

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես 58, №1-2, 2005 Химический журнал Армении

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124.7:518.5

**ОСОБЕННОСТИ ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТАН-КИСЛОРОДНЫХ СМЕСЕЙ В
РЕЖИМЕ САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ
В ПРИСУТСТВИИ ДОБАВОК ПРОПАНА**

А. А. МАНТАШЯН и Э. Р. МАРКАРЯН

Институт химической физики им. А. Б. Налбандяна
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 28 XII 2004

Изучено влияние добавок пропана на самовоспламенение метан-кислородных смесей. Эксперименты осуществлены в статических условиях при давлениях ниже атмосферного в интервале температур 450-540°C. Установлено, что добавки пропана снижают пределы самовоспламенения и способствуют направленному развитию процесса с образованием водорода и монооксида углерода, исключая образование сажи. Определены параметры, при которых наблюдаются максимальные выход и селективность процесса по этим продуктам. Показано, что саморазогревы в процессе превращения небольшие ($\Delta T = 20-25^\circ\text{C}$) и что самовоспламенение имеет цепную природу. На основе полученных экспериментальных результатов сделан вывод, что добавки пропана и продукты его окисления способствуют интенсификации процессов разветвления, участвуя также в элементарных актах продолжения цепей.

Рис. 3, табл. 7, библиограф. ссылок 5.

Как было показано в работе [1], добавки пропана стимулируют самовоспламенение метан-кислородных смесей и способствуют протеканию процесса с образованием водорода и монооксида углерода. Важно отметить, что наблюдаемое в [1] явление интенсификации каналов превращения метана является результатом воздействия на процесс не специальными катализаторами, а небольшими добавками пропана – такого же доступного природного углеводородного газа, что и метан. В связи с этим возникла необходимость более подробного исследования кинетических особенностей процесса в данном режиме,

т.к. превращение метана в полезные продукты, такие, как водород или смесь водорода с монооксидом углерода – "синтез-газ" представляет большой практический интерес [2, 3]. Следует отметить, что превращение метана в "синтез-газ" во взрывном – адиабатическом режиме обычно осуществляется при повышенных давлениях и в условиях, когда температура в реакторе-бомбе в результате саморазогрева превышает 1000°С [4]. При этом наблюдается также образование сажи, т.е. часть метана превращается в углерод. В отличие от этого самовоспламенение метан-кислородных смесей с добавками пропана наблюдается при достаточно низких давлениях (ниже атмосферного) [1]. Отмеченные обстоятельства выдвигают необходимость детального исследования механизма воздействия пропана на самовоспламенение и селективность превращения метан-кислородных смесей.

Методика эксперимента

Эксперимент проводился на вакуумной установке. Реактором служил термостатируемый кварцевый цилиндрический сосуд ($l=20$ см, $V=680$ см³) с электрообогревом. Реагирующие метан-кислород-пропановые смеси предварительно набирались в специальные стеклянные баллоны. Непосредственно перед экспериментом смесь в необходимом количестве перепускалась в гребенку, откуда затем подавалась в реактор. Эксперименты проводились в диапазоне температур 450-540°С. Давление в реакторе не превышало 350 *Torr* и измерялось ртутным манометром.

Хроматографический анализ CH_4 , H_2 , CO проводился на колонке, наполненной молекулярными ситами 5А при 80°С. В качестве газа-носителя использовался аргон ($Q=30$ мл/мин). Анализ C_2H_4 , CO_2 , C_3H_6 , C_3H_8 проводился хроматографически на колонке с полисорбон-І в качестве адсорбента при 80°С. Газ-носитель – гелий ($Q = 30$ мл/мин). В обоих случаях в качестве детектора использовался катарометр.

CH_3OH и CH_3CHO анализировались хроматографически на колонке, наполненной полисорбон -І при 80°С с помощью детектора ионизационного пламени. Газ-носитель – гелий ($Q=60$ мл/мин).

CH_2O анализировался фотоколориметрически с использованием хроматоповой кислоты.

