

**СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО
ГОРЕНИЯ ПРОПАНА, НОРМАЛЬНОГО БУТАНА И СЖИЖЕННОГО
ГАЗА В ОБЛАСТИ ХОЛОДНЫХ ПЛАМЁН**

П. С. ГУКАСЯН и С. В. ЦАРУКЯН

Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна НАН Республики Армения
Армения, 0014, Ереван, ул. П. Севака, 5/2
E-mail: petros@ichph.sci.am

Изучены реакции окисления нормального бутана, сжиженного газа и пропана в области холодных пламён (ХП) в стеклянном цилиндрическом реакторе при общем давлении реагентов 375 *Torr* и 610 К. Установлено, что при одинаковых условиях скорость окисления нормального бутана и сжиженного газа намного больше, а время задержки вспышки намного меньше по сравнению со скоростью и временем задержки вспышки при окислении пропана. Установлено также, что присутствие бутана в сжиженном газе в небольших концентрациях проимитирует реакцию окисления пропана. При этом уменьшается время задержки, увеличиваются скорость окисления и интенсивность холоднотемпературных вспышек. Таким образом, полученные данные позволяют сделать вывод, что присутствие бутана действует не только на иницирование и развитие цепей, но и на разветвление процесса горения, т.е. на скорость и полноту сгорания пропана.

Рис. 3, табл. 1, библиограф. ссылки 14.

Пропан и бутан – основные компоненты сжиженного газа, очень схожи по своим основным физическим и химическим свойствам. В последние годы сжиженный газ широко используется в качестве альтернативного топлива для автомобилей. Очень перспективным направлением является переработка природного и сжиженного газов с целью создания процессов нового типа [1]. Такими процессами являются низкотемпературное неполное окисление углеводородов, при котором в продуктах реакции наряду с непрореагировавшим газом содержатся смесь оксигенов и высокие концентрации алкилпероксидных радикалов [2]. В дальнейшем эта смесь может быть переработана с целью получения ценных химических продуктов. Именно поэтому пропан, бутан и сжиженный

газ широко применяются также в качестве химического сырья в нефте-химической промышленности [3, 4].

Особенно важно знание зависимости параметров реакции от поверхности и размеров камеры сгорания двигателей [5]. В последние годы химия низкотемпературного окисления пропана [6], а также циклогексана [7] и *нормального* гексана [8, 9] была уточнена путём введения в существующий механизм альтернативных реакций изомеризации для гидропероксида алкила макрорадикалов O_2QOOH , где Q – это скелет соответствующего углеводородного радикала. Дальнейший распад этого макрорадикала приводит к ряду реакций, характерных для этого типа промежуточного продукта с несколькими каналами получения продуктов. Именно скоростью распада этого макрорадикала определяется максимальная скорость общего процесса. Этот механизм был принят за основу многих недавно проведённых расчётов [10]. Расчётными методами показано также, что скорость распада этого макрорадикала (Q) в основном зависит от строения и геометрии скелета соответствующего углеводородного радикала.

Исходя из вышесказанного в данной работе поставлена задача изучить сравнительные характеристики окисления пропана, нормального бутана и сжиженного газа в одном и том же реакторе. Полученная информация позволит установить отличия и общность процессов окисления вышеуказанных углеводородов и их смесей, а также интенсифицировать процессы горения одних углеводородов с помощью добавок других.

Экспериментальная часть

Эксперименты проводились на статической вакуумной установке в пирексовом цилиндрическом реакторе длиной 14 см и диаметром 4.8 см. Удельная внутренняя поверхность реакционного сосуда (S/V) составляла 0.96 см^{-1} . Опыты проводились со смесью $RH:O_2 = 1:2$ (где RH – в различных опытах представлял собой C_3H_8 , $n-C_4H_{10}$ и сжиженный газ). Общее давление при окислении составляло 375 Торр, температура 610 К. Такие параметры реакции были подобраны исходя из данных множества экспериментов с таким расчётом, чтобы обеспечить наглядную интенсивность холоднопламенных вспышек. Методика эксперимента подробно описана в [11].

