

УДК 541.126

ОКИСЛЕНИЕ БОГАТЫХ СМЕСЕЙ ПРОПАНА В ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР 773–1023 К И ДАВЛЕНИЙ 1–3 АТМ

© 2022 г. М. Г. Брюков^а, А. А. Беляев^{а, *}, А. А. Захаров^а, В. С. Арутюнов^{а, b, c}

^аФГБУН Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,
ул. Косыгина, д. 4, корп. 1, Москва, 119991 Россия

^bФГБОУ ВО Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Факультет фундаментальной
физико-химической инженерии, Ленинские горы, д. 1, стр. 51, Москва, 119234 Россия

^сФГБУН Институт проблем химической физики РАН,
просп. Акад. Семенова, д. 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

*e-mail: belyaevIHF@yandex.ru

Поступила в редакцию 17.05.2022 г.

После доработки 18.06.2022 г.

Принята к публикации 18.06.2022 г.

Представлены результаты экспериментального исследования окисления богатых смесей пропана в диапазоне температур 773–1023 К и давлений 1–3 атм, полученные в проточном реакторе с хроматографическим анализом газовой смеси на его входе и выходе. В качестве окислителя и газа-носителя использовали кислород и азот соответственно. Коэффициент избытка топлива варьировали в области от 4.87 до 20.8. Проведено численное моделирование с детальным описанием сложной кинетики окисления пропана. Показана необходимость учета в данных условиях гетерогенных процессов на поверхности реактора и предложена методика такого учета. При дополнении детального газофазного механизма окисления пропана стадиями, описывающими гетерофазные процессы на поверхности кварцевого реактора, результаты численного моделирования хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Ключевые слова: природный газ, пропан, пропилен, парциальное окисление, окислительный крекинг, кинетическое моделирование, гетерогенные процессы

DOI: 10.31857/S045388112206003X

ВВЕДЕНИЕ

Постоянный рост объемов переработки природного газа в базовые химические продукты, в первую очередь легкие олефины – этилен и пропилен, стимулирует интерес к более глубокому исследованию механизма окислительной конверсии легких алканов в области умеренных температур ($T \leq 1200$ К). Постоянное увеличение доли пиролиза этана в мировом производстве этилена ведет к дефициту пропилена, обычно являющегося побочным продуктом получения этилена [1]. Это делает необходимым разработку новых целевых процессов производства пропилена [1–3]. Большие перспективы для получения олефинов открывают пока еще недостаточно исследованные процессы газофазного окисления метана и его ближайших гомологов [4, 5], в том числе пропана.

Для анализа возможности использования некаталитических газофазных процессов парциального окисления легких алканов для получения олефинов и других продуктов необходимо не

только их всестороннее экспериментальное исследование, но и детальный кинетический анализ сложных радикально-цепных процессов окисления богатых смесей углеводородов C_1 – C_5 в области умеренных температур. В наших предыдущих работах [6, 7] было экспериментально исследовано парциальное окисление этана в диапазоне температур 773–1023 К и показано, что современные кинетические модели при учете гетерогенных реакций, протекающих на поверхности лабораторного реактора, позволяют не только качественно, но и количественно описывать такие процессы. Это делает целесообразным распространение аналогичного анализа и на парциальное окисление более тяжелых алканов. В [8] было проведено численное моделирование процесса окисления пропан-пропиленовой смеси с учетом гетерогенных стадий.

В настоящей работе были поставлены две основные цели: экспериментально исследовать парциальное окисление пропана в широком диапазоне температур и коэффициента избытка топ-

лива, а также провести численное моделирование сложной химической кинетики данного процесса в условиях этих экспериментов. Адекватное кинетическое моделирование парциального окисления богатых смесей (окислительного крекинга) углеводородов C_1 – C_5 имеет большой практический интерес, поскольку дает эффективный инструмент для разработки и оптимизации более экономичных и более селективных методов окисления легких углеводородов с целью получения базовых нефтехимических продуктов.

