

УДК 544.452

Горение пропана в среде аргона, диоксида углерода и водяного пара при повышенном давлении*

О.Н. Федяева, Д.О. Артамонов, М.Я. Сокол, А.А. Востриков

Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск

E-mail: fedyaeva@itp.nsc.ru

В работе представлены результаты исследования горения пропана в среде аргона, диоксида углерода и водяного пара в условиях недостатка O_2 и высокой плотности реагентов при их равномерном нагреве до 620 К. Исходя из временных зависимостей температуры реакционных смесей определена температура самовоспламенения пропана. Установлено, что окисление пропана в среде Ar и H_2O протекает по механизму цепно-теплого взрыва. Результаты масс-спектрометрического анализа показали, что окисление в среде CO_2 характеризуется наименьшей степенью превращения пропана. Также установлено, что при низкой плотности водяного пара окисление пропана сопровождается высоким выходом H_2 . В статье обсуждаются механизмы участия молекул CO_2 и H_2O в окислении пропана.

Ключевые слова: пропан, самовоспламенение, цепно-тепловой взрыв, диоксид углерода, водяной пар.

Введение

Сжигание ископаемых топлив и органических отходов непосредственно в теплоносителе (сверхкритической воде или диоксиде углерода) повышает энергоэффективность и экологическую чистоту производства тепловой и электрической энергии [1–5]. Очевидно, что для развития новых технологий, основанных на сжигании топлив и отходов в среде CO_2 и H_2O , необходимо выявить особенности горения индивидуальных соединений в этих средах. Горение водорода, метана, пропана и изобутана в среде водяного пара и диоксида углерода изучалось авторами ранее [6–9]. Цель настоящей работы — выявить на основе сравнительного анализа результатов исследования окисления пропана в высокоплотных смесях $C_3H_8/O_2/Ar$, $C_3H_8/O_2/CO_2$ и $C_3H_8/O_2/H_2O$ особенности участия молекул CO_2 и H_2O в окислении.

Интерес к исследованию горения пропана вызван, прежде всего, тем, что он является одним из компонентов природного газа. Пропан самый легкий из алканов, начиная с которого проявляются общие закономерности цепных процессов окисления, характерные для алканов [10]. Согласно предложенным в работе [11] механизмам начальных стадий низкотемпературного окисления пропана (600–800 К, 0,1 МПа), процесс инициируется отрывом атома водорода от пропана при реакции

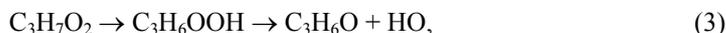


* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-29-06005).

Последующее взаимодействие радикалов C_3H_7 с кислородом приводит к образованию пероксипропильных радикалов

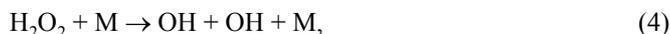


накопление и последующий распад которых, протекающий через перегруппировку в гидропероксипропильные радикалы



определяет время задержки воспламенения [11]. В работе [12] с помощью численных методов изучалось воспламенение пропан-воздушных смесей (500–1000 К, 0,1 МПа) и были рассмотрены механизмы двухстадийного воспламенения и поведения отрицательного температурного коэффициента скорости реакции. Из сравнения результатов численного моделирования и экспериментальных данных авторами [12] был сделан вывод о том, что предложенная кинетическая модель согласуется с результатами, полученными с помощью установки быстрого сжатия, но расходится с результатами, полученными в автоклаве, из-за приближенного учета гибели радикалов на его стенке. В работе [13] при изучении горения смесей пропан–воздух в автоклаве (523–573 К, 0,1–1,5 МПа, $C_3H_8 = 10\text{--}70\%$ мол.) было установлено, что при постоянной концентрации пропана температура самовоспламенения уменьшается при увеличении давления. Например, при горении смеси, содержащей 40 % мол. пропана, температура самовоспламенения уменьшается от 573 К (0,1 МПа) до 523 К (1,5 МПа).

В работе [14] при исследовании воспламенения смесей пропан–воздух–водяной пар (0,1 МПа, $[H_2O] \leq 20\%$ мас.), инициируемого с помощью нихромовой нити, нагреваемой электрическим током, было установлено, что присутствие водяного пара способствует увеличению минимальной энергии воспламенения (МЭВ) для обедненных топливом смесей, в то время как для обогащенных смесей этот фактор становится менее значимым. Авторы [14] объяснили этот эффект высокой теплоемкостью воды и участием молекул H_2O в качестве третьего тела в реакциях обрыва цепи на стадии воспламенения топлива. В исследовании [15] с помощью численных методов было показано, что при $T = 353\text{ К}$, $P \leq 0,1\text{ МПа}$ и $[H_2O] \leq 15\%$ масс величина МЭВ пропорциональна обратному давлению и растет экспоненциально с увеличением степени разбавления воздушно-топливных смесей водяным паром. Кроме того, было установлено, что участие молекул H_2O в реакциях обрыва цепи существенно увеличивает величину МЭВ и уменьшает предел разбавления смеси водяным паром, при котором происходит воспламенение топлива. В работе [16] при исследовании влияния водяного пара на горение пропана в среде азота (использовался проточный реактор со струйным перемешиванием, температура составляла 720–1100 К, давление — 0,11 МПа, коэффициент избытка топлива $\varphi = 0,5\text{--}1,5$, $[H_2O] \leq 40,5\%$ мас.) было обнаружено, что в области низких температур вода активно участвует в качестве третьего тела в разложении перекиси водорода:



что способствует ускорению окисления.