В качестве реагентов использовались пропан и бутан чистотой 98.5%. Сжиженный газ марки «Эконом» подвергался дополнительной очистке с помощью вакуумной дистилляции. Чистота кислорода составляла не менее 99%.

Углеводороды анализировались хроматографически на колонке, заполненной хроматоном с нанесённой жидкой фазой OV-17. Длина колонки 2 м, диаметр 2 мм, газ-носитель – азот, скорость газа-носителя 25 мл/мин, температура 433 К, детектор пламенно-ионизационный.

В опытах смесь углеводорода с кислородом заранее набиралась в стеклянный объём 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 K . За реакцией следили как по саморазогреву (ΔT), так и расходу углеводорода. Одновременно следили за изменением давления (ΔP) в ходе реакции. Кинетические закономерности изменения давления были изучены с помощью тонкого мембранного манометра. Саморазогревы, возникающие в результате ХП вспышек, регистрировались с помощью дифференциальной хромель-алюмелевой (диаметр головки – 0.2 мм) термопары. Выходные напряжения с термопар подавались на клеммы потенциометра, и таким образом велась автоматическая запись изменения температуры (ΔT) в реакторе.

Результаты и их обсуждение

С целью получения воспроизводимых результатов, прежде всего, реактор промывался раствором плавиковой кислоты (10%) с последующей сушкой. После этого в реакторе многократно проводился процесс окисления данного углеводорода в высокотемпературной области. На рис. 1 приведена хроматограмма очищенного сжиженного газа. Оценка, сделанная из данных рисунка, показала, что основная часть смеси составляет пропан (примерно 77%) и бутан (примерно 22%), а этан и этилен обнаруживаются в следах (примерно 0.8%).

На рис. 2. приведены экспериментально полученные зависимости изменения давления (ΔP) от времени (τ) при окислении *а* – нормального бутана, *б* – сжиженного газа и *в* – пропана, при $T = 600\text{ K}$. Во всех экспериментах начальное давление горючего в реакторе составляло – $P_{\text{горюч.}} = 125$, а кислорода – $P_{\text{O}_2} = 250\text{ Torr}$

Эти условия выбраны таким образом, чтобы ХП вспышки были выражены наиболее ярко.

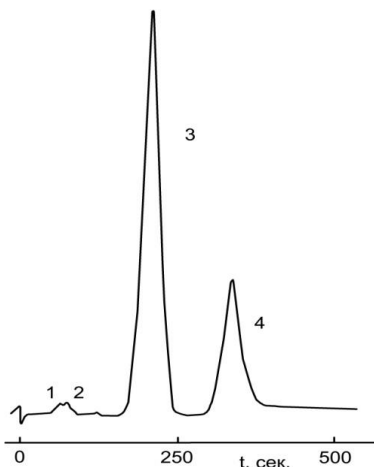


Рис. 1. Хроматограмма сжиженного газа: 1 – этан, 2 – этилен, 3 – пропан и 4 – бутан.