Результаты и их обсуждение

Иницирующее влияние добавок пропана на процесс окисления метана отчетливо видно из данных по зависимости давления самовоспламенения различных метан-кислород-пропановых смесей, полученных при различных температурах в диапазоне 450 – 540°С. Данные,

полученные для метан-кислородных смесей с различными содержаниями пропана, представлены в табл. 1. Следует отметить, что при 450°C предельное давление самовоспламенения метан-кислородных смесей высокое даже в присутствии добавок пропана, поэтому осуществлять процесс в кварцевом реакторе было невозможно, т.к. в результате самовоспламенения давление в реакторе могло превысить атмосферное и повести за собой разрушение реактора и установки в целом. Предельное давление самовоспламенения метан-кислородной смеси без добавок пропана высокое уже при 500°C. Как видно, с увеличением содержания добавок пропана предельное давление существенно снижается. Эта зависимость подчиняется эмпирическому уравнению следующего вида:

$$P_{np}\left(\frac{C_3H_8}{CH_4}\right) \approx ae^{b\frac{C_3H_8}{CH_4}} + ce^{d\frac{C_3H_8}{CH_4}} \quad (1)$$

В частности, для смесей $CH_4:O_2 = 1:1,5$ с различными добавками пропана коэффициенты a , b , c и d имеют значения, приведенные в табл. 2.

Таблица 1

Зависимость предельного давления (T_{opp}) от состава метан-кислород-пропановых смесей при различных температурах

T, °C	450	475	500	520	540
$CH_4:O_2:C_3H_8 = 1:1,5:0$	—	—	304	260	236
$CH_4:O_2:C_3H_8 = 1:1,5:0,1$	—	196	180	159	150
$CH_4:O_2:C_3H_8 = 1:1,5:0,15$	—	175	155	137	127
$CH_4:O_2:C_3H_8 = 1:1,5:0,2$	207	166	141	124	113

Таблица 2

Зависимость коэффициентов a , b , c , d от температуры для смеси $CH_4:O_2 = 1:1,5$

T, °C	a , T_{opp}	b	c , T_{opp}	d
500	94,10	0,791	198,61	-9,324
520	91,68	0,403	162,06	-9,362
540	102,64	0,535	140,44	-9,798

Как видно из данных табл. 1, с повышением температуры предельные давления самовоспламенения для всех изученных смесей, включая смесь без добавок пропана, снижаются. Во всех случаях в результате самовоспламенения существенные саморазогревы не фиксируются.

Экспериментальные данные показывают, что предельное давление самовоспламенения зависит также от содержания кислорода. На рис. 1

приведена эта зависимость от соотношения O_2/CH_4 при постоянном соотношении $CH_4:C_3H_8 = 1:0,2$ в реагирующей смеси при $T = 500^\circ C$. Как видно, в исследованной области соотношения O_2/CH_4 эта зависимость практически линейная.

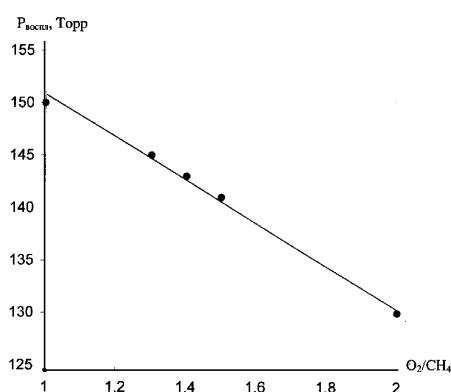


Рис. 1. Зависимость предельного давления воспламенения метан-кислород-пропановой смеси от соотношения O_2/CH_4 при $500^\circ C$ для соотношения $CH_4:C_3H_8 = 1:0,2$.

Таблица 3

Зависимость селективности выхода водорода и монооксида углерода от состава метан-кислород-пропановой смеси при различных температурах

$T, ^\circ C$		475	500	520	540	Se_{cp}
$CH_4:O_2:C_3H_8 = 1:1,5:0$	$Se_{H_2}, \%$	—	51,0	48,4	51,7	50,36
	$Se_{CO}, \%$	—	74,4	77,2	79,4	77
$CH_4:O_2:C_3H_8 = 1:1,5:0,1$	$Se_{H_2}, \%$	72	69,6	72,8	71,3	71,5
	$Se_{CO}, \%$	64	68,8	64,1	61,4	64,41
$CH_4:O_2:C_3H_8 = 1:1,5:0,15$	$Se_{H_2}, \%$	75,9	75,6	76,2	75,5	75,8
	$Se_{CO}, \%$	69,3	66,9	68,5	68,7	68,4
$CH_4:O_2:C_3H_8 = 1:1,5:0,2$	$Se_{H_2}, \%$	79,2	78,1	79,0	81,3	79,9
	$Se_{CO}, \%$	77,8	80,9	76,5	78,9	79