В работе [17] (в условиях проточного реактора, при температуре 850–1250 К и давлении 0,1 МПа) с помощью экспериментальных и численных методов было изучено влияние H_2O и CO_2 на самовоспламенение пропан–воздушных смесей. Было установлено, что H_2O и CO_2 оказывают как тепловое, так и химическое воздействие на реакционную способность смеси. Это объяснялось высокой теплоемкостью H_2O и CO_2 , обуславливающей уменьшение температуры адиабатического пламени, что приводит к изменению механизмов реакций. Согласно публикациям [18, 19], одним из основных способов химического участия диоксида углерода в окислении топлив является реакция



В настоящей работе впервые исследуется окисление пропана в среде аргона, диоксида углерода и водяного пара в условиях высокой плотности реагентов при их равномерном медленном нагреве. В отличие от воды и диоксида углерода аргон является химически инертным разбавителем, что позволяет выявить роль молекул H_2O и CO_2 в окислении.

Экспериментальная установка

Схема экспериментальной установки, детально описанной в работах [6, 7], приведена на рис. 1. Основным элементом установки является трубчатый реактор с внешним диаметром 60 мм, внутренним диаметром 30 мм и объемом $65,0 \text{ см}^3$, изготовленный из нержавеющей стали 12Х18Н10Т. Реактор размещался в печи, нагрев которой регулировался термопрограмматором, сопряженным с термопарой (T_{out}), установленной на внешней стенке реактора. Температура реакционной смеси измерялась термопарой (T_{in}), введенной в центр реакционного объема через торец реактора. В эксперименте использовались хромель-алюмелевые термопары с открытым спаем, способом формирования которого являлась сварка. Погрешность измерения температуры составляла $\pm 0,5 \text{ К}$. Давление реагентов измерялось мембранным тензодатчиком с точностью 0,15 % от измеряемой величины. Временные зависимости температуры регистрировались в цифровом виде с частотой 10 Гц с помощью аналого-цифрового преобразователя. Реагенты подавались через регулировочный вентиль в предварительно вакуумированный реактор по капилляру, сваренному в центральную часть боковой стенки реактора. Объем реактора, находящийся внутри печи (реакционный объем), равнялся $64,1 \text{ см}^3$, а объем реактора вне печи, включающий канал ввода термопары в реактор ($0,75 \text{ см}^3$) и капилляры, связывающие реактор с запорным ($0,1 \text{ см}^3$) и регулировочным ($0,1 \text{ см}^3$) вентилями подачи реагентов, равнялся $0,95 \text{ см}^3$, что составляло 1,5 % полного объема реактора. Перед каждым опытом внутренняя поверхность реактора пассивировалась смесью $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ при 873 К.

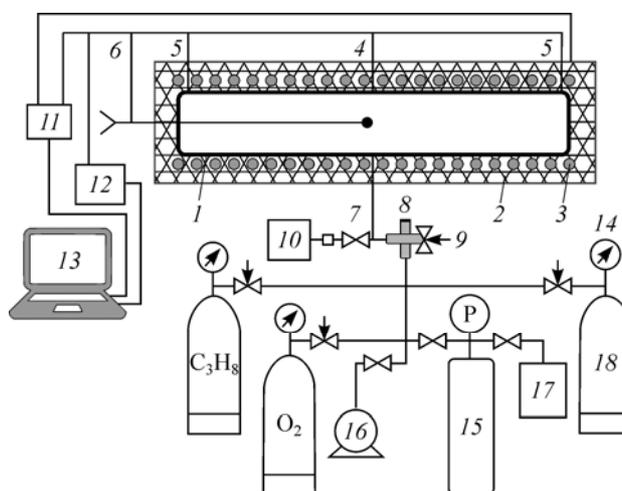


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

- 1 — реактор, 2 — печь, 3 — омический нагреватель, 4 — управляющая термопара на стенке реактора (T_{out}),
 5 — измеряющие термопары, 6 — термопара, введенная внутрь реактора (T_{in}), 7 — запорный вентиль,
 8 — резиновая мембрана, 9 — регулировочный вентиль, 10 — мембранный тензодатчик,
 11 — термопрограмматор, 12 — аналого-цифровой преобразователь, 13 — компьютер,
 14 — манометр, 15 — коллектор сбора продуктов, 16 — форвакуумный насос,
 17 — блок масс-спектрометрической диагностики, 18 — баллон с Ar или CO_2 .

Таблица 1

Условия экспериментов

№ опыта	Парциальное давление, МПа			Количество, ммоль			φ_F	x_d , % мол.
	C_3H_8	O_2	Разбавитель	$[C_3H_8]_0$	$[O_2]_0$	$[Разбавитель]_0$		
1 (Ar)	0,51	2,19	3,82	14,2	56,6	101	1,25	59
2 (CO ₂)	0,56	2,18	3,35	15,7	56,5	101 (15,8)	1,39	58
3 (H ₂ O)	0,57	2,16	–	15,2	52,9	103	1,44	60
4 (H ₂ O)	0,56	2,27	–	15,2	56,8	172	1,34	70

В скобках приведено количество диоксида углерода, сконденсировавшегося в холодных объемах реактора.

