холодных пламен при окислении парафинов, олефинов и альдегидов в работах [9, 18, 30], где также было установлено, что наиболее реакционноспособными являются эквимолярные смеси. В частности, как показано в работе [18], относительная интенсивность СХП растет при увеличении соотношения пропан/кислород от 0.2 до 1. В то же время в зоне горячего пламени (при температуре выше $530^\circ C$) по мере повышения в том же диапазоне значений концентрации пропана скорость реакции уменьшается.

На рис. 4 представлена зависимость от состава исходной смеси селективности образования в режиме СХП метанола, формальдегида и ацетальдегида. Селективность образования формальдегида и ацетальдегида слабо уменьшается с увеличением концентрации пропана в исходной смеси. При этом селективность образования метилового спирта, наоборот, увеличивается на 31%. Эти тенденции противоположны наблюдавшимся ранее в работе [18] при исследовании бедных смесей с соотношением пропан/кислород от 0.2 до 1. При окислении бедных смесей в условиях СПХ с увеличением концентрации пропана в смеси селективность образования формальдегида и ацетальдегида росла, а селективность образования метанола уменьшалась.

Как известно, при окислении парафиновых и олефиновых углеводородов образуются алкилпероксидные радикалы, концентрация которых со-

ставляет $(0.5-2.9) \cdot 10^{-10}$ моль/см³ [31–33]. При окислении легких углеводородов взаимодействие этих радикалов между собой:

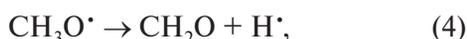


где R – CH₃, C₂H₅, C₃H₇ и т.д. – обеспечивает развитие цепей [34]. Радикалы RO[•] могут возникать также при распаде алкилпероксидов ROOH. Образование таких продуктов реакции, как спирты и альдегиды, объясняется дальнейшими превращениями алкоксильных радикалов. С этой точки зрения можно считать, что спирты образуются 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.

Образование формальдегида и ацетальдегида может быть связано с распадом алкоксильных радикалов



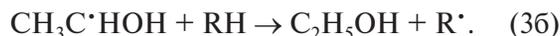
или их реакцией с кислородом



Поскольку мономолекулярные реакции распада (4)–(6) имеют относительно высокую энергию активации (20–26 ккал/моль) [35–37], то при температурах эксперимента в данной работе альдегиды образуются в основном по реакциям (7) и (8) алкоксильных радикалов с кислородом, энергия активации которых не превышает 2 ккал/моль.

Учитывая, что в наших экспериментах этанол не обнаружен, можно предполагать, что этот спирт не образуется при взаимодействии этоксильного радикала с RH. На различие механизмов образования метанола и этанола предположительно указывалось ранее в работах [38, 39]. Возможными альтернативными каналами образования этанола могли бы быть реакции гидроксиэтильного радикала [•]C₂H₄OH или радикала

CH₃C[•]HOH с каким-либо донором атомов водорода:



Образование гидроксиэтильного радикала, являющегося изомером этоксильного радикала, может происходить при взаимодействии молекулы этилена с гидроксильным радикалом по реакции



или в результате изомеризации этоксильного радикала:



В работах [40, 41] экспериментально показано, что взаимодействие гидроксильного радикала с этиленом действительно приводит к образованию гидроксиэтильного радикала. Дальнейшие реакции [•]C₂H₄OH приводят к образованию этанола по реакции (3a) [41].

Для того чтобы понять причины отсутствия этанола в данной системе, ниже представлен ее квантовохимический анализ. Квантовохимический расчет реакций, приводящих к гидроксиэтильному радикалу, был проведен в работе [42]. Относительная энергетика радикалов C₂H₅O[•], CH₃C[•]HOH и [•]C₂H₄OH, получаемых при дегидрировании этанола, исследована в работе [43].

На рис. 5 представлены рассчитанные методом CBS-QB3 структуры этоксильного и гидроксиэтильного радикалов, а также переходного состояния реакции изомеризации C₂H₅O ↔ *cis*-C₂H₄OH.

