

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПЛАМЕНИ БОГАТОЙ, ПРЕДВАРИТЕЛЬНО ПЕРЕМЕШАННОЙ СМЕСИ 1,3-БУТАДИЕН/ $\text{C}_4\text{H}_6/\text{O}_2/\text{Ar}$

Х. А. Гениш, П. А. Глод, Р. Фурне, Ф. Баттэн-Леклерк

Национальный политехнический институт Лотарингии, Отделение химической физики реакций, 54001 Нанси, Франция, glaudef@ensic.inpl-nancy.fr

Исследована структура ламинарного пламени богатой, предварительно перемешанной смеси 1,3-бутадиен/ $\text{C}_4\text{H}_6/\text{O}_2/\text{Ar}$  в пропорции 0.033/0.2073/0.3315/0.4280, коэффициент избытка топлива 1.80. Пламя было стабилизировано на плоской горелке при давлении 6.7 кПа. Профили концентраций стабильных соединений в пламени (оксида и диоксида углерода, метана, кислорода, водорода, этана, этилена, ацетилен, пропена, аллена, пропина, циклопропана, 1,3-бутадиена, бутенов, 1-бутина, винилацетилен, диацетилен,  $\text{C}_5$ -углеводородов, бензола, толуола) измерены с использованием газовой хроматографии. Измерено также распределение температуры в пламени.

Ключевые слова: ламинарные пламена, 1,3-бутадиен, прекурсоры сажеобразования.

### ВВЕДЕНИЕ

Сажа и полиароматические углеводороды, содержащиеся в выхлопных газах двигателей и других устройств, составляют большую часть городских загрязнений. Их образование при горении связано с ненасыщенными углеводородами, химия превращений которых еще остается неясной. В работах [1–5] были предложены различные механизмы образования и окисления первичных ароматических соединений, включающие реакции  $\text{C}_2$ - (ацетилен),  $\text{C}_3$ - или  $\text{C}_4$ -ненасыщенных углеводородов.

Пламена аллена (пропадиена) и пропина (метилацетилен) были исследованы ранее [6] с целью установления роли радикалов пропаргила в образовании бензола. Среди других предшественников сажеобразования, связанных с образованием ароматического кольца, наиболее важным является 1,3-бутадиен — первичный продукт окисления углеводородов, имеющий две сопряженные ненасыщенные связи. Более того, 1,3-бутадиен представляет интерес при изучении механизма образования бензола благодаря его способности образовывать цепи между  $\text{C}_2$ -,  $\text{C}_3$ - и  $\text{C}_4$ -соединениями. Окисление бутадиена уже исследовалось в некоторых окислительных условиях: ударных трубах [7], проточных реакторах [8] и пламенах предвари-

тельно перемешанных смесей [1]. В предыдущей работе [1] было исследовано пламя смеси кислород/1,3-бутадиен/аргон (67.5/29.5/3.0) с коэффициентом избытка топлива 2.4 при давлении 2.67 кПа в условиях, близких к условиям сажеобразования.

Целью настоящей работы является экспериментальное исследование структуры плоского пламени предварительно перемешанной смеси 1,3-бутадиен/ $\text{C}_4\text{H}_6/\text{O}_2/\text{Ar}$ . Эти результаты будут использованы в дальнейшей модификации ранее разработанного в нашей лаборатории механизма реакций ненасыщенных углеводородов  $\text{C}_3$ ,  $\text{C}_4$  (пропин, аллен, 1-бутин, 2-бутин, 1,3-бутадиен) [7, 9].