Было проведено четыре опыта, соответствующих различному составу реакционной смеси (см. табл. 1). Каждый опыт воспроизводился 2-3 раза, при этом временные зависимости изменения температуры $T_{in}(t)$ полностью повторялись. В опыте 1 в качестве разбавителя смеси C_3H_8/O_2 использовался аргон, в опыте 2 — диоксид углерода, в опытах 3, 4 — водяной пар.

В опытах 1 и 2 компоненты реакционной смеси заправлялись в реактор при комнатной температуре в следующей последовательности. Вначале в реактор заправлялся разбавитель (до давления $\approx 0,3$ МПа), что обеспечивало заполнение им холодных частей реактора и тем самым уменьшало ошибку определения количества пропана в реакционном объеме. Затем подавался пропан и вновь разбавитель до заданного парциального давления. Завершалась заправка реактора подачей кислорода. Такая последовательность заправки реактора была обусловлена низким давлением насыщенного пара пропана в стандартном баллоне (0,83 МПа при 293 К [20]). В опытах 3 и 4 порядок заправки реактора был следующий. Вначале при комнатной температуре в реактор через резиновую мембрану (рис. 1) с помощью шприца заправлялось соответственно 2,8 и 4,0 см³ дистиллированной воды. Затем реактор нагревался до $T_{out} = 403$ К и термостатировался в течение 45 минут. Вода при этом частично конденсировалась в непрогреваемых частях реактора. Оценочное количество воды, оставшейся в реакционном объеме, составило 103 (опыт 3) и 172 (опыт 4) ммоль (табл. 1). После охлаждения реактора до 373 К в него последовательно заправлялись пропан и кислород до заданного парциального давления. После заправки реактор нагревался со скоростью $q = 1$ К/мин до $T_{out} \leq 620$ К. Величины парциального давления заправленных в реактор компонентов ($[C_3H_8]_0$, $[O_2]_0$ и $[Разбавитель]_0$), их количество в реакционном объеме, а также коэффициент избытка топлива φ_F и доля разбавителя x_d в смеси, рассчитанные соответственно по формулам

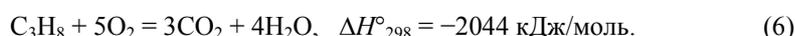
$$x_d = 100 \cdot [Разбавитель]_0 / \{ [C_3H_8]_0 + [O_2]_0 + [Разбавитель]_0 \}, \quad \varphi_F = 5 [C_3H_8]_0 / [O_2]_0,$$

приведены в табл. 1. Количество компонентов реакционной смеси определялось исходя из объема реактора, величин температуры и парциального давления с помощью справочных P - v - T данных [20].

После завершения эксперимента при $T_{out} \leq 620$ К реактор охлаждался со скоростью ≈ 6 К/мин до комнатной температуры, и затем измерялось давление реагентов в реакторе. Состав и количество летучих веществ, полученных при окислении пропана, определялись с помощью квадрупольного масс-спектрометра МС-7303 в соответствии с методикой [21]. Количество углерода, образовавшегося при окислении пропана и осевшего на стенке реактора в опытах 1 и 2, рассчитывалось исходя из масс-спектрометрических измерений количества CO_2 , полученного в результате окисления углерода смесью H_2O/O_2 при 873 К. При окислении пропана в среде H_2O (опыты 3, 4) налета углерода обнаружено не было.

Результаты и их обсуждение

Из таблицы 1 видно, что опыты проводились при высокой доле разбавителя ($x_d = 58-70$ % мол.) и избытке топлива ($\varphi_F = 1,25-1,44$), то есть количество $[O_2]_0$ в реакционной смеси было меньше стехиометрического, соответствующего полному окислению пропана при реакции



Зависимости результатов измерений T_{out} и T_{in} от времени, полученные при окислении пропана в средах Ar, CO₂ и H₂O, показаны на рис. 2 в виде зависимостей $\Delta T = T_{in} - T_{out}$ от T_{out} . Видно, что на фоне увеличения $T_{out}(t)$ во всех опытах зарегистрирован прирост температуры $\Delta T(t)$, вызванный самовоспламенением смеси C₃H₈/O₂ (самоускорением экзотермической реакции (6)). Отрицательное значение ΔT на кривых $\Delta T(T_{out})$ до начала и после завершения окисления обусловлено тем, что температура внешней поверхности стенки реактора T_{out} выше, чем температура реакционной смеси T_{in} . В таблице 2 приведены следующие параметры кривых $\Delta T(T_{out})$ и реакционной смеси: T_{out}^* и T_{in}^* — температуры стенки реактора и реакционной смеси соответственно, при которых происходит самовоспламенение (определены из условия $|\Delta T_i(T_{out}) - \Delta T_i'(T_{out})| > 3\sigma$, где $\sigma = \{[\sum(\Delta T_i(T_{out}) - \Delta T_i'(T_{out}))^2]/(n-1)\}^{0,5}$ — стандартное отклонение экспериментально измеренных величин на линейном участке кривой $\Delta T(T_{out})$), T_{out}^{min} и T_{in}^{min} — температуры,