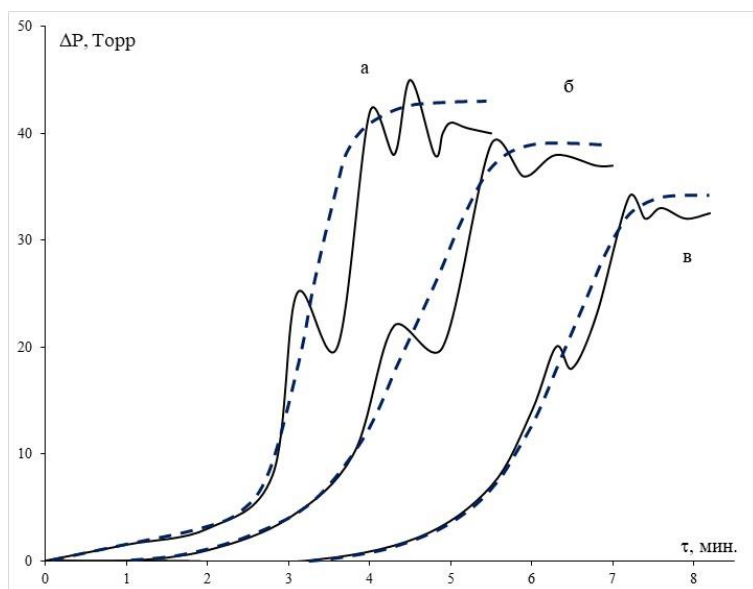


Рис. 2. Кинетика изменения давления (ΔP) от времени (τ) при окислении *а* – нормального бутана, *б* – сжиж. газа и *в* – пропана в реакторе, при $P_{\text{горюч.}} = 125$, $P_{O_2} = 250 \text{ Torr}$ и $T_p = 600 \text{ K}$ (пунктирная линия – усреднённое значение изменения давления в ходе процесса окисления).

Из данных приведённого рисунка видно, что процесс окисления во всех случаях характеризуется ХП вспышками. Видно также, что число и интенсивность ХП вспышек в вышеприведенном ряду (*а*, *б*, *в*) уменьшаются. В случае бутана процесс характеризуется четырьмя ХП вспышками, а в случае сжиженного газа – тремя ХП вспышками, однако при этом уменьшается их интенсивность. В случае пропана процесс окисления характеризуется двумя ХП вспышками. Видно также, что в этом ряду времена задержки ХП вспышек увеличиваются, а значения максимальных скоростей уменьшаются. На кривых рис. 2 приведены также усредненные значения (пунктирные линии) изменения давления в ходе процесса окисления. Это позволяет более наглядно представить ход изменения значений скоростей реакции по кривым ($\Delta P - \tau$).

На рис. 3 приведены экспериментально полученные зависимости изменения температуры (ΔT) от времени (τ) при окислении *а* – нормального бутана, *б* – сжиженного газа и *в* – пропана.

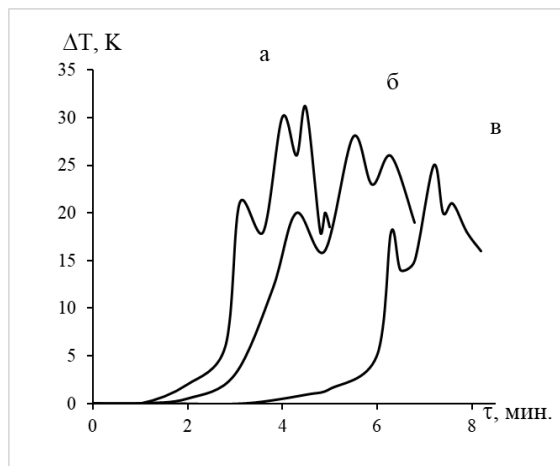


Рис. 3. Кинетика изменения саморазогрева (ΔT) от времени (τ) при окислении а – нормального бутана, б – сжиж. газа и в – пропана, в реакторе при $P_{\text{горюч.}} = 125$, $P_{O_2} = 250$ Торр и $T_p = 610$ K.

Из сравнения данных рис. 2 и 3 видно, что характеристики процесса, наблюдаемые в опытах по ($\Delta P - \tau$), полностью сохраняются и в случае ($\Delta T - \tau$): т.е. интенсивности и число ХП вспышек в ряду (а, б и в) уменьшаются, а времена задержки ХП вспышек, наоборот, увеличиваются.

Для наглядного сравнения основные параметры низкотемпературного горения вышеуказанных соединений приведены в таблице.