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперименты проводились с использованием недавно созданной в нашей лаборатории установки для измерения профилей концентраций стабильных соединений и температуры в плоском пламени предварительно перемешанной смеси при низком давлении. Корпус плоской горелки (McKenna Products) диаметром 120 мм и высотой 60 мм (без подводов воды и газов) изготовлен из нержавеющей стали, фильтр горелки — из пористого бронзового диска (медно-оловянный сплав 95 : 5). Пористая пластина (диаметром 60 мм) для стабилизации пламени охлаждалась водой (темпера-

H. A. Gueniche, P. A. Glaude, R. Fournet, F. Battin-Leclerc.  
Département de Chimie-Physique des Réactions, UMR 7630 CNRS INPL, 54001 Nancy, France.

тура 60 °С) с помощью змеевика, встроенного в пластину. Для лучшей стабилизации пламени на горелке можно использовать кольцевой спутный поток аргона.

Горелка находилась в охлаждаемой водой вакуумной камере, откачанной двумя насосами до рабочего давления 6.7 кПа, которое поддерживалось с помощью вакуумных клапанов. Камера сгорания снабжена четырьмя кварцевыми окнами для наблюдений, пробоотборником и термопарой. Горелку можно было перемещать в вертикальном направлении относительно вакуумной камеры и закрепленного на ней оборудования. Расстояние между горелкой и пробоотборником или термопарой измерялось с помощью визирной трубы с точностью 0.01 мм. Зажигание пламени проводилось электрическим разрядом.

Расход газов в опытах регулировался с помощью регуляторов массового расхода RDM 280 Alphagaz and Bronkhorst (El-Flow). 1,3-Бутадиен чистотой 99.5 % и метан чистотой 99.95 % поставлены компанией Alphagaz — L'Air Liquide, кислород чистотой 99.5 % и аргон чистотой 99.995 % — компанией Messer.

Профили температуры измерялись термопарой PtRh(6%)–PtRh(30%) диаметром 100 мкм. Термопара располагалась параллельно поверхности горелки, ее спай находился над центром горелки. Для предотвращения потерь тепла в холодные концы (выводы) термопары длину плеча выбирали больше диаметра горелки. При измерении температуры пламени, возмущенного введенным пробоотборником, спай термопары располагался на расстоянии двух диаметров отверстия зонда от его торца (около 200 мкм). Для предотвращения каталитического эффекта на поверхность термопары наносилось инертное покрытие  $\text{BeO}-\text{Y}_2\text{O}_3$  [10]. Для этого термопару погружали в горячий раствор  $\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3$  (93 % по массе) и  $\text{BeO}$  (7 %), а затем нагревали в пламени газовой горелки Мекера. Процесс повторяли до полного покрытия всей поверхности термопары. Радиационные потери термопары определялись компенсационным методом [11]. Температура измерялась с помощью термопары, которая предварительно была откалибрована в высоком вакууме по зависимости ее термоЭДС от величины пропускаемого через термопару тока. Впоследствии истинная температура газа определялась в точке пересечения калибровочной и измеренной в пламени кривых.

Профили концентраций стабильных соединений определялись методом газовой хроматографии. Пробы газа отбирались через кварцевый микрозонд в объем, предварительно откачанный турбомолекулярным насосом до давления  $10^{-7}$  кПа; при отборе пробы объем наполнялся до давления 1.3 кПа. Внешний диаметр кончика зонда составлял  $\approx 100$  мкм, диаметр верхней части 6 мм, угол при вершине  $\approx 40^\circ$ . Резкое падение давления газов внутри пробоотборника гарантировало замораживание всех химических реакций.