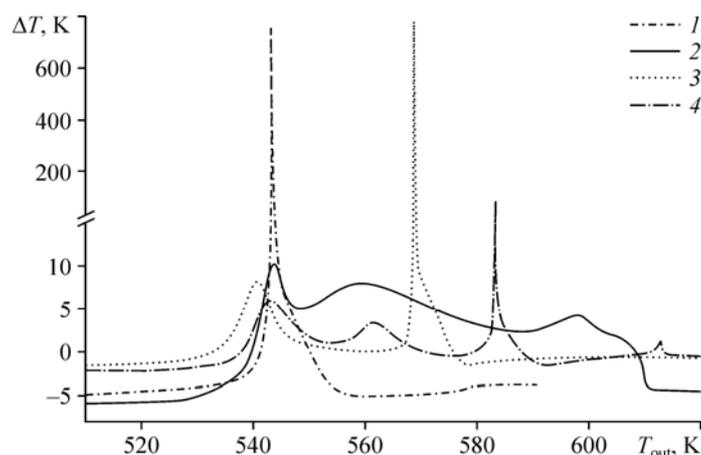


Рис. 2. Температурные зависимости разности температуры $\Delta T = T_{in} - T_{out}$ реактантов в центральной части реактора (T_{in}) и температуры внешней стенки реактора (T_{out}) при окислении пропана в среде аргона (1), диоксида углерода (2) и водяного пара (3, 4).

Номера кривых соответствуют номерам опытов в табл. 1.

Таблица 2

Значения характеристических точек кривых на рис. 2 и термодинамических параметров реакционных смесей

№ опыта	T_{out}^* , К	T_{in}^* , К	T_{out}^{min} , К	T_{in}^{min} , К	t_{ox} , мин	S , К·мин	T_{out}^{max} , К	T_{in}^{max} , К	ΔT^{max} , К	C_v^* , Дж/К	ΔT_{ad}^* , К
1 (Ar)	522	518	562	557	40	202	543	1290	751	4,1	5634
2 (CO ₂)	524	519	626	622	102	692	544	554	16	6,8	3397
3 (H ₂ O)	524	522	580	578	56	219	569	1345	778	5,8	3729
4 (H ₂ O)	525	523	616	616	91	202	583	674	93	6,0	3870

соответствующие окончанию окисления пропана (соответствуют минимуму кривой $\Delta T(T_{\text{out}})$); $t_{\text{ox}} = (T_{\text{out}}^{\text{min}} - T_{\text{out}}^*)/q$ — продолжительность окисления, S — площадь под кривой $\Delta T(T_{\text{out}})$, ограниченной базовой линией (базовая линия — это прямая, соединяющая прямолинейные участки зависимости $\Delta T(T_{\text{out}})$ до и после окисления), в интервале времени t_{ox} ; $T_{\text{out}}^{\text{max}}$ и $T_{\text{in}}^{\text{max}}$ — температуры, соответствующие максимуму кривой $\Delta T(T_{\text{out}})$; $\Delta T^{\text{max}} = (T_{\text{in}}^{\text{max}} - T_{\text{in}}^*) - (T_{\text{out}}^{\text{max}} - T_{\text{out}}^*)$ — максимальный прирост температуры реакционной смеси, полученный в результате тепловыделения при горении; $C_v^* = \sum c_{v,i} x_i$ — величины теплоемкости реакционной смеси при температуре T_{in}^* , рассчитанные с помощью справочных данных [20] (здесь x_i — мольная доля i -го компонента в газовой фазе); $\Delta T_{\text{ad}}^* = Q/C_v^*$ — величины прироста температуры реакционной смеси в адиабатических условиях из-за тепловыделения при реакции (6).

Исходя из результатов [6], можно полагать, что в условиях настоящей работы тепловыделение при окислении пропана происходит вследствие как гетерогенных (на стенке реактора), так и гомогенных (в объеме реакционной смеси) процессов. Гетерогенные экзотермические реакции почти не влияют на показания термопары T_{in} вследствие высоких значений теплоемкости ($C = 548$ Дж/(кг·К)) и теплопроводности ($\lambda = 21$ Вт/(м·К)) нержавеющей стали [22], а также стабилизирующего действия термопрограмматора, который регулирует нагрев реактора уменьшением мощности нагревателя. В адиабатических условиях тепловыделение при полном потреблении O_2 в опытах 1, 2 и 3 ($Q = 23,1, 23,1$ и $21,6$ кДж соответственно) могло привести к увеличению на ≈ 11 К температуры реактора, масса которого составляет 3,6 кг, а температуры газа, содержащегося в реакторе ($C_v^* = 4,1, 6,8$ и $5,8$ Дж/К), при гомогенном горении — на величину $\Delta T_{\text{ad}}^* = 5634, 3397$ и 3729 К (см. табл. 2). В действительности, из-за теплоотвода прирост температуры реакционной смеси ΔT^{max} оказался значительно ниже, чем ΔT_{ad}^* .

Окисление в среде аргона

Температура самовоспламенения пропана $T_{\text{in}}^* = 518$ К в среде Ar (опыт 1, табл. 2), зарегистрированная в представленной работе, оказалась близка к аналогичной величине, полученной при горении пропан-воздушных смесей [13]. Как видно на рис. 2, при окислении пропана в среде Ar (кривая 1) реализовался цепно-тепловой взрыв. Согласно исследованиям [23] и [24], такой режим реализуется при лавинообразном размножении атомов и радикалов в случае, если тепловыделение при химической реакции преобладает над теплоотводом; при этом с увеличением температуры тепловыделение ускоряется в большей степени, чем теплоотвод. В результате цепно-теплого взрыва при окислении пропана в опыте 1 прирост температуры ΔT^{max} составил 751 К, а температура реакционной смеси $T_{\text{in}}^{\text{max}}$ достигла 1290 К (табл. 2).