На рис. 6 представлена рассчитанная методом CBS-QB3 диаграмма полной энергии для системы, описывающей взаимодействие этоксильного и гидроксиэтильного радикалов с ацетальдегидом, приводящее к образованию этанола. Обозначения TS на рис. 6 соответствуют переходным состояниям (transition state) соответствующих реакций.

Как видно из рис. 6, в результате экзотермического (на 4.2 ккал/моль) взаимодействия гидроксиэтильного радикала с ацетальдегидом образуется комплекс [C₂H₄OH–CH₃CHO], который через переходное состояние TS2 и комплекс [C₂H₅OH–CH₃CO]₂ может распадаться на этанол и ацетильный радикал. На рис. 6 представлены также уровни энергии при взаимодействии этоксильного радикала с ацетальдегидом. Видно, что

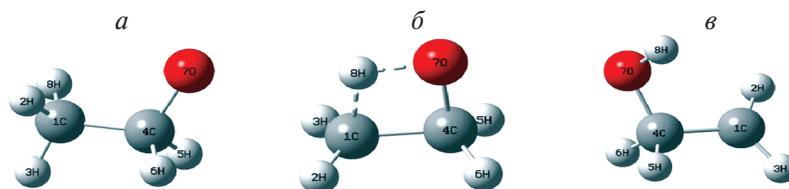


Рис. 5. Структуры этоксильного радикала (а), переходного состояния (б) реакции $C_2H_5O^\bullet \leftrightarrow \bullet C_2H_4OH$ и гидроксипропильного радикала (в), рассчитанные квантовохимическим методом CBS-QB3.

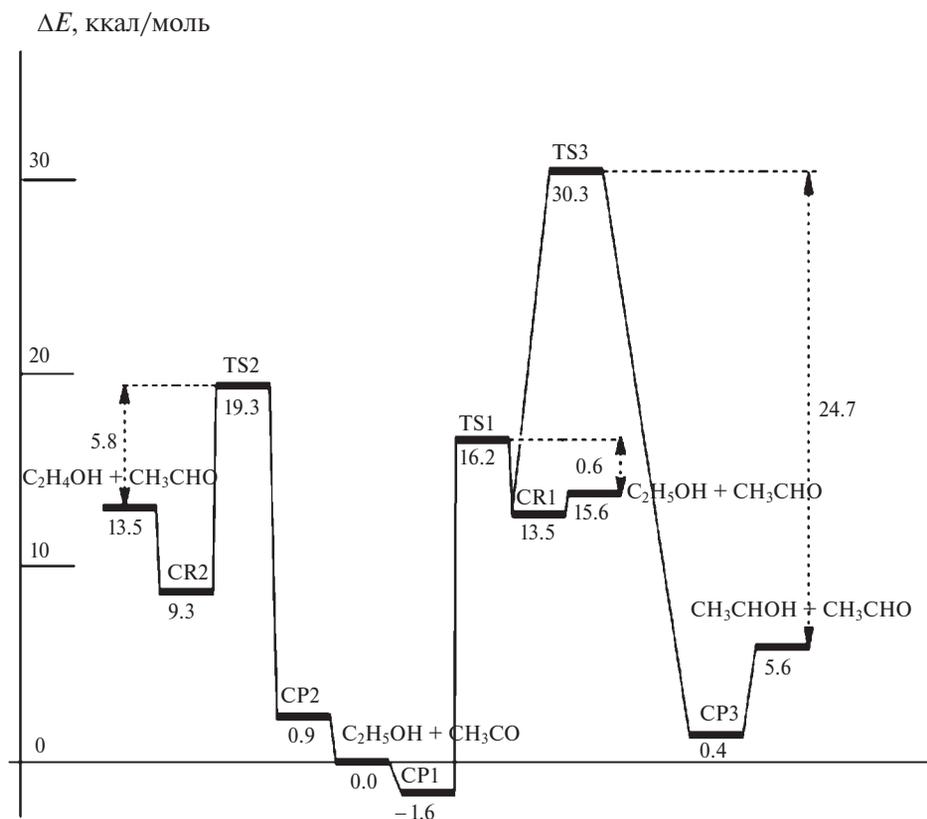


Рис. 6. Диаграмма полной энергии (ΔE) для системы, описывающей взаимодействие этоксильного и гидроксипропильного радикалов с ацетальдегидом. Реакционная система рассчитана методом CBS-QB3. Энергии показаны относительно $C_2H_5OH + CH_3CO^\bullet$, CR1— $[C_2H_5O-CH_3CHO]$, CP1— $[C_2H_5OH-CH_3CO]_1$, CR2— $[C_2H_4OH-CH_3CHO]$, CP2— $[C_2H_5OH-CH_3CO]_2$, CP3— $[CH_3CHON-CH_3CHO]$ – пред- и постреакционным комплексным состояниям, соответствующим реагентам и продуктам реакций (3), (3а) и (3б).