Анализ газовой смеси при самовоспламенении метан-кислородных смесей с добавками и без добавок пропана показывает, что основными продуктами превращения являются водород, монооксид и диоксид углерода, вода, этилен и сажа. Следует отметить, что только в определенных случаях в зависимости от параметров процесса (состав, давление) в продуктах обнаруживается этилен, сажа и непрореагировавший метан. Селективность выхода тех или иных продуктов сильно

зависит в основном от состава исходной смеси. В табл. 3 приведены селективности основных продуктов для изученных смесей – водорода и монооксида углерода (“синтез-газ”), рассчитанных на соответственно общий израсходованный водород и углерод, содержащихся в исходной углеводородной смеси. Для изученных метан-кислород-пропановых смесей другими продуктами самовоспламенения, кроме H_2 и CO , являются CO_2 и H_2O . В случае метан-кислородной смеси без добавок пропана обнаруживается этилен (~9% по израсходованному углероду). Во всех вышеприведенных случаях исходные реагенты (метан и пропан) расходуются полностью. Как можно видеть из табл. 3, с добавлением пропана селективность выхода водорода существенно возрастает, а селективность CO незначительно падает и затем увеличивается в случае наиболее богатой пропаном смеси. Следует отметить, что селективность выхода как водорода, так и монооксида углерода практически не зависит от температуры. Важным фактом является также то, что в случае самовоспламенения метан-кислородных смесей без добавок пропана селективность выхода H_2 существенно ниже селективности CO . С добавками пропана это отличие уменьшается. Равные селективности по выходу H_2 и CO фиксируются в наиболее богатой пропаном смеси. В этом случае достигаются также наивысшие значения селективности H_2 и CO (79-80%). Для выяснения вопроса, увеличивается ли выход водорода и монооксида углерода, образующихся непосредственно из метана с добавлением пропана, в табл. 4 приведены значения селективности, рассчитанные исходя из предположения, что пропан расходуется в эти продукты со 100% выходом (крайний случай), а общий рост селективности обеспечивается за счет превращения метана. Как видно из табл. 4, добавки пропана резко увеличивают селективное превращение метана в водород. Интересным фактом при этом является то, что в режиме медленного окисления метан-пропановых смесей (ниже предела самовоспламенения) количество и селективность образующегося водорода намного меньше. Как показывают результаты специально поставленных опытов, при превращении смеси $CH_4:O_2:C_3H_8 = 1:1,5:0,15$ в режиме медленного окисления при $475^\circ C$ и $P = 173 \text{ Torr}$ ($P_{\text{воспл}} = 175 \text{ Torr}$) селективность выхода водорода (Se_{H_2}) составляет 7% ($P_{H_2} = 5,33 \text{ Torr}$), тогда как при $P = 175 \text{ Torr}$ в режиме самовоспламенения Se_{H_2} достигает 78,2% ($P_{H_2} = 132,1 \text{ Torr}$). Для CO эта разница не столь выраженная. В тех же условиях в режиме медленной реакции при $P = 173 \text{ Torr}$ селективность CO (Se_{CO}) – 46,9% ($P_{CO} = 22,47 \text{ Torr}$), а при $P_{\text{воспл}} = 175 \text{ Torr}$ Se_{CO} достигает 70,8% ($P_{CO} = 67,8 \text{ Torr}$). Таким образом, пропан, помимо инициирующего воздействия на

процесс самовоспламенения, изменяя предельное давление, влияет и на его направленность.