В табл. 3 приведены результаты масс-спектрометрического анализа продуктов окисления пропана и рассчитанные из этих данных по следующим формулам величины степени превращения пропана α_F и кислорода α_O :

$$\alpha_F = \{1 - ([C_3H_8] / [C_3H_8]_0)\} \cdot 100, \quad \alpha_O = \{1 - ([O_2] / [O_2]_0)\} \cdot 100,$$

где $[C_3H_8]$ и $[O_2]$ — количество пропана и кислорода в продуктах окисления. Величина α_F при избытке топлива ($\varphi_F > 1$, табл. 1) в опытах 1–4 определяется, очевидно, не только окислением пропана при реакции (6), но и его термоллизом. Из количества CO_2 в продуктах следует, что основная масса O_2 в опытах 1–4 расходовалась на окисление пропана

Таблица 3

Состав продуктов и степень превращения пропана при его частичном окислении в среде аргона, диоксида углерода и водяного пара (ммоль)

Продукты	№ опыта			
	1 (Ar)	2 (CO ₂)	3 (H ₂ O)	4 (H ₂ O)
Ar	100,4	–	–	–
H ₂	15,06	0,86	31,1	3,09
O ₂	0,56	1,45	0,45	3,07
CO	8,22	5,38	2,36	0,83
CO ₂	28,22	127,9	39,3	40,1
Метан	0,05	0,58	0,33	0,50
Метанол	0	1,70	0,03	0,13
Формальдегид	0,05	0,20	0,16	0,02
Муравьиная кислота	0	0,02	0,16	0,02
Этан	0,02	0,12	0,06	0,13
Этилен	0	0,11	0,13	0,03
Этанол	0	0,06	0	0,02
Ацетальдегид	0	0,73	0,05	0,13
Уксусная кислота	0,03	0,05	0,16	0,04
Пропан	0,38	3,98	0,31	0,79
Пропен	0	0	0	0,07
Ацетон	0	0,53	0	0,03
Пропилен оксид	0,03	0	0	0
Бутадиен	0,05	0,01	0	0
(CO ₂) _R	2,02	3,36	–	–
Баланс по углероду (% мол.)	94,1	94,5*	96,7	98,7
α_O (% мол.)	99,0	97,4	99,1	94,6
α_F (% мол.)	97,3	74,6	98,0	94,8
α_{FO} (% мол.)	20,8	29,9	31,2	29,4
α_T (% мол.)	76,5	44,7	66,8	65,4

* Баланс по углероду приведен с учетом количества диоксида углерода, сконденсировавшегося в холодных объемах реактора.

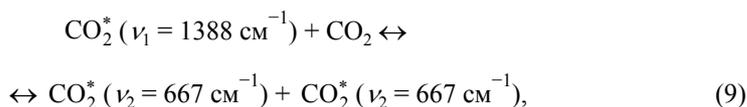
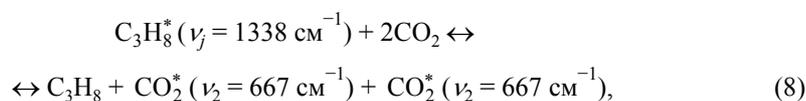
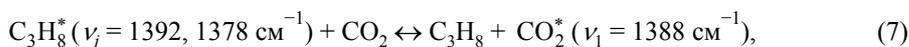
при реакции (6). Степень превращения пропана в результате окисления легко оценить по формуле $\alpha_{FO} = 100 - \alpha_O / \varphi_F$, таким образом, разность $\alpha_T = \alpha_F - \alpha_{FO}$ характеризует степень превращения пропана при термоллизе.

Из таблицы 3 видно, что при окислении пропана в среде Ar (опыт 1) в составе продуктов превращения преобладают CO₂, CO и H₂, а величины α_F и α_O близки к 100%. При этом значение величины α_T оказалось максимальным по сравнению со значениями из других опытов, что является очевидным следствием высокой температуры T_{in}^{max} (табл. 2), реализовавшейся при взрыве. Отметим, что одним из источников CO в условиях настоящей работы может быть разложение CO₂. Принимая во внимание результаты [25], можно предположить, что оксидный слой на внутренней поверхности реактора, основным компонентом которого является магнетит Fe₃O₄ [26], каталитически влиял на разложение CO₂. В целом, данные по составу продуктов парциального окисления пропана согласуются с результатами исследований [11, 12].