на начальном этапе возможно экзотермическое (на 2.1 ккал/моль) образование комплекса $[C_2H_5O-CH_3CHO]$, который через переходное состояние TS1 и комплекс $[C_2H_5OH-CH_3CO]_1$ может распасться на этанол и ацетильный радикал, а через переходное состояние TS3 и комплекс $[CH_3CHON-CH_3CHO]$ – на радикал $CH_3C^\bullet HON$ и ацетальдегид.

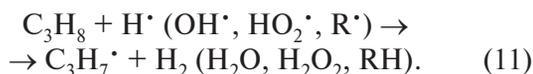
Исходя из представленных на рис. 6 результатов, можно утверждать, что возможными каналами образования этанола могли бы быть реакции (3) и (3а), рассчитанные энергии активации которых составляют 0.6 и 5.8 ккал/моль соответственно.

Реакцией (3б) можно пренебречь вследствие ее высокой энергии активации (24.7 ккал/моль). Несмотря на то, что энергетически реакция (3) более выгодна, чем реакция (3а), отсутствие этанола в продуктах реакции можно рассматривать как свидетельство того, что этанол образуется по другому каналу, например по реакции (3а) с участием гидроксипропильных радикалов, которые в исследованном диапазоне условий накапливаются в незначительных количествах.

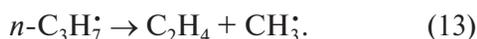
При отрыве атомами и радикалами атома водорода от пропана образуются *iso*- и *n*-пропильные радикалы:

Таблица 2. Зависимость отношений этилен/метан, пропилен/этилен, пропилен/метан от состава исходной смеси

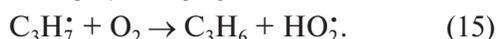
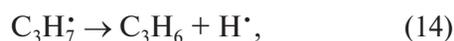
$C_3H_8:O_2$	C_2H_4/CH_4	C_3H_6/C_2H_4	C_3H_6/CH_4
1	5.4	3.4	18.3
3	2.1	4	8.3
4	1.2	4.3	5.2
6	0.6	4.3	2.3



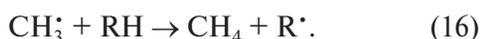
Мономолекулярный распад пропильных радикалов является основным источником этилена:



Пропилен может образоваться как при мономолекулярном распаде пропильных радикалов, так и при их взаимодействии с кислородом:



Образование метана при окислении углеводов связано с реакциями метильного радикала:



Основным источником метильных радикалов при окислении пропана служат мономолекулярные реакции (12) и (13) распада *iso*- и *n*-пропильных радикалов.

В табл. 2 приведены зависимости отношений этилен/метан, пропилен/этилен, пропилен/метан от состава исходной смеси.

Поскольку образование пропилена происходит по реакциям (14) и (15), а образование метана – по реакции (16), то повышение содержания пропана в исходной смеси должно привести к увеличению скорости образования метана и, следовательно, к уменьшению отношения C_3H_6/CH_4 . Аналогичным образом увеличение концентрации пропана в исходной смеси будет способствовать протеканию реакции (16) образования метана, что приведет к уменьшению отношения C_2H_4/CH_4 . Приведенные в табл. 2 результаты подтверждают эти выводы.