Таблица 4

Зависимость средней (по всем температурам) селективности выхода водорода и монооксида углерода, полученного непосредственно из метана (исходя из предположения, что из пропана эти продукты получают со 100% селективностью) от состава реагирующей смеси

	$Se_{H_2}^{cp}, \%$	$Se_{CO}^{cp}, \%$
$CH_4:O_2:C_3H_8 = 1:1,5:0$	50,36	77,00
$CH_4:O_2:C_3H_8 = 1:1,5:0,1$	65,71	53,95
$CH_4:O_2:C_3H_8 = 1:1,5:0,15$	68,53	54,10
$CH_4:O_2:C_3H_8 = 1:1,5:0,2$	71,61	66,06

На направленность и селективность процесса влияет не только содержание пропана в реагирующей смеси ($CH_4:C_3H_8$), но и кислорода. Увеличение соотношения O_2/CH_4 при постоянном соотношении CH_4/C_3H_8 отрицательно сказывается на селективности выхода как водорода, так и монооксида углерода (табл. 5). Так, для смеси $CH_4:O_2:C_3H_8 = 1:2:0,2$ при $500^\circ C$ и $P_{воспл} = 130 \text{ Торр}$ селективность водорода составляет 57,7, а монооксида углерода – ~55,2%. Для смеси $CH_4:O_2:C_3H_8 = 1:1:0,2$ при той же температуре $500^\circ C$ ($P_{воспл} = 150 \text{ Торр}$), несмотря на уменьшение содержания кислорода вдвое, наблюдаются такие же невысокие значения селективности водорода и CO – 54,2 и 56,4%, соответственно, но при этом в продуктах реакции появляются сажа, этилен, этан, пропилен, а метан и пропан расходуются не полностью. Аналогичные результаты получаются для других смесей, обедненных кислородом. Например, в смеси $CH_4:O_2:C_3H_8 = 1:1,3:0,3$. Наиболее благоприятной смесью из изученных является $CH_4:O_2:C_3H_8 = 1:1,5:0,2$. Однако, если процесс осуществлять при давлениях выше предельного давления самовоспламенения, например, для той же смеси $CH_4:O_2:C_3H_8 = 1:1,3:0,3$, то наблюдается следующее. С повышением давления увеличивается степень конверсии метана, селективности водорода (до ~85%) и монооксида углерода (до ~ 70%), уменьшается выход таких побочных продуктов, как этилен и сажа (табл.6). Однако при этом конверсия метана не полная и достигает лишь некоторого предела (~88%). Аналогичные данные были получены для всех изучаемых смесей. Однако в случае смесей, более богатых кислородом (по сравнению с углеводородом), такое изменение показателей с ростом давления несущественно и лежит в пределах ошибки эксперимента.

Таблица 5

Зависимость $P_{\text{воспл}}$ и селективности выхода H_2 и CO от соотношения O_2/CH_4 при постоянном соотношении $CH_4:C_3H_8 = 1:0,2$ и $T = 500^\circ C$

	$P_{\text{воспл}}, \text{ Torr}$	$Se_{H_2}, \%$	$Se_{CO}, \%$
$CH_4:O_2:C_3H_8 = 1:2:0,2$	130	57,7	55,2
$CH_4:O_2:C_3H_8 = 1:1,5:0,2$	141	74,7	76,2
$CH_4:O_2:C_3H_8 = 1:1:0,2$	150	54,2	56,4
$CH_4:O_2:C_3H_8 = 1:1,3:0,3$	121	55,3	46,9

Таблица 6

Зависимость концентрации продуктов и исходных реагентов, а также феноменологических показателей окисления смеси $CH_4:O_2:C_3H_8 = 1:1,3:0,3$ от давления в области самовоспламенения при $500^\circ C$

$P, \text{ Torr}$	121	125	131	147	165	178	181	204
$H_2, \text{ Torr}$	59,87	86,35	105,35	129,50	154,50	166,99	164,72	190,85
$CO, \text{ Torr}$	31,91	38,86	44,18	63,77	76,69	83,55	87,18	95,25
$CO_2, \text{ Torr}$	9,91	10,24	9,51	9,45	9,25	9,91	10,30	9,64
$C_2H_4, \text{ Torr}$	10,69	13,26	11,07	8,47	6,03	7,06	5,74	6,31
$Se_{H_2}, \%$	55,34	72,15	75,38	83,86	86,63	86,17	82,03	84,20
$Se_{CO}, \%$	46,89	52,32	52,32	68,76	72,00	71,97	72,58	70,29
Конверсия метана, %	56,23	64,47	80,87	81,66	85,01	85,48	87,59	87,88