Окисление в среде диоксида углерода

Окисление пропана в среде CO_2 (кривая 2, рис. 2) соответствует вырожденному взрыву [23]. Температура самовоспламенения пропана в среде CO_2 оказалась близка к величине T_{in}^* , полученной в среде Ar , несмотря на большую теплоемкость C_v^* смеси $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{CO}_2$ (табл. 2). На рис. 2 видно, что окисление пропана в среде CO_2 характеризуется широким температурным (временным, $t_{\text{ox}} = 102$ мин) интервалом протекания процесса и наличием трех максимумов на кривой $\Delta T(T_{\text{out}})$ при $T_{\text{out}} = 543, 560$ и 598 К. При этом первый максимум совпал с температурой $T_{\text{out}}^{\text{max}}$, зарегистрированной при окислении пропана в среде Ar (опыт 1, табл. 2). Продолжительность окисления t_{ox} и площадь S , характеризующие тепловыделение, в среде CO_2 оказались соответственно в 2,5 и 3,4 раза больше, чем в среде Ar , а максимальный прирост температуры ΔT^{max} в среде CO_2 составил лишь 16 К. Из сравнения величин α_{O} , α_{F} , α_{FO} и α_{T} (опыт 2, табл. 3) следует, что при почти полном потреблении O_2 ($\alpha_{\text{O}} = 97,4\%$) степени превращения α_{F} и α_{T} пропана в среде CO_2 оказались минимальными. Это объясняется малым приростом температуры ΔT^{max} (табл. 2) и, как следствие, слабым термолизом пропана. В результате в продуктах превращения пропана количество H_2 и CO уменьшилось, но увеличилось количество продуктов парциального окисления — метанола, ацетальдегида и ацетона (табл. 3).

Низкая степень превращения пропана при столь большой продолжительности процесса ($t_{\text{ox}} = 102$ мин, табл. 2) в среде CO_2 может являться следствием сочетания высокой плотности CO_2 в реакционной смеси и наличия резонансного обмена колебательной энергией (V–V обмен) [27] между молекулами C_3H_8 и CO_2 при реакциях



где ν_1 и ν_2 — частоты валентных симметричных и деформационных колебаний молекулы CO_2 [28], $\nu_j = 1392, 1378$ и 1338 см^{-1} соответствуют деформационным колебаниям CH_3 и CH_2 групп. Сток энергии колебательного возбуждения молекул $\text{CO}_2^* (\nu_2 = 667 \text{ см}^{-1})$ происходил при их столкновении со стенкой реактора. Высокая скорость транспорта колебательной энергии к стенке реактора в результате V–V обмена обеспечивается высокой плотностью CO_2 , а высокая скорость последующей дезактивации молекул $\text{CO}_2^* (\nu_2 = 667 \text{ см}^{-1})$ — наличием адсорбированного слоя молекул CO_2 на стенке реактора [6]. Механизмы увеличения скорости дезактивации молекул CO_2^* при их столкновении с конденсированной фазой были описаны в работе [29]. Отметим, что аналогичный эффект был зарегистрирован авторами при исследовании окисления изобутана в среде CO_2 [9].

Окисление в среде водяного пара

В опытах 3 и 4 окисление пропана проводилось в среде H_2O при разном исходном количестве воды (табл. 1). На рис. 2 видно, что кривые 3 и 4 существенно отличаются от кривых 1 и 2. Оказалось, что температура самовоспламенения пропана T_{in}^* в опыте 3 выше, чем в опытах 1 и 2 соответственно на 4 и 3 К, а в опыте 4 — на 1 К выше, чем в опыте 3. Согласно справочным данным [20], полное испарение воды в реакционной системе в опытах 3 и 4 произошло соответственно при $T_{\text{ev}} = 545$ и 576 К. Из того, что температура самовоспламенения пропана $T_{\text{in}}^* < T_{\text{ev}}$, следует, что его окисление сопровождалось испарением воды, и, как следствие, увеличением теплоемкости водяного пара по мере повышения температуры [20]. При этом часть тепла, выделяющегося при окислении, расходовалась на испарение воды. Тепловые затраты на испарение воды при увеличении температуры от T_{in}^* до T_{ev} в опытах 3 и 4 составили 1,7 и 5,0 кДж [20], что соответствует количеству тепла, выделившемуся при окислении 0,8 и 2,4 ммоль пропана соответственно (см. реакцию (6)).

На рис. 2 видно, что окисление пропана в среде H_2O (кривые 3 и 4) протекает по механизму цепно-теплого взрыва, аналогично окислению в среде Ag (кривая 1). Отличие состоит в том, что в среде H_2O окисление протекает в несколько стадий. При степени разбавления $x_{\text{d}} = 60\%$ мол. (опыт 3, табл. 1) взрыву предшествует пик тепловыделения с максимумом при $T_{\text{out}}^{\text{max}} = 541$ К, который почти совпадает с температурой $T_{\text{out}}^{\text{max}}$, зарегистрированной в среде Ag (опыт 1, табл. 2), и первым максимумом на кривой 2 (рис. 2), полученной в среде CO_2 . Очевидно, что реализации цепно-теплого взрыва при этой температуре препятствовала, прежде всего, потеря тепла, связанная с испарением воды. В результате максимум интенсивности цепно-теплого взрыва в среде H_2O ($x_{\text{d}} = 60\%$ мол.) реализовался при $T_{\text{out}}^{\text{max}} = 569$ К (табл. 2). Этому максимуму соответствует прирост температуры $\Delta T^{\text{max}} = 778$ К и температура реакционной смеси $T_{\text{in}}^{\text{max}} = 1345$ К (табл. 2). Эти величины оказались выше, чем в среде Ag , несмотря на меньшее количество $[\text{O}_2]_0$ в опыте 3, чем в опыте 1, а также на большую теплоемкость смеси $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, чем смеси $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{Ag}$ (табл. 1 и 2). При увеличении степени разбавления x_{d} до 70 % мол. (опыт 4) взрыву предшествуют два пика тепловыделения с максимумами при $T_{\text{out}}^{\text{max}} = 543$ и 602 К, однако эти максимумы имеют меньший прирост температуры ΔT , чем первый максимум на кривой 3 (рис. 2). Увеличение количества воды привело также к снижению максимального прироста температуры ΔT^{max} до 93 К и температуры реакционной смеси $T_{\text{in}}^{\text{max}}$ до 674 К, несмотря на 7 %-ое увеличение количества $[\text{O}_2]_0$ в опыте 4 по сравнению с опытом 3 (табл. 1).