Для определения концентраций  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  использовался газовый хроматограф с насадочной колонкой Carbosphere с гелием или аргоном в качестве газа-носителя, снабженный детектором теплопроводности (катарометр). Для определения  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  применялся пламенно-ионизационный детектор. Тяжелые углеводороды (*a*- $\text{C}_3\text{H}_4$ , *p*- $\text{C}_3\text{H}_4$ , *c*- $\text{C}_3\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$ ,  $\text{C}_4\text{H}_2$ ,  $\text{C}_4\text{H}_4$ , 1,3- $\text{C}_4\text{H}_6$ , 1- $\text{C}_4\text{H}_6$ , 2- $\text{C}_4\text{H}_8$ ,  $\text{C}_5$ -углеводороды, бензол и толуол) определяли с помощью насадочной колонки Nayser, пламенно-ионизационного детектора и азота в качестве газа-носителя. Вода прямыми измерениями не определялась, ее мольную долю рассчитывали по массовому балансу кислорода. Изменение состава пробы вследствие разбавления продуктами горения учитывали по данным предварительного моделирования. Обнаружены некоторые легкие кислородсодержащие соединения, но их концентрация не была определена.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследовалось метановое пламя с добавкой 1,3-бутадиена. Расход газа составлял 3.32 л/мин (при стандартных условиях). Использовалась смесь следующего состава: метан — 20.7 %, 1,3-бутадиен — 3.3 %, кислород — 33.2 %, аргон — 42.8 %, коэффициент избытка топлива 1.80. Доля бутадиена составляла 16 % от количества метана. На рис. 1 представлен профиль температуры в пламени. Минимальная температура зафиксирована на расстоянии 0.04 см от поверхности горелки и составляла  $\approx 600$  К для невозмущенного пламени и 440 К для пламени, возмущенного пробоотборником. Максимальная температура невозмущенного пламени достигалась на расстоянии  $0.7 \div 0.9$  см от горелки и составляла 2150 К. На большем расстоянии наблюда-

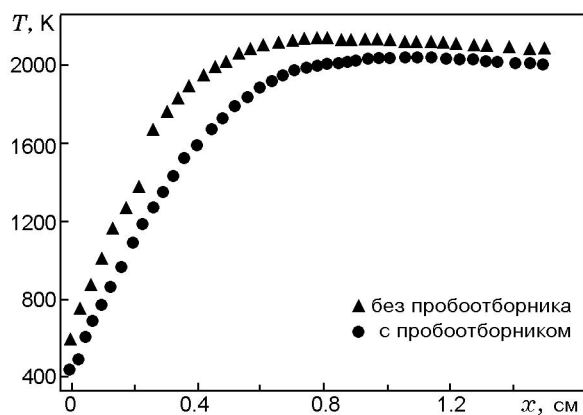


Рис. 1. Профили температуры в пламени, измеренные с пробоотборником и без него

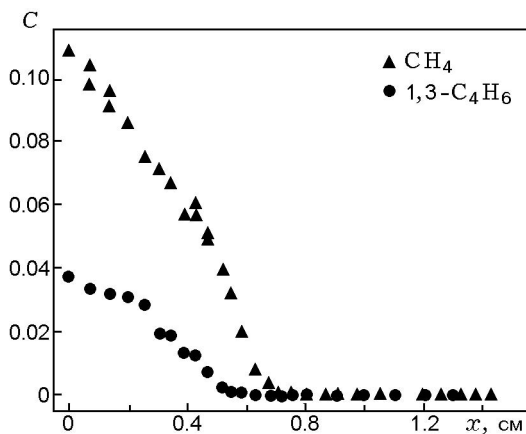


Рис. 2. Профили концентраций горючих в пламени

лось падение температуры из-за потерь тепла в окружающее пространство.

На рис. 2–11 представлены профили мольных концентраций ( $C$ ) исходных реагентов и продуктов горения в зависимости от расстояния от поверхности горелки ( $x$ ). На рис. 2 показаны профили концентраций топлива — метана и 1,3-бутадиена, на рис. 3 — профили концентраций кислорода, водорода и воды. Профиль концентрации воды был рассчитан по массовому балансу. На рис. 4 приведены профили концентраций  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ . На рис. 5 представлены профили концентраций  $\text{C}_2$ -углеводородов, на рис. 6, 7 —  $\text{C}_3$ -углеводородов, на рис. 8, 9 —  $\text{C}_4$ -углеводородов. Были идентифицированы некоторые  $\text{C}_5$ -углеводороды, включая метилбутадиен или циклопентадиен. Концентрации этих соединений здесь не приводятся, поскольку для них не была проведена калибровка. На рис. 10 показаны профили