Таким образом, полученные экспериментальные данные наглядно показывают зависимость интенсивности, глубины и направленности процесса от содержания кислорода в реагирующей смеси. В связи с этим были проведены опыты в режиме самовоспламенения и при давлениях выше предельных. Анализ совокупности экспериментальных данных при давлениях на пределе самовоспламенения и при давлениях выше предельных при $500^\circ C$ позволил получить зависимость селективности по выходу водорода от соотношения кислорода и водорода в исходной реагирующей смеси. На рис. 2 эти зависимости приводятся в координатах Se_{H_2} от соотношения O/H_2 . Как видно, зависимость селективности на пределе воспламенения проходит через максимум, тогда как зависимость максимальной селективности при повышенных давлениях растет с уменьшением O/H_2 , стремясь к некоторому пределу.

С целью установления роли добавленного пропана на возникновение и развитие процесса самовоспламенения были получены температурные зависимости пределов самовоспламенения для смесей различного состава. На рис. 3 приводится логарифмическая анаморфоза данных по температурной зависимости предельных давлений самовоспла-

менения для различных смесей в координатах $\ln(P_{\text{воспл}})$ от $1/T$. Учитывая, что предельное давление самовоспламенения обратно пропорционально скорости процесса, зависимость $P_{\text{воспл}}$ (*Torr*) от температуры (*K*) представлена в виде положительной экспоненты:

$$P_{\text{воспл}} = Ae^{\frac{E}{RT}}, (2)$$

Где E – эффективная энергия активации процесса, *кал/моль*; R – универсальная газовая постоянная; T – температура процесса, *K*; A – предэкспоненциальный множитель, включающий параметры процесса, не зависящие от температуры, *Torr*.

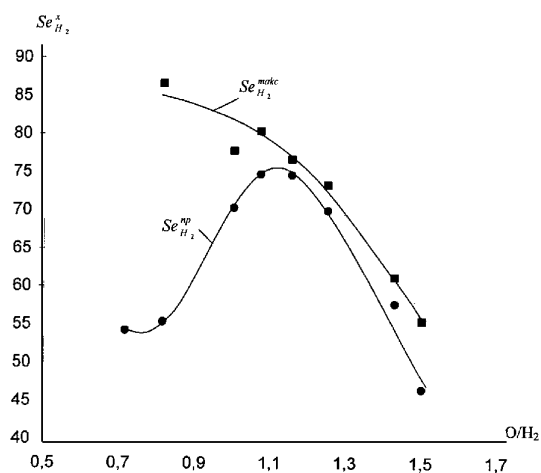


Рис. 2. Зависимость селективности выхода водорода от соотношения кислород/водород в исходной реагирующей смеси (O/H_2) при 500°C: $Se_{H_2}^{np}$ – селективность выхода водорода при предельных давлениях воспламенения; $Se_{H_2}^{makc}$ – селективность выхода водорода при повышенных давлениях, выше которых селективность не меняется.

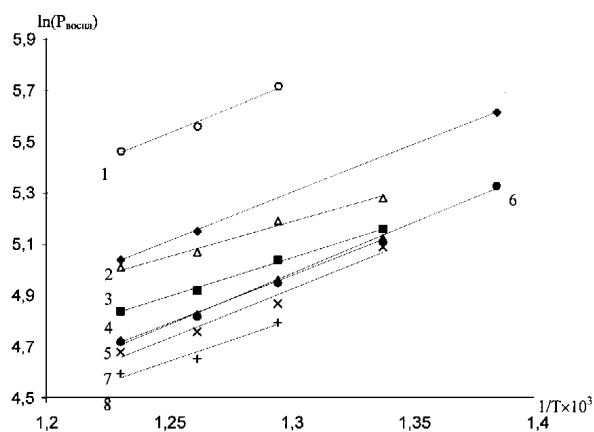


Рис. 3. Зависимость предельного давления воспламенения от температуры в координатах $\ln(P_{\text{воспл}}) - 1/T$ для смесей $CH_4:O_2:C_3H_8$: 1 – 1:1,5:0; 2 – 1:1,3:0,1; 3 – 1:1,5:0,1; 4 – 1:1,5:0,15; 5 – 1:1,4:0,2; 6 – 1:1,5:0,2; 7 – 1:2:0,2; 1:1,3:0,3.