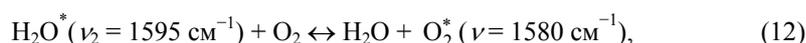
Из данных, приведенных в табл. 3, следует, что при окислении пропана в среде H_2O величины α_{F} и α_{O} близки к 100 %, как и при окислении в среде Ag . В составе продуктов окисления присутствует лишь незначительное количество алканов, алкенов, спиртов, альдегидов и кислот. Обращает на себя внимание то, что в опыте 3 выход H_2 в ≈ 10 раз больше, чем в опыте 4. По-видимому, это обусловлено большей скоростью реакций парового риформинга и водяного газа





из-за бóльшей величины ΔT^{\max} в опыте 3 (табл. 2). Отметим, что аналогичный эффект зарегистрирован при окислении изобутана в условиях малой плотности водяного пара [9]. Таким образом, процесс парциального окисления алканов в среде водяного пара можно рассматривать в качестве эффективного способа генерации водорода.

Исходя из полученных результатов, можно предположить, что наряду с химическим участием молекул H_2O в элементарных реакциях окисления пропана [14–16] немаловажную роль играют процессы резонансного обмена колебательной энергией между молекулами H_2O^* и O_2 при реакции [27, 30]:



где ν_2 — частота деформационных колебаний. Поскольку скорость окисления колебательно-возбужденными молекулами O_2^* выше, чем невозбужденными молекулами O_2 [31, 32], то в общем случае это приводит к увеличению удельной скорости окисления (на моль O_2) в среде H_2O . Отметим, что равновесная доля молекул $\text{H}_2\text{O}^* (\nu_2 = 1595 \text{ см}^{-1})$ при 550 К в соответствии с распределением Больцмана составляет 1,5 % от количества молекул H_2O в паровой фазе.

Согласно работе [30], константа скорости реакции (12) при 300 К равна $5,5 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3/\text{с}$, а константа скорости реакции поступательно-колебательного обмена



на два порядка выше ($5,5 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$). Это означает, что количество молекул H_2O^* , дезактивируемых в реакции (12), непрерывно восполняется в реакционной системе при реакции (13). В целом, в условиях высокой плотности воды это может способствовать интенсификации окисления топлив.

Заключение

В настоящей работе впервые исследовано окисление пропана при высокой плотности реагентов и разбавлении реакционной смеси аргоном, диоксидом углерода и водяным паром в условиях избытка топлива. Избыток топлива позволил выявить промежуточные продукты окисления и механизмы их образования. Установлено, что окисление пропана в среде Ar и H_2O протекает по механизму цепно-теплового взрыва. При окислении пропана в среде CO_2 зарегистрирована минимальная степень превращения топлива. В среде H_2O окисление протекает в несколько стадий, что связано с наличием жидкой воды в реакторе вплоть до момента начала цепно-теплового взрыва.

Список литературы

1. Queiroz J.P.S., Bermejo M.D., Mato F., Cocero M.J. Supercritical water oxidation with hydrothermal flame as internal heat source: Efficient and clean energy production from waste // J. Supercrit. Fluids. 2015. Vol. 96. P. 103–113.
2. Chen Z., Zhang X., Li S., Gao L. Novel power generation models integrated supercritical water gasification of coal and parallel partial chemical recovery // Energy. 2017. Vol. 134. P. 933–942.