Удобной мерой сравнения характеристик процессов горения для смесей является их выражение через мольные доли одного из компонентов, в данном случае – бутана:

$$X_{C_4H_{10}} = P_{C_4H_{10}} / (P_{C_4H_{10}} + P_{C_3H_8}),$$

где $X_{C_4H_{10}}$ – мольная доля бутана, $P_{C_4H_{10}}$ – парциальное давление бутана, $P_{C_3H_8}$ – парциальное давление пропана.

Таблица

Характеристики низкотемпературного (ХП) горения нормального бутана, сжиженного газа и пропана

Характеристики реакции	$\Delta P_{\text{макс.}},$ Торр	$\Delta T_{\text{макс.}},$ К	Время задерж., мин	$W_{\text{макс.}},$ Торр/мин	Расход RH, %
Реагирующая смесь					
$C_4H_{10} + 2O_2$	45	31	3.1	2.5	51
Сжиж.газ. + $2O_2$	39	28	4.1	2.3	48
$C_3H_8 + 2O_2$	36	25	6.3	2.1	46

Расчеты, сделанные на основе данных сводной таблицы, показывают, что характеристики горения данного состава смеси находятся в пределах аддитивного значения, т.е. углеводороды проимитируют окисление друг друга, как это показано в [12, 13]. Однако для времени задержки (V_3) оно выражается более сильно, т.е. значение (V_3) намного меньше, а $1/(V_3)$ намного больше её аддитивного значения, т.е. углеводороды на начальных стадиях окисления более сильно проимитируют окисление друг друга. Наблюдаемое явление, по всей вероятности, связано с тем фактом, что зарождение цепей при низкотемпературном окислении углеводородов происходит гетерогенно. В этом случае основная роль принадлежит процессам адсорбции и взаимовлияния углеводородов на поверхности реактора. В работе [14] установлено, что, действительно, выход реакционных цепей с поверхности в объём при одинаковых условиях примерно вдвое больше у бутана, чем у пропана.

Таким образом, полученные результаты могут служить основой для использования более активных углеводородов в качестве «допинговых» добавок для интенсификации процессов низкотемпературного окисления сжиженного газа.

ՊՐՈՊԱՆԻ ԵՎ ՆՈՐՄԱԼԻ ԲՈՒՏԱՆԻ ԵՎ ՀԵՂՈՒԿ ԳԱԶԻ ԱՅՐՄԱՆ ՀԱՄԵՄԱՏԱԿԱՆ ԲՆՈՒԹԱԳՐԵՐԻ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄԱՌԸ ԲՈՅԵՐԻ ՏԻՐՈՒՅԹՈՒՄ

Պ. Ս. ՂՈՒԿԱՍՅԱՆ և Ս. Վ. ԾԱՌՈՒԿՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է պրոպանի, ն-բուտանի և հեղուկ գազի ցածր ջերմաստիճանային օքսիդացման ռեակցիան ապակե ռեակտորում, սառը բոցերի տիրույթում 610 K ջերմաստիճանում և 375 Torr, պայմաններում: Ցույց է տրվել, որ ռեակցիայի միևնույն պայմաններում ն-բուտան, հեղուկ գազ, պրոպան չարքում օքսիդացման ռեակցիայի արագությունը, բոցերի ինտենսիվությունը և փոխարկման խորությունը փոքրանում է, իսկ ռեակցիայի հապաղման ժամանակը, ընդհակառակը, խիստ կերպով աճում է: Այսպիսով, բուտանի ոչ մեծ քանակներով ներկայությունը հեղուկ գազում ազդում է ոչ միայն ռեակցիոն չլիթաների շարունակման և ճյուղավորման վրա, այլ նաև շատ ավելի խիստ կերպով ազդում է չլիթաների ծնման էլեմենտար ակտի վրա:

COMPARATIVE CHARACTERISTICS OF LOW-TEMPERATURE COMBUSTION OF PROPANE, NORMAL BUTANE AND LIQUEFIED GAS IN THE FIELD OF COOL FLAMES