Как видно, независимо от состава смесей все прямые имеют приблизительно один и тот же наклон (в пределах ошибок экспериментальных измерений). Это означает, что в приведенном уравнении (2) эффективная энергия активации процесса существенно не меняется с изменением состава смеси, в частности, с добавлением пропана, а в основном меняется предэкспоненциальный множитель. Полученные на основе данных рис. 3 значения величин E и A , рассчитанные также методом наименьших квадратов, для метан-кислородной смеси с добавками и без добавок пропана находятся в пределах $E = 6-8$ ккал/моль, $A = 1-3$ Торр.

Зависимость предельного давления от температуры хорошо описывается также уравнением вида:

$$P_{пр}(T) \approx AT^B e^{CT} \quad (3)$$

Для метан-пропановых смесей (табл. 1) коэффициенты A, B, C даны в табл. 7.

Таблица 7

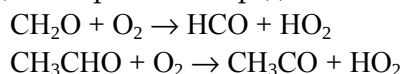
Зависимость коэффициентов A, B, C от состава метан-кислород-пропановой смеси

$\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{C}_3\text{H}_8$	$A, \text{Торр}$	B	C
1:1,5:0,1	$2,393 \times 10^{29}$	-10,46	0,00917
1:1,5:0,15	$1,570 \times 10^{43}$	-16,00	0,01549
1:1,5:0,2	$1,636 \times 10^{49}$	-18,33	0,01750

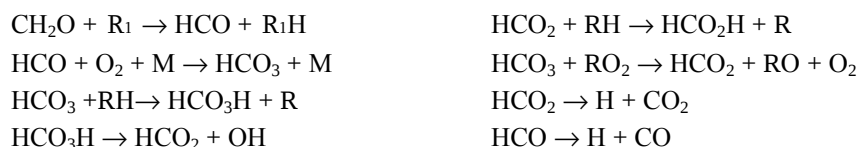
Факт слабой зависимости величины E от состава реагирующей смеси можно объяснить тем, что в случае окисления метана как с добавками, так и без добавок пропана сам процесс самовоспламенения обусловлен протеканием практически одних и тех же по сути процессов разветвления. Однако несмотря на то, что температурные зависимости предельных давлений воспламенения как метана, так и метан-кислород-пропановых смесей (рис.3) характеризуются практически одинаковыми эффективными энергиями активации (в пределах 6-8 ккал/моль), тем не менее наблюдается резкое падение $P_{воспл}$ с добавлением пропана (табл. 1). Наряду с этим измеренные разогревы газовой смеси при протекании процесса до момента самовоспламенения не превышали 10°C (в режиме самовоспламенения – 20-25°C), поэтому, очевидно, не могут оказывать существенное и решающее влияние на его динамику. Отсюда совокупность экспериментальных данных и полученных на их основе зависимостей свидетельствует о цепном характере самовоспламенения. Роль добавок пропана в понижении предельного давления воспламенения можно свести к тому, что пропан

при прочих равных условиях, сокращая период индукции и обеспечивая самовоспламенение при более низких давлениях, за счет генерации более активных промежуточных соединений, чем сам метан, быстрее приводит систему в критическое состояние. В присутствии добавок пропана, который, окисляясь, генерирует более активный ацетальдегид (разветвляющий агент), усиливается разветвление цепей, что интенсифицирует протекание процесса, тем самым в итоге влияя также на конкуренцию отдельных элементарных актов в развивающемся цепном процессе. Действительно, ацетальдегид является более активным соединением, приводящим к размножению активных центров – свободных радикалов, чем формальдегид, который образуется при окислении метана.

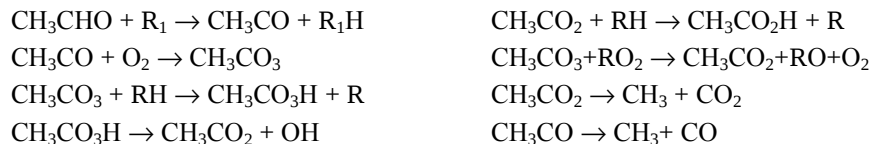
В классической Семеновской интерпретации вырожденного разветвления промежуточно возникающие соединения, в частности альдегиды, взаимодействуя с кислородом, приводят к образованию радикалов по реакциям:



При взаимодействии с радикалами эти альдегиды также могут приводить к разветвлению:



Аналогично ацетальдегид будет реагировать с радикалами, обеспечивая разветвления:



Однако ацетильные, ацетилперекисные радикалы, а также радикалы CH_3CO_2 , как и сам ацетальдегид, более активны в своих реакциях, чем формальдегид и соответствующие радикалы, возникающие при его превращении. В результате разветвляющее и, следовательно, ускоряющее процесс воздействие ацетальдегида более эффективно. Как видно из приведенных реакций, в действительности сам процесс разветвления является более сложным. Однако при этом, очевидно, нет противоречия с определением Н. Н. Семенова, что вырожденное разветвление является следствием реакций более активных, чем исходные реагенты, промежуточных стабильных продуктов окисления с образованием радикалов.

Таким образом, образование ацетальдегида при окислении пропана, добавленного к метан-кислородной смеси, должно оказывать дополнительное, весьма существенное ускоряющее воздействие на общий окислительный процесс, снижая пределы самовоспламенения и способствуя наиболее полному превращению исходных реагентов и промежуточных продуктов в развившемся процессе. В результате в присутствии добавок пропана цепное самовоспламенение будет более эффективным, что и наблюдается в эксперименте. Процесс в этом случае должен протекать под воздействием более сильных нелинейных эффектов. Синергический эффект медленного окисления метана с добавками пропана был обнаружен в работе [5] по изучению кинетических особенностей этой системы в режиме медленного окисления. Если следовать кинетическому уравнению Н. Н. Семенова для изменения концентрации активных центров в разветвленных цепных реакциях

$$\frac{dn}{dt} = n_0 + fn - gn, \quad (a)$$

где n_0 – скорость зарождения первичных активных центров; n – концентрация активных центров в цепном процессе; f – кинетический коэффициент, определяющий скорость разветвления цепей; g – кинетический коэффициент, определяющий скорость обрыва цепей, и по аналогии записать его для вырожденно-разветвленных реакций

$$\frac{dn}{dt} = n_0 + hX - gn, \quad (b)$$

где X – концентрация промежуточного продукта реакции, ответственного за вырожденное разветвление; h – кинетический коэффициент, определяющий скорость вырожденного разветвления, то для нашего случая это же уравнение можно переписать в виде:

$$\frac{dn}{dt} = n_0 + h_1X_1 + h_2X_2 - gn, \quad (c)$$

где X_1 и X_2 – соответственно концентрации промежуточных продуктов, приводящих к разветвлению, возникающих при окислении метана с пропаном (формальдегид и ацетальдегид); h_1 и h_2 – соответственно кинетические коэффициенты, определяющие разветвления с участием формальдегида и ацетальдегида.

Очевидно, уравнение (с) будет включать более сильный эффект разветвлений (сумма $h_1X_1 + h_2X_2$), чем уравнение (b). Не исключено, что в режиме более быстрого развития вырожденно-разветвленного взрыва с нарастанием концентрации атомов водорода определенный удельный вес могут приобретать разветвления с участием этих атомов:

я



Таким образом, добавки пропана к метан-кислородным смесям снижают пределы воспламенения и интенсифицируют протекание процесса в режиме самовоспламенения, повышая его направленность в сторону образования H_2 и CO .

В данном режиме, при пониженных давлениях и отсутствии существенных саморазогревов, превращение метан-кислородных смесей протекает без образования сажи. Она появляется в следах лишь в смесях, богатых углеводородом по сравнению с кислородом. В результате процесс протекает с повышенной селективностью по целевым продуктам, исключая образование нежелательного продукта – сажи. Селективность по целевым продуктам в определенных условиях достигает величин: по водороду – 85%, по монооксиду углерода – 80%. Необходимо отметить, что соотношение H_2/CO , являющееся важным показателем с точки зрения получения “синтез-газа” для всех вышеприведенных метан-кислород-пропановых смесей колеблется от 1,8 до 2. В случае окисления метана без добавок пропана этот показатель равен ~1,3. Изменение параметров процесса (состав реагирующей смеси) позволяет изменять соотношение выходов H_2 и CO . Полнота превращения реагирующей смеси и селективность по целевым продуктам практически не зависят от температуры и предельного давления самовоспламенения, что позволяет реализовать процесс при пониженных стартовых температурах. Добавки пропана снижают предельное давление самовоспламенения и способствуют полноте и направленности превращения во взрывном режиме в результате активизации процессов разветвления цепей, участвуя в элементарных актах продолжения цепей.