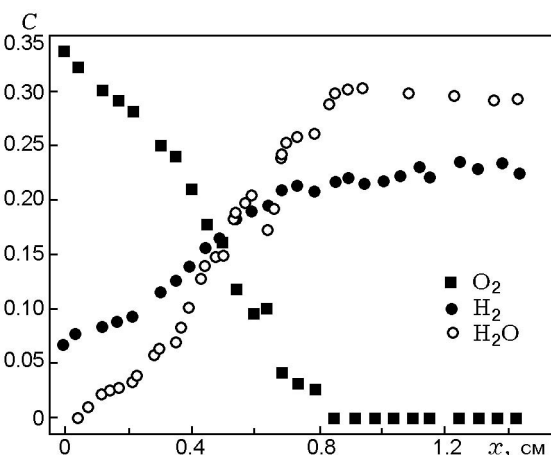


Рис. 3. Профили концентраций кислорода, водорода и воды в пламени

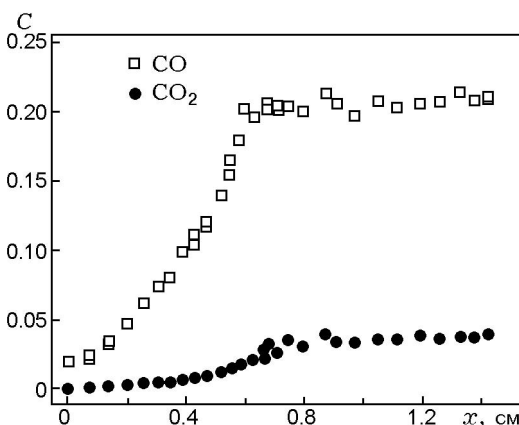
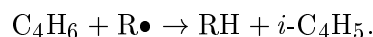


Рис. 4. Профили концентраций оксидов углерода в пламени

ли концентраций бензола, на рис. 11 — толуола, самого тяжелого из идентифицированных соединений.

Расходование обоих компонентов топлива происходит в ближней зоне пламени, но 1,3-бутадиен расходуетсся немного быстрее, зона его расходования составляет 0.5 см, в то время как зона расходования метана 0.7 см. Более высокая реакционная способность бутадиена может быть обусловлена более слабыми связями  $\text{C}-\text{H}$  у третичного атома углерода (энергия связи 99.9 ккал/моль [9]), что позволяет легче отщепляться атому  $\text{H}$  с образованием резонансно-стабилизированного радикала  $i\text{-C}_4\text{H}_5$  ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\bullet\text{C}=\text{CH}_2$ ):



Тем не менее наличие двух двойных связей в молекуле этого горючего позволяет присоеди-