В работе представлены результаты экспериментального исследования парциального окисления пропана в диапазоне температур 773–1023 К и давлений 1–3 атм. Показана возможность количественного описания кинетики этого процесса в условиях лабораторного реактора при адекватном учете гетерогенных процессов на его поверхности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты по исследованию парциального окисления (окислительного крекинга) пропана проводили на лабораторной установке проточного типа с цилиндрическим кварцевым реактором в диапазоне температур 773–1023 К и давлений 1–3 атм, использовавшейся ранее в [6, 7]. Реактор общей длиной 35 см нагревали тремя независимыми электронагревателями, что позволяло поддерживать постоянный профиль температуры в его высокотемпературной (горячей) зоне длиной 24 см. С учетом поверхности внутренних карманов для термопар отношение площади внутренней поверхности горячей зоны реактора к ее объему составляло $S/V = 5.43 \text{ см}^{-1}$. Анализ газовых смесей на входе и выходе реактора осуществляли газовым хроматографом Кристалл 5000 (“Хроматэк”, Россия). Более подробно экспериментальная установка и методика анализа продуктов описана в работах [9–13].

В экспериментах использовали следующие газы: кислород повышенной чистоты (99.7%), пропан чистый (99.99%), азот особой чистоты первого сорта (99.999%). В качестве окислителя и газаносителя применяли кислород и азот соответственно. Коэффициент избытка топлива в проведенных в настоящей работе экспериментах варьировали от 4.87 до 20.8. Типичные экспериментальные результаты представлены на рис. 1–3.

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ ПРОПАНА

Все кинетические расчеты проводили на модели изотермического реактора идеального вытеснения (Plug-flow Reactor) российского программного комплекса CWB 4.3 [14]. На основе результатов работы [6] для описания эволюции сложных газофазных химических превращений, протека-

ющих при окислении пропана, был выбран кинетический механизм [15], содержащий 11279 реакций с участием 2746 частиц, включая азотосодержащие соединения, и предназначенный для детального моделирования сложной кинетики газофазного окисления углеводородов C_1 – C_7 . Этот механизм был верифицирован его авторами на большом экспериментальном материале в широком диапазоне температур и давлений, которые покрывают экспериментальный диапазон температур и давлений настоящей работы. Механизм [15–17] был разработан в конце 2020 г. и является одним из наиболее современных, в котором учтены все результаты последних на тот момент исследований, проводимых с целью определения и уточнения кинетических параметров, термодинамических данных и коэффициентов тепломассопереноса. Однако он учитывает только газофазные процессы.

Типичные результаты численного моделирования с использованием детального газофазного кинетического механизма [15] представлены на рис. 1–3 совместно с экспериментальными результатами. Как видно из рис. 1–3, учет только газофазных реакций предсказывает существенно более низкую температуру начала парциального окисления пропана по сравнению с тем, что наблюдается экспериментально. Если принять за температуру начала процесса окисления величину, при которой на выходе из реактора концентрация пропана составляет 90% от ее начального значения, то моделирование с учетом только газофазных реакций занижает значение этой температуры на 50, 53 и 30 К для серий экспериментов, показанных на рис. 1, 2 и 3 соответственно, что более чем в 6 раз превышает погрешность определения средней температуры горячей зоны реактора.

Возможность протекания на кварцевой поверхности реактора гетерогенных реакций HO_2 и H_2O_2 , частично переводящих пероксидные радикалы и пероксид водорода в воду H_2O и кислород O_2 , которые возвращаются обратно в газовую фазу в результате десорбции, уменьшает концентрацию гидроксильных (OH^\cdot) и пероксидных (HO_2^\cdot) радикалов в газовой фазе. Это приводит к повышению температуры начала окисления пропана. Таким образом, учет при численном моделировании указанных гетерогенных процессов может позволить согласовать результаты моделирования с экспериментом.

Для учета при численном моделировании вклада в газофазный механизм [15] гетерогенных реакций на поверхности реактора, в него, аналогично тому, как это было сделано в работе [6], были добавлены гетерогенные процессы на активных центрах кварцевой поверхности с участием