3. Allam R., Martin S., Forrest B., Fetverdt J., Lu X., Freed D., Brown Jr. G.W., Sasaki T., Itoh M., Manning J. Demonstration of the Allam Cycle: an update on the development status of a high efficiency supercritical carbon dioxide power process employing full carbon capture // *Energy Procedia*. 2017. Vol. 114. P. 5948–5966.
4. Borgert K.J., Rubin E.S. Oxy-combustion carbon capture for pulverized coal in the integrated environmental control model // *Energy Procedia*. 2017. Vol. 114. P. 522–529.
5. Crespi F., Gavagnin G., Sanchez D., Martinez G.S. Supercritical carbon dioxide cycles for power generation: a review // *Applied Energy*. 2017. Vol. 195. P. 152–183.
6. Vostrikov A.A., Fedyayeva O.N., Shishkin A.V., Tretyakov D.S., Sokol M.Y. Features of low temperature oxidation of hydrogen in the medium of nitrogen, carbon dioxide, and water vapor at elevated pressures // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2018. Vol. 43. P. 10469–10480.
7. Vostrikov A.A., Fedyayeva O.N., Shishkin A.V., Sokol M.Y., Kolobov F.I., Kolobov V.I. Partial and complete methane oxidation in supercritical water // *J. Eng. Thermophysics*. 2016. Vol. 25, No. 4. P. 474–484.
8. Fedyayeva O.N., Artamonov D.O., Vostrikov A.A. Features of propene oxidation in argon, carbon dioxide and water vapor media at a high density of reagents // *J. Eng. Thermophysics*. 2018. Vol. 27, No 4. P. 405–414.
9. Vostrikov A.A., Fedyayeva O.N., Shishkin A.V., Artamonov D.O., Sokol M.Y. Features of low-temperature oxidation of isobutane in water vapor and carbon dioxide with increased density of reagents // *J. Eng. Thermophysics*. 2017. Vol. 26, No. 4. P. 466–475.
10. Тигрова Н.С., Кулешов П.С., Старик А.М. Кинетический механизм воспламенения и горения пропана в воздухе // *Физика горения и взрыва*. 2011. Т. 47, № 3. С. 3–19.
11. Merchant S.S., Goldsmith C.F., Vandeputte A.G., Burke M.P., Klippenstein S.J., Green W.H. Understanding low-temperature first-stage ignition delay: propane // *Combust. Flame*. 2015. Vol. 162. P. 3658–3673.
12. Prince J.C., Williams F.A. Short chemical-kinetics mechanisms for low-temperature ignition of propane and ethane // *Combust. Flame*. 2012. Vol. 159. P. 2336–2344.
13. Norman F., Van den Schoor F., Verplaetsen F. Auto-ignition and upper limit of rich propane-air mixtures at elevated pressures // *J. Hazard. Mater.* 2006. Vol. 137, No. 2. P. 666–671.
14. Ebina W., Liao C., Naito H., Yoshida A. Effect of water mist on minimum ignition energy of propane/air mixture // *Proc. Combust. Institute*. 2017. Vol. 36. P. 3271–3278.
15. Zhang W., Gou X., Chen Z. Effect of water vapor dilution on the minimum ignition energy of methane, n-butane and n-decane at normal and reduced pressures // *Fuel*. 2017. Vol. 187. P. 111–116.
16. Lubrano Lavadera M., Sabia P., De Joannon M., Cavaliere A., Ragguci R. Propane oxidation in a jet stirred flow reactor. The effect of H₂O as diluent species // *Exp. Thermal Fluid Sci*. 2018. Vol. 95. P. 35–43.
17. Sabia P., Lubrano Lavadera M., Guidicianni P., Sorrentino G., Ragguci R., De Joannon M. CO₂ and H₂O effect on propane auto-ignition delay times under mild combustion operative conditions // *Combust. Flame*. 2015. Vol. 162. P. 533–543.
18. Liu F., Guo H., Smallwood G.J. The chemical effect of CO₂ replacement N₂ in air on burning velocity of CH₄ and H₂ premixed flame // *Combust. Flame*. 2003. Vol. 133. P. 495–497.
19. Masunov A.E., Wait E.E., Atlanov A.A., Vasu S.S. Quantum chemical study of supercritical carbon dioxide effects on combustion kinetics // *J. Phys. Chem. A*. 2017. Vol. 121, No. 19. P. 3728–3735.
20. Lemmon E.W., McLinden M.O., Freid D.G. Thermophysical properties of fluid systems. NIST chemistry WebBook // NIST standard reference database No. 69 / Eds. P.J. Linstrom, W.G. Mallard. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 2018, 20899, <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>.
21. Fedyayeva O.N., Vostrikov A.A., Shishkin A.V., Sokol M.Y., Fedorova N.I., Kashirtsev V.A. Hydrothermolysis of brown coal in cyclic pressurization-depressurization mode // *J. Supercrit. Fluids*. 2012. Vol. 62. P. 155–164.
22. Гува А.Я. Краткий теплофизический справочник. Новосибирск: Сибвузиздат, 2002. 300 с.
23. Семенов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: АН СССР, 1958. 686 с.
24. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987. 502 с.
25. Zhang C., Li S., Wang L., Wu T., Peng S. Studies on the decomposing carbon dioxide into carbon with oxygen-deficient magnetite. II. The effects of properties of magnetite on activity of decomposition CO₂ and mechanism of the reaction // *Mater. Chem. Physics*. 2000. Vol. 62. P. 52–61.
26. Востриков А.А., Федяева О.Н., Шишкин А.В., Сокол М.Я., Зайковский А.В. Синтез наночастиц Fe_xO_y при окислении железа сверхкритической водой // *Письма в ЖТФ*. 2012. Т. 38, № 20. С. 88–94.
27. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука, 1974. 558 с.
28. Computational chemistry comparison and benchmark data base, Release 18, Standard reference database 101 / Ed. R.D. Johnson III. National Institute of Standards and Technology, 2018, <http://cccbdb.nist.gov/>.

29. **Vostrikov A.A., Mironov S.G.** The role of van der Waals molecules in vibrational relaxation kinetics // Chem. Phys. Lett. 1983. Vol. 101, No. 6. P. 583–587.
30. **Huestis D.L.** Vibrational energy transfer and relaxation in O₂ and H₂O // J. Phys. Chem. A. 2006. Vol. 110. P. 6638–6642.
31. **Старик А.М., Титова Н.С., Луховицкий Б.И.** Кинетика низкотемпературного инициирования смесей H₂+O₂+H₂O при возбуждении молекулярных колебаний H₂O лазерным излучением // Журнал технической физики. 2004. Т. 74, № 1. С. 77–83.
32. **Попов Н.А.** Влияние неравновесного возбуждения на воспламенение водород-кислородных смесей // Теплофизика высоких температур. 2007. Т. 45, № 2. С. 296–315.

*Статья поступила в редакцию 21 января 2019 г.,
после доработки — 19 февраля 2019 г.,
принята к публикации 28 февраля 2019 г.*