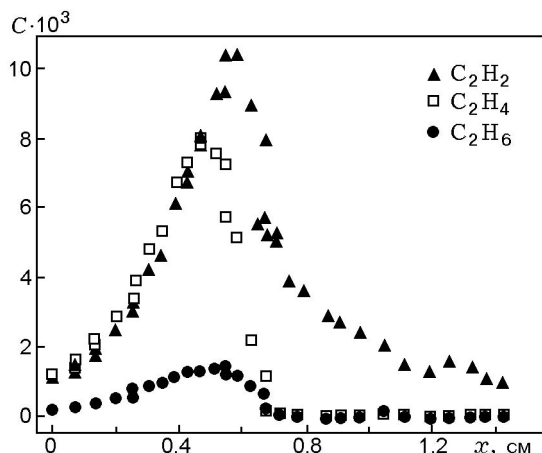


Рис. 5. Профили концентраций этана, этилена и ацетилена в пламени

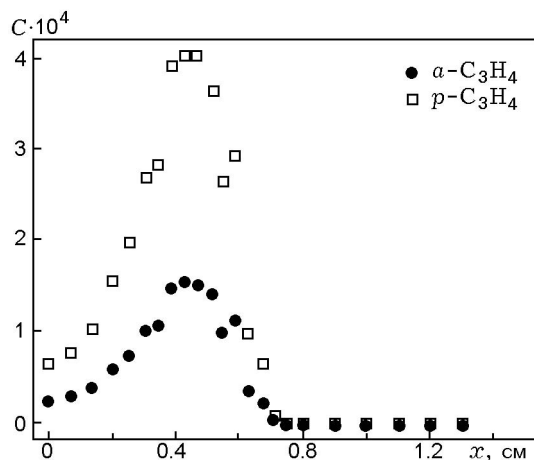


Рис. 7. Профили концентраций аллена и пропина в пламени

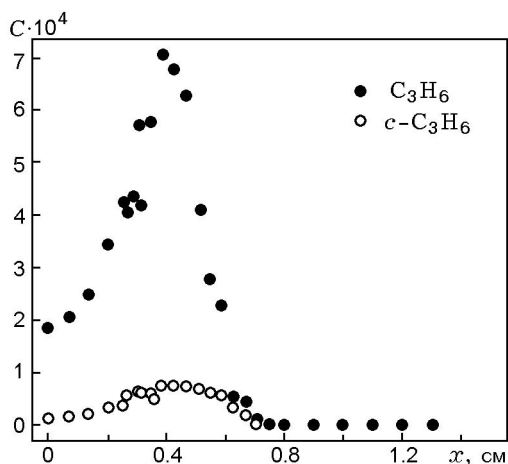
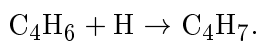


Рис. 6. Профили концентраций пропена и циклопропана в пламени

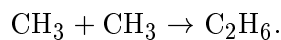
нять маленькие радикалы, особенно атом Н с образованием резонансно-стабилизированного свободного радикала бутенила:



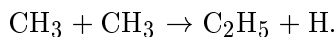
Форма профиля концентрации кислорода схожа с формой профиля метана (см. рис. 3). Конечными углеродсодержащими продуктами являются СО и СО<sub>2</sub> (см. рис. 4). Поскольку горючая смесь переобогащена ( $\phi = 1.80$ ), то основным продуктом в зоне конечных продуктов горения является СО. Водород также относится к числу основных конечных продуктов, его мольная доля составляет 0.2. Эти соединения образуются при отщеплении атома Н от молекул топлива. Небольшое количество кислородсодержащих свободных радика-

лов обусловлено большим коэффициентом избытка топлива, благодаря чему окисление Н<sub>2</sub> с образованием воды не происходит.

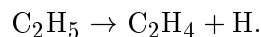
Основными стабильными промежуточными соединениями являются С<sub>2</sub>-углеводороды, которые образуются большей частью при горении метана (см. рис. 5). Этан и этилен образуются и достигают максимальной концентрации вблизи поверхности горелки, причем этилен достигает максимума концентрации несколько ближе к поверхности горелки, чем этан. Для ацетилена максимум концентрации наблюдается на расстоянии 0.6 см от горелки. Эти углеводороды образуются путем рекомбинации двух метильных радикалов, получающихся при отщеплении атома Н от молекулы метана:



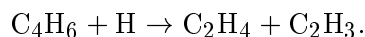
Аддукт также может непосредственно разлагаться:



Этан при отщеплении атома Н образует радикал С<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>, который быстро превращается в этилен:



Быстрое образование этилена, который достигает максимума концентрации раньше, чем этан, возможно благодаря реакции 1,3-бутадиена, например, при присоединении атома Н с последующим разложением аддукта:



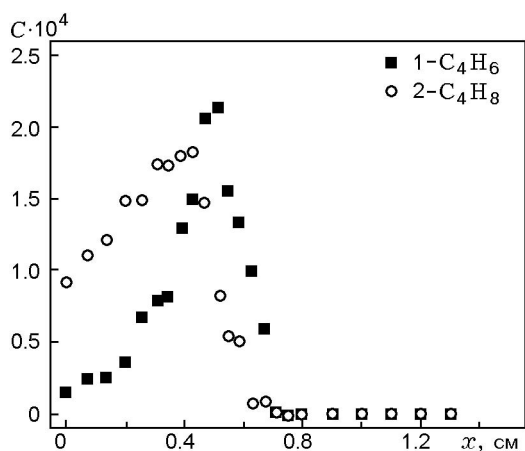


Рис. 8. Профили концентраций 1-бутена и 2-бутена в пламени

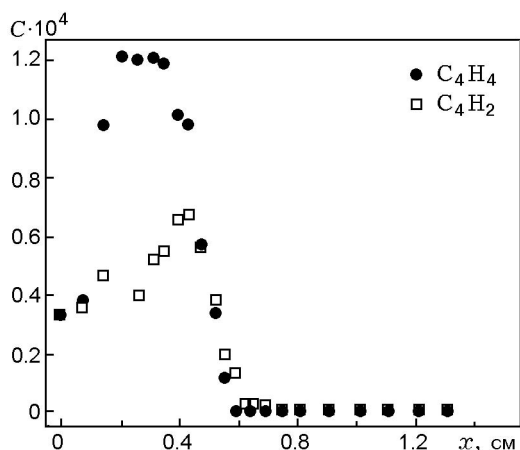
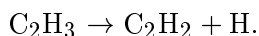


Рис. 9. Профили концентраций винилацетилена и диацетилена в пламени

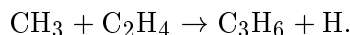
В меньшей степени этилен реагирует с небольшими радикалами, но основным каналом реакции является отщепление H при взаимодействии с H или OH с образованием C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>. Эти радикалы затем окисляются кислородом или разлагаются с образованием ацетилена:



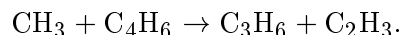
Поскольку последнее соединение наиболее стабильно в пламени, его концентрация выше, чем других C<sub>2</sub>-углеводородов. В богатых смесях, исследованных в этой работе, концентрация ацетилена в зоне конечных продуктов горения медленно уменьшается с удалением от поверхности горелки.

Среди C<sub>3</sub>-продуктов горения наиболее важным является пропен. Он образуется при окислении как метана, так и бутадиена. Кроме

того, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> может образоваться при рекомбинации метильного радикала с C<sub>2</sub>H<sub>3</sub> или при его присоединении к C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> с последующим разложением образовавшегося аддукта:

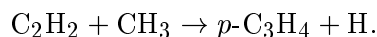


C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> образуется также при присоединении метильного радикала к бутадиену с последующим разложением образовавшегося аддукта:



В этом случае происходит взаимодействие двух топлив, так как метил образуется из метана при отщеплении атома H.

Циклопропан образуется главным образом при внутримолекулярной изомеризации пропена. Среди стабильных промежуточных соединений в пламени также присутствуют пропиин и аллен (см. рис. 7). Образование этих веществ может идти по нескольким механизмам с участием C<sub>2</sub>-, C<sub>3</sub>- и C<sub>4</sub>-углеводородов. Первый путь образования пропиина состоит в присоединении метильного радикала к ацетилену с последующим разложением аддукта:



Отщепление H от пропена приводит к образованию аллильного радикала, который также разлагается на аллен или пропиин. Отщепление H от 1,3-бутадиена приводит к образованию резонансно-стабилизированного *i*-C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>, который может разлагаться до аллена и метила. Аллен и пропиин превращаются друг в друга путем внутримолекулярной изомеризации, которая легко протекает при высокой температуре.