Образование пропилена и этилена связано с протеканием реакций пропильных радикалов (12)–(15), и поэтому отношение C_3H_6/C_2H_4 должно слабо зависеть от состава исходной смеси. Из табл. 2 видно, что, действительно, при

$C_3H_6/O_2 > 3$ отношение C_3H_6/C_2H_4 меняется слабо. Уменьшение этого отношения при $C_3H_6/O_2 = 1$, очевидно, связано с расходом во вторичных реакциях пропилена, более активного по сравнению с этиленом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние соотношения исходных реагентов на стабилизированное холодное пламя богатых пропан-кислородных смесей. Показано, что повышение концентрации пропана в исходной смеси способствует образованию метана и этана, но снижает выход пропилена, этилена, водорода, CO, CO₂, метанола, формальдегида и ацетальдегида. При этом расход пропана, концентрация пропилена и селективность его образования достигают своих максимальных значений.

Квантовохимическим методом CBS-QB3 проанализированы возможные каналы образования этанола в реакциях этоксильного и гидроксидного радикалов с ацетальдегидом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Погосян Н.М., Погосян М. Дж., Шаповалова О.В. и др.* // Технологическое горение / Под. ред. Алдошина С.М., Алымова М.И., Арутюнова В.С. и др. 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/10.7868/S0207401X15040147>
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.* // *Petr. Chem.* 2020. V. 60. № 3. P. 316. <https://doi.org/10.1134/S0965544120030172>
6. *Арсентьев С.Д., Тавадян Л.А., Брюков М.Г. и др.* // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 11. С. 3. <https://doi.org/10.31857/S0207401X22110024>
7. *Паланкоева А.С., Беляев А.А., Арутюнов В.С.* // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 6. С. 7. <https://doi.org/10.31857/S0207401X22060097>
8. *Брюков М.Г., Беляев А.А., Захаров А.А., Арутюнов В.С.* // Кинетика и катализ. 2022. Т. 63. № 6. С. 736. <https://doi.org/10.31857/S045388112206003X>
9. *Shtern V.Ya.* *Oxidation of Hydrocarbons.* Oxford, London, New York: Pergamon Press, 1964.