ԻՆՔՆԱՐՈՑԱՎԱԾՄԱՆ ՌԵԺԻՄՈՒՄ ՊՐՈՊԱՆԻ ՀԱՎԵԼՈՒՄՆԵՐԻ ԱՌԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ ՄԵԹԱՆ-ԹԹՎԱԾՆԱՅԻՆ ԽԱՌՆՈՒՐՆԵՐԻ ՓՈԽԱՐԿՄԱՆ ՑՈՒՐԱՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ա. Հ. ՄԱՆՔԱՇՅԱՆ և Է. Ռ. ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է պրոպանի հավելումների ազդեցությունը մեթան-թթվածնային խառնուրդների ինքնաբոցավառման վրա: Փորձերը իրականացվել են ստատիկ պայմաններում, մթնոլորտից ցածր ճնշումների դեպքում, 450-540°C ջերմաստիճանային տիրույթում: Հաստատված է, որ պրոպանի հավելումները իջեցնում են ինքնաբոցավառման սահմանները և նպաստում են ջրածնի և ածխածնի մոնօքսիդի առաջացման պրոցեսի ուղղորդված զարգացմանը՝ բացառելով մրի առաջացումը: Որոշված են այնպիսի պարամետրեր, որոնց դեպքում դիտվում են ըստ այս արգասիքների պրոցեսի առավելագույն ելքը և սելեկտիվությունը: Ցույց է տրված, որ փոխարկման պրոցեսում ինքնատաքացումները մեծ չեն ($\Delta T = 20 - 25^\circ C$) և որ ինքնաբոցավառումը ունի զուտ շղթայական բնույթ: Ստացված փորձնական արդյունքների հիման վրա արված է եզրակացություն, որ պրոպանի հավելումները և նրա օքսիդացման արգասիքները նպաստում են ճյուղավորման պրոցեսի ինտենսիվացմանը՝ նույնպես մասնակցելով շղթաների շարունակման տարրական ակտերում:

THE PECULIARITIES OF METHANE-OXYGEN MIXTURES TRANSFORMATION WITH PROPANE ADDITIVES IN THE SELF-IGNITION MODE

A. A. MANTASHYAN and E. R. MARKARYAN

The influence of propane additives on methane-oxygen mixtures self-ignition was studied. Experiments were carried out in static conditions under atmosphere-low pressures at 450-540°C temperatures. It was established that propane additives decrease self-ignition limits of methane-oxygen mixture. For example for mixture $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1:1.5$ it is 304 Torr at $T = 500^\circ\text{C}$, while in the presence of propane additives ($\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{C}_3\text{H}_8 = 1:1.5:0.2$) the self-ignition limit decreases up to 143 Torr. Propane additives also facilitate to the process more directional development with formation of hydrogen and carbon monoxide ("syngas"), excluding soot formation. The dependence of H_2 and CO selectivity on mixture composition, temperature and pressure was studied. In certain conditions not complete methane consumption, soot and ethylene formation were observed. It was determined parameters, which the maximal yield and selectivity (80-85%) of H_2 and CO in the process are observed at. It was shown that self-heating in the reaction mixture transformation process is low and not high than $\Delta T = 20-25^\circ\text{C}$. Hence, it was consumed that self-ignition obviously has chain nature. On the basis of obtained experimental results was concluded that propane additives and products of its oxidation facilitate to the chain-branching processes intensification, participating at the same time in chain-propagation elementary acts as well.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Манташян А.А., Маркарян Э.Р. // Хим. ж. Армении, 2003, т.56, № 4, с.112.
- [2] Tsang S.C., Claridge J.B., Green M.L.H. // Cat. Today, 1995, v.23, p.3.
- [3] Freni S., Calogero G., Cavallaro S. // Journal of Power Sources, 2000, v.87, p.28.
- [4] Troskin K.Ya., Vlasov P.A., Bilera I.V., Kolbanovskii Yu.A. Progress in Combustion and Detonation, 2004, p.253.
- [5] Манташян А.А., Маркарян Э.Р. // Хим. ж. Армении, 2004, т.57, №4, с. 7.