Основными C<sub>4</sub>-углеводородными продуктами являются 1-бутин, 2-бутен (см. рис. 8), винилацетилен и диацетилен (см. рис. 9), образующиеся на самых первых стадиях горения. И хотя существуют некоторые пути их образования с участием C<sub>2</sub>-углеводородов, в основном они образуются при горении 1,3-бутадиена. 2-бутен образуется в реакциях обрыва цепей между резонансно-стабилизированным *i*-C<sub>4</sub>H<sub>5</sub> и атомом H, в то время как 1-бутин — при последовательной изомеризации. 1,3-бутадиен изомеризуется в 1,2-бутадиен, который затем образует 1-бутин. В эксперименте 1,2-бутадиен не был измерен количественно из-за невозможности его хроматографического отделения от 1,3-бутадиена.

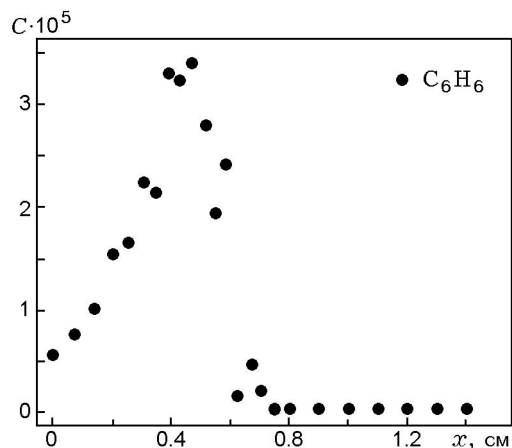


Рис. 10. Профиль концентрации бензола в пламени

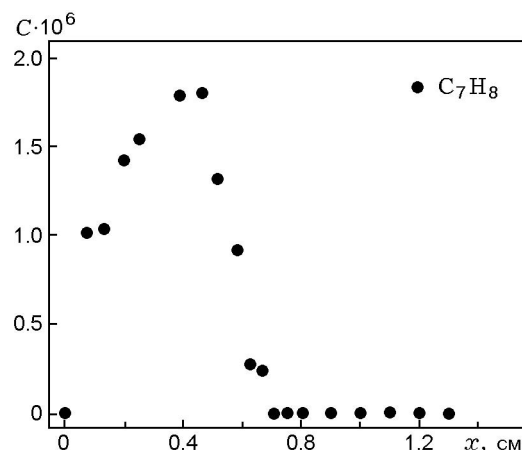
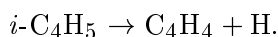
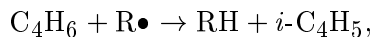
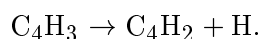
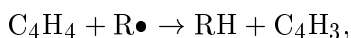


Рис. 11. Профиль концентрации толуола в пламени

Винилацетилен образуется напрямую из 1,3-бутадиена при отщеплении H с образованием *i*-C<sub>4</sub>H<sub>5</sub> и его последующим распадом:

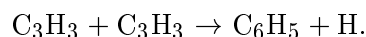
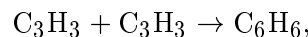


По аналогичной схеме идет образование диацетилена из винилацетилена:

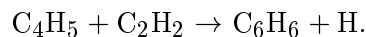


Самые тяжелые и наиболее ненасыщенные соединения, концентрации которых были измерены в этой работе, — бензол и толуол

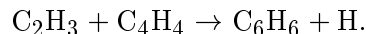
(см. рис. 10, 11). В условиях данных экспериментов бензол, по мнению авторов [2–4], может образоваться с участием как C<sub>3</sub>-, так и C<sub>4</sub>-углеводородов. Первый путь заключается в объединении двух пропаргильных радикалов, получающихся из аллена и пропина:



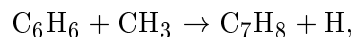
Образовавшийся аддукт может стабилизироваться или превратиться в фенильный радикал и атом H. Другой возможный путь включает реакции с участием C<sub>4</sub>-углеводородов, образующихся из 1,3-бутадиена. Радикал C<sub>4</sub>H<sub>5</sub> может присоединиться к ацетилену с образованием бензола и атома H:



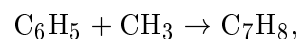
C<sub>2</sub>H<sub>3</sub> может присоединиться к C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>, затем в аддукте происходит замыкание углеродной цепи с образованием бензольного кольца:



Толуол может образоваться при присоединении метильного радикала к бензолу с последующим отщеплением атома H:



в реакции между фенильным и метильным радикалами:



а также в реакциях присоединения C<sub>5</sub>- и C<sub>2</sub>-углеводородов с последующей внутренней перегруппировкой.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены новые экспериментальные результаты изучения ламинарного плоского пламени богатой, предварительно перемешанной смеси метана и 1,3-бутадиена. Были измерены профили температур и концентраций стабильных компонентов, в особенности многих ненасыщенных соединений, являющихся предшественниками образования сажи. Обнаружены ароматические соединения — бензол и толуол, предложен механизм их образования с участием как C<sub>3</sub>-углеводородов, так и C<sub>4</sub>-углеводородов.

В дальнейшем планируется провести кинетическое моделирование этих данных для совершенствования механизма реакций превращений легких предшественников образования сажи, ответственных за формирование первого ароматического кольца. Планируется также исследовать пламена с добавками других ненасыщенных соединений, таких как циклопентен.

Работа выполнена при финансовой поддержке Европейского экономического сообщества в рамках проекта SAFEKINEX EVG1-CT-2002-00072.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Cole J. A., Bittner J. D., Longwell J. P., Howard J. B.** Formation mechanisms of aromatic compounds in aliphatic flames // *Combust. Flame*. 1984. V. 56. P. 51.
2. **Westmoreland P. R., Dean A. M., Howard J. B., Longwell J. P.** Forming benzene in flames by chemically activated isomerization // *J. Phys. Chem.* 1989. V. 93. P. 9171.
3. **Miller J. A., Melius C. F.** Kinetic and thermodynamic issues in the formation of aromatic compounds in flames of aliphatic fuels // *Combust. Flame*. 1992. V. 91. P. 21.
4. **Marinov N. M., Pitz W. J., Westbrook C. K., et al.** Modeling of aromatic and polycyclic aromatic hydrocarbon formation in premixed methane and ethane flames // *Combust. Sci. Technol.* 1996. V. 116–117. P. 211.
5. **Wang H., Frenklach M.** A detailed kinetic modeling study of aromatics formation in laminar premixed acetylene and ethylene flames // *Combust. Flame*. 1997. V. 110. P. 173.
6. **Gueniche H. A., Glaude P. A., Dayma G., et al.** The effect of allene, propyne and butadiene addition on the structure of a rich CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/Ar flame // *Proc. of the European Combustion Meeting 2005, Louvain la Neuve, 3–6 April 2005*.
7. **Fournet R., Baugé J. C., Battin-Leclerc F.** Experimental and modeling of oxidation of acetylene, propyne, allene and 1,3-butadiene // *Intern. J. Chem. Kin.* 1999. V. 31. P. 361.
8. **Brezinsky K., Burke E. J., Glassman I.** The high temperature oxidation of butadiene // *Proc. Combust. Inst.* 1984. V. 20. P. 613.
9. **Belmekki N., Glaude P. A., Da Costa, et al.** Experimental and modeling study of the oxidation of 1-butyne, 2-butyne // *Intern. J. Chem. Kin.* 2002. V. 34. P. 172.
10. **Kent J. H.** A noncatalytic coating for platinum-rhodium thermocouples // *Combust. Flame*. 1970. V. 14. P. 279.
11. **Bonne U., Grewer T., Wagner H. W.** Messungen in der reaktionszone von wasserstoff — sauerstoff — und methan — sauerstoff — flammen // *Z. Phys. Chem.* 1960. Bd 26. S. 93.

*Поступила в редакцию 21/II 2006 г.*