10. *Prettre M.* // *Bul. Soc. Chim. Fr.* 1932. Ser. 4. V. 41. № 9. P. 1132.
11. *Knox J.H., Norrish R.G.W.* // *Trans. Far. Soc.* 1954. V. 50. № 9. P. 928.
12. *Hughes R., Simmons R.F.* // *Combust and Flame.* 1970. V. 14. № 1. P. 103.
13. *Ouellet L., Leger E., Ouellet C.* // *J. Chem. Phys.* 1950. V. 18. P. 383.
<https://doi.org/10.1063/1.1747636>
14. Unusual “cool flames” discovered aboard International Space Station. <https://new.nsf.gov/news/unusual-cool-flames-discovered-aboard>.
15. *Lin K.C., Chiu Ch.-T.* // *Fuel.* 2017. V. 203. P. 102.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2017.04.064>
16. *Liu J., Yu R., Ma B.* // *ACS Omega* 2020. V. 5. P. 16448.
17. *Titova N.S., Kuleshov P.S., Starik A.M.* // *Combust. Explosion, Shock Waves.* 2011. V. 47. № 3. P. 249.
<https://doi.org/10.1134/S0010508211030014>
18. *Погосян Н.М., Погосян М.Дж., Арсентьев С.Д., Стрелкова Л.Н., Арутюнов В.С.* // *Хим. физика.* 2023. Т. 42. № 9. С. 47.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X2309008X>
19. *Манташян А.А.* // *Хим. физика.* 2021. Т. 40. № 4. С. 18.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X21040105>
20. *Трошин К.Я., Рубцов Н.М., Цветков Г.И., Черныш В.И.* // *Хим. физика.* 2022. Т. 41. № 1. С. 25.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22010162>
21. *Манташян А.А., Гукасян П.С.* // *ДАН СССР.* 1977. Т. 234. № 2. С. 379.
22. *Mantashyan A.A., Gukasyan P.S., Sayadyan R.H.* // *React. Kinet. Cat. Lett.* 1979. V. 11. P. 225.
<https://doi.org/10.1007/BF02067830>
23. *Pogosyan M.J., Aliev R.K., Mantashyn A.A.* // *React. Kinet. Cat. Lett.* 1985. V. 27. № 2. P. 437.
<https://doi.org/10.1007/BF02070490>
24. *Simonyan T.R., Mantashyan A.A.* // *React. Kinet. Cat. Lett.* 1981. V. 17. № 3–4. P. 319.
25. *Симонян Т.Р., Манташян А.А.* // *Арм. хим. журн.* 1979. Т. 32. № 10. С. 757.
26. *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)
27. *Pauwels J.F., Carlier M., Devolder P., Sochet L.-R.* // *Combust and 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)
28. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman, J.R., Scalmani G., Barone V., Petersson G.A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich A.V., Bloino J., Janesko B.G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H.P., Ortiz J.V., Izmaylov A.F., Sonnenberg J.L., Williams-Young D., Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V.G., Gao J., Rega N., Zheng G., Liang W., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Throssell K., Montgomery J.A. Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M.J., Heyd J.J., Brothers E.N., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T.A., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A.P., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Millam J.M., Klene M., Adamo C., Cammi R., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Farkas O., Foresman J.B., Fox D.J.* *Gaussian 16.* Rev. C.01. Wallingford CT: Gaussian, Inc., 2016.
29. *Dennington R., Keith T.A., Millam J.M.* *GaussView.* Ver. 6.1, Shawnee Mission, KS: Semichem Inc., 2019.
30. *Григорян Р.Р., Арсентьев С.Д., Манташян А.А.* // *Физика горения и взрыва.* 1981. № 3. С. 36.
31. *Поладян Е.А., Григорян Г.Л., Хачатрян Л.А., Манташян А.А.* // *Кинетика и катализ.* 1976. Т. 17. № 2. С. 304.
32. *Григорян Р.Р., Арсентьев С.Д., Манташян А.А.* // *Химия и хим. технология.* 1983. № 2. С. 15.
33. *Манташян А.А.* // *Хим. физика.* 1996. Т. 15. № 4. С. 75.
34. *Mantashyan A.A. Khachatryan L.A. Niazyan O.M., Arsentyev S.D.* // *Combust. and Flame.* 1981. V. 43. P. 221.
[https://doi.org/10.1016/0010-2180\(81\)90022-5](https://doi.org/10.1016/0010-2180(81)90022-5)
35. *Hippler H., Striebel F., Viskolcz B.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2001. V. 3. № 12. P. 2450.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1039/B101376I>
36. *Xu Z.F., Xu K., Lin M.C.* // *ChemPhysChem.* 2009. V. 10. P. 972.
<https://doi.org/10.1002/cphc.200800719>
37. *Zhang Y., Zhang S.W., Li Q.S.* // *Chem. Phys.* 2004. V. 296. P. 79.
<https://doi.org/10.1016/J.CHEMPHYS.2003.09.030>
38. *Манташян А.А., Арсентьев С.Д.* // *Кинетика и катализ.* 1981. Т. 22. № 4. С. 898.
39. *Манташян А.А., Арсентьев С.Д.* // *Кинетика и катализ.* 1981. Т. 22. № 6. С. 1389.
40. *Morris E.D., Stedman D.H., Niki H.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1971. V. 93. № 15. P. 3570.
41. *Meagher J.F., Heicklen J.* // *J. Phys. Chem.* 1976. V. 80. № 15. P. 1645.
42. *Давтян А.Г., Манукян З.О., Арсентьев С.Д., Тавадян Л.А., Арутюнов В.С.* // *Хим. физика.* 2023. Т. 42. № 4. С. 20.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X23040052>
43. *Williams A.E., Hammer N.I., Tschumper G.S.* // *J. Chem. Phys.* 2021. V. 155. № 114306.
<https://doi.org/10.1063/5.0062809>

REGULARITIES OF THE FORMATION OF COOL-FLAME OXIDATION PRODUCTS OF RICH PROPANE-OXYGEN MIXTURES IN A TWO-SECTION REACTOR

N. M. Poghosyan¹, M. Dj. Poghosyan¹, A. H. Davtyan¹,
S. D. Arsentev¹, L. N. Strekova^{2*}, V. S. Arutyunov²

¹Nalbandyan Institute of Chemical Physics, National Academy of Sciences of Republic of Armenia, Yerevan, Armenia

²Semenov Federal Research Center for Chemical Physics of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