P. S. GHUKASYAN and S. V. TSARUKYAN

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

Propane and butane are very similar in their basic physical and chemical properties, and are the main components of liquefied gas. In recent years, liquefied gas has been widely used as an alternative fuel for automobiles. A very promising area is the

processing of natural and liquefied gas in order to create a new type of the process. The reactions of oxidation of normal butane, liquefied gas and propane in the region of cool flames (CF) in a glass cylindrical reactor at a total pressure of 375 Torr and at a temperature of 610 K, were studied. These C₃ and C₄ hydrocarbons are not very reactive because of the short size of the alkyl chain, which limits the low temperature branching paths. Therefore, conditions that are required to observe some reactivity for propane and butane are close to the domain of explosion. It was found that under the same conditions, the rate of oxidation of normal butane and liquefied gas was much greater, and the flash delay time was much less compared with the speed and time of the flash retardation in the oxidation of propane.

Comparative characteristics of oxidation of these hydrocarbons are given in the Table.

Table

Characteristics Reactions	$\Delta P_{\text{max.}}$ Torr.	$\Delta T_{\text{max.}}$ K.	Delay time,min.	$W_{\text{max.}}$ Torr/min.	Consump. RH, %
$\text{PC}_{4\text{H}_{10}} + 2\text{O}_2.$	45	31	3.1	2.5	51
liq.gas. + $2\text{O}_2.$	39	28	4.1	2.3	48
$\text{PC}_{3\text{H}_8} + 2\text{O}_2.$	36	25	6.3	2.1	46

Data summarized in the Table, indicate a relative inertness of propane during oxidation compared with normal butane and liquefied gas. The observed difference in the reactivity of the above compounds, in all probability, is related to the rates of the initiation, nucleation and branching of the reaction chains.

Thus, the results obtained can serve as a basis for the use of active hydrocarbons as «doping» additives to intensify the processes of low-temperature oxidation of the simplest, more passive, hydrocarbons, in particular propane and normal butane.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Чепайкин Е.К., Безрученко А.П., Менчикова Г.Н. // Нефтехимия, 2010, т. 50, №5, с. 346.
- [2] Gukasyan P.S., Mantashyan A.A. // Chem. Phys. Reports, 1997, v. 16, №3, p. 483.
- [3] Gallagher S.M., Curran H.G., Metcalfe W.K. // Combustion & Flame, 2008, v.153, №1/2, p. 316.
- [4] Owen K., Golley T. // Automotive Fuels Reference Book. Warendale. PA 1995, 530 p.
- [5] Buda F., Heyberger B., Fournet R., Glfude P.A. // Energy & Fuels, 2006, v.20, №2, p. 1450.
- [6] Cord M., Husson B., Huerta J.C. L. // J. Phys. Chem.A, 2012, v. 116(50) p.12214.
- [7] Orme J.P., Curran H.J., Simmie J.M., //J.Phys. Chem. A, 2006, v. 110, p.114.
- [8] Dzanga K., Banyona C., Cuarana H. J. //Combustion & Flame, 2015, v. 162, №6, p. 4194.
- [9] Yang F., Den F., Chjan P.A. //Energy & Fuels, 2016, v.20, №6, p. 5130.
- [10] Yang F., Den F., Chjan P.A. //Energy & Fuels, 2016. v.30, №1, p.706.
- [11] Гукасян П.С. // Хим. ж. Армении, 2018, т. 71, №3, с 315.
- [12] Гукасян П.С. Царукян С.В. // Хим. ж. Армении, 2017, т. 70, №3, с 337.
- [13] Yahyaoui M., Djbaili N.Ch., Pailard C.E. // Int. J. of Chemical Kinetics, 2007, v.39, №9, p. 706.
- [14] Гукасян П. С., Оганесян С.К. // Хим. ж. Армении, 1998, т. 51, №2-3, с. 183.