*E-mail: strekova@bk.ru

The effect of the ratio of the reagents on a stabilized cool flame of rich propane-oxygen mixtures is investigated. It was found that with an increase in the initial concentration of propane in the mixture, its consumption, as well as the concentration of propylene, has a maximum a ratio of $C_3H_8 : O_2 = 1 : 1$. In this case, the selectivity of propylene formation reaches a maximum a ratio of $C_3H_8 : O_2 = 4 : 1$. It is shown that an increase in the initial propane concentration in the mixture increases the yield of methane, but reduces the yield of propylene, ethylene, hydrogen, CO, CO₂, methanol, formaldehyde and acetaldehyde. At a ratio of $C_3H_8 : O_2 = 6 : 1$, ethane was also found in the reaction products. The possibility of ethanol formation in the reactions of ethoxyl and hydroxyethyl radicals with acetaldehyde has been analyzed using the CBS-QB3 quantum-chemical method.

Keywords: oxidation of hydrocarbons, cool flames, propane.

REFERENCES

1. Poghosyan N.M., Poghosyan M.D., Shapovalova O.V. et al. Technological Combustion / Ed. Aldoshin S.M., Alimov M.I., Arutyunov V.S. et al. Moscow: Russian Academy of Sciences, 2018. P. 114. <https://doi.org/10.31857/S9785907036383000005>
2. Poghosyan N.M., Poghosyan M.D., Strekova L.N. et al. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2015. V. 9(2). P. 218. <https://doi.org/10.1134/S1990793115020104>
3. Poghosyan N.M., Poghosyan M.D., Arsentiev S.D. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2015. V. 9(2). P. 231. <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. Poghosyan N.M., Poghosyan M.D., Arsentiev S.D. et al. // Petr. Chem. 2020. V. 60. № 3. P. 316. <https://doi.org/10.1134/S0965544120030172>
6. Arsentev S.D., Tavadyan L.A., Bryukov M.G. et al. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2022. V. 16(6). P. 1019. <https://doi.org/10.1134/S1990793122060021>
7. Palankoeva A.S., Belyaev A.A., Arutyunov V.S. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2022. V. 16(3). P. 399. <https://doi.org/10.1134/S1990793122030204>
8. Bryukov M.G., Belyaev A.A., Zakharov A.A. et al. // Kinetics and Catalysis. 2022. V. 63(6). P. 653. <https://doi.org/10.1134/S0023158422060039>
9. Shtern V.Ya. Oxidation of Hydrocarbons. Oxford, London, New York: Pergamon Press, 1964.
10. Prettre M. // Bul. Soc. Chim. Fr. 1932. Ser. 4. V. 41. № 9. P. 1132.
11. Knox J.H., Norrish R.G.W. // Trans. Far. Soc. 1954. V. 50. № 9. P. 928.
12. Hughes R., Simmons R.F. // Combust and Flame. 1970. V. 14. № 1. P. 103.
13. Ouellet L., Leger E., Ouellet C. // J. Chem. Phys. 1950. V. 18. P. 383. <https://doi.org/10.1063/1.1747636>
14. Unusual “cool flames” discovered aboard International Space Station. <https://new.nsf.gov/news/unusual-cool-flames-discovered-aboard>
15. Lin K.C., Chiu Ch.-T. // Fuel. 2017. V. 203. P. 102. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2017.04.064>
16. Liu J., Yu R., Ma B. // ACS Omega 2020. V. 5. P. 16448.
17. Titova N.S., Kuleshov P.S., Starik A.M. // Combust. Explosion, Shock Waves. 2011. V. 47. № 3. P. 249. <https://doi.org/10.1134/S0010508211030014>
18. Poghosyan N.M., Poghosyan M.D., Arsentev S.D. et al. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2023. V. 17. № 5. P. 1130. <https://doi.org/10.31857/S0207401X2309008X>
19. Mantashyan A.A. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2021. V. 15. P. 233. <https://doi.org/10.1134/S1990793121020214>
20. Troshin K.Ya., Rubtsov N.M., Tsvetkov G.I. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2022. V. 16(1). P. 39. <https://doi.org/10.1134/S199079312201016X>
21. Mantashyan A.A., Gukasyan P.S. // Dokl. Acad. Nauk USSR. 1977. V. 234(2). P. 379.
22. Mantashyan A.A., Gukasyan P.S., Sayadyan R.H. // React. Kinet. Cat. Lett. 1979. V. 11. P. 225. <https://doi.org/10.1007/BF02067830>
23. Poghosyan M.J., Aliev R.K., Mantashyan A.A. // React. Kinet. Cat. Lett. 1985. V. 27. № 2. P. 437. <https://doi.org/10.1007/BF02070490>
24. Simonyan T.R., Mantashyan A.A. // React. Kinet. Cat. Lett. 1981. V. 17. № 3–4. P. 319.

25. *Simonyan T.R., Mantashyan A.A.* // *Arm. Khim. Zhurn.* 1979. V. 32(10). P. 757.
26. *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)
27. *Pauwels J.F., Carlier M., Devolder P., Sochet L.-R.* // *Ibid.* 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)
28. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman, J.R., Scalmani G., Barone V., Petersson G.A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich A.V., Bloino J., Janesko B.G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H.P., Ortiz J.V., Izmaylov A.F., Sonnenberg J.L., Williams-Young D., Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V.G., Gao J., Rega N., Zheng G., Liang W., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Throssell K., Montgomery J.A. Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M.J., Heyd J.J., Brothers E.N., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T.A., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A.P., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Millam J.M., Klene M., Adamo C., Cammi R., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Farkas O., Foresman J.B., Fox D.J.* Gaussian 16. Rev. C.01, Wallingford CT: Gaussian, Inc., 2016.
29. *Dennington R., Keith T.A., Millam J.M.* GaussView. Ver. 6.1, Shawnee Mission, KS: Semichem Inc., 2019.
30. *Grigoryan R.R., Arsentev S.D., Mantashyan A.A.* // *Combustion, Explosion, and Shock Waves.* 1981. V. 17(3). P. 272.
<https://doi.org/10.1007/BF00751298>
31. *Poladyan E.A., Grigoryan G.L., Khachatryan L.A., Mantashyan A.A.* // *Kinet. Katal.* 1976. V. 17(2). P. 304.
32. *Grigoryan R.R., Arsentev S.D., Mantashyan A.A.* // *Chemistry and Chemical Technology.* 1983. V. 2. P. 15.
33. *Mantashyan A.A.* // *Chem. Phys. Reports.* 1996. V. 15(4). P. 545.
34. *Mantashyan A.A., Khachatryan L.A., Niazyan O.M., Arsentev S.D.* // *Combust. and Flame.* 1981. V. 43. P. 221.
[https://doi.org/10.1016/0010-2180\(81\)90022-5](https://doi.org/10.1016/0010-2180(81)90022-5)
35. *Hippler H., Striebel F., Viskolcz B.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2001. V. 3. № 12. P. 2450;
<https://doi.org/10.1039/B101376I>
36. *Xu Z.F., Xu K., Lin M.C.* // *ChemPhysChem.* 2009. V. 10. P. 972.
<https://doi.org/10.1002/cphc.200800719>
37. *Zhang Y., Zhang S.W., Li Q.S.* // *Chem. Phys.* 2004. V. 296. P. 79.
<https://doi.org/10.1016/J.CHEMPHYS.2003.09.030>
38. *Mantashyan A.A., Arsentev S.D.* // *Kinetika i kataliz.* 1981. V. 22(4). P. 898.
39. *Mantashyan A.A., Arsentev S.D.* // *Kinetika i kataliz.* 1981. V. 22(6). P. 1389.
40. *Morris E.D., Stedman D.H., Niki H.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1971. V. 93. № 15. P. 3570.
41. *Meagher J.F., Heicklen J.* // *J. Phys. Chem.* 1976. V. 80. № 15. P. 1645.
42. *Davtyan A.H., Manukyan Z.H., Arsentev S.D. et al.* // *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2023. V. 17(2). P. 336.
<https://doi.org/10.1134/S1990793123020239>
43. *Williams A.E., Hammer N.I., Tschumper G.S.* // *J. Chem. Phys.* 2021. V. 155. № 114306.
<https://doi.org/10.1063/5.0062809>