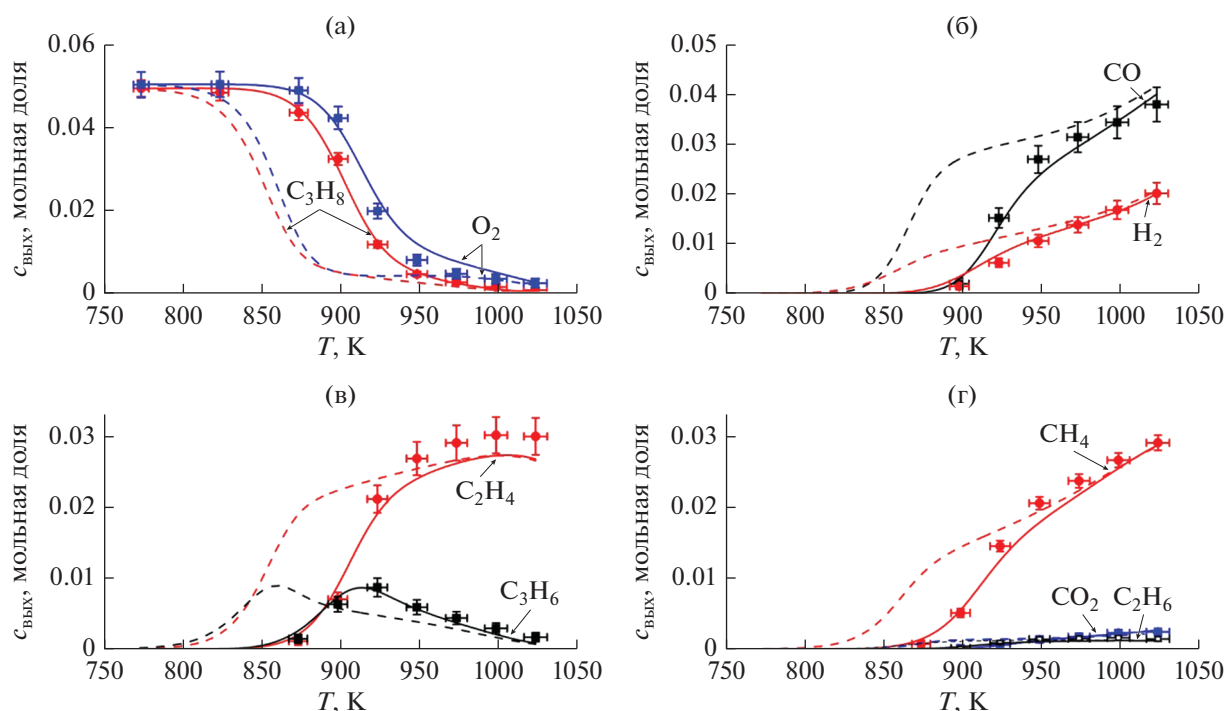
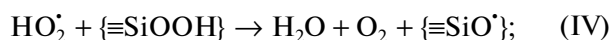
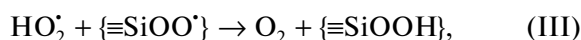
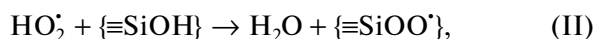
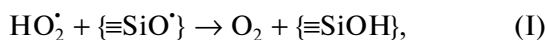


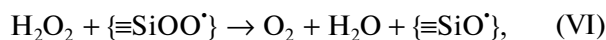
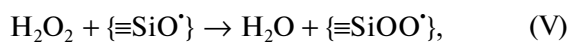
Рис. 1. Температурная зависимость концентрации (мольные доли) реагентов и основных продуктов на выходе из реактора при $P = 1$ атм. Символы – экспериментальные результаты. Сплошные линии – результаты численного моделирования на основе газофазного механизма [15] с учетом добавленных реакций на поверхности реактора, пунктирные линии – без их учета. Коэффициенты аккомодации $\gamma_1 = 2.0 \times 10^{-3}$, $\gamma_2 = 1.1 \times 10^{-4}$ и $\gamma_3 = 6.5 \times 10^{-8}$ для радикалов HO_2^\cdot , молекул H_2O_2 и CO соответственно. Состав смеси на входе в реактор (мольные доли): $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{N}_2 = 0.0495/0.0505/0.9$. Поток газовой смеси на входе в реактор задавали согласно выражению $F(T) = 1.95 \times 10^5 T^{-1} \text{ см}^3/\text{мин}$ при $T = 298.15 \text{ К}$ и $P = 1$ атм, где T (К) – средняя температура горячей зоны реактора. Длина горячей зоны реактора – 24 см , время пребывания в горячей зоне $\tau = 2.52 \pm 0.09 \text{ с}$.

радикалов HO_2^\cdot , молекул H_2O_2 и CO . Активные центры кварцевой поверхности более подробно рассмотрены в работе [18]. Фигурные скобки обозначают, что заключенная в них группа атомов находится на поверхности кварца.

Гетерогенные реакции с участием HO_2^\cdot :

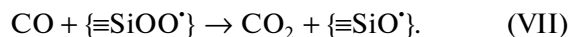


гетерогенные реакции с участием H_2O_2 :



которые обеспечивают превращения на кварцевой поверхности реактора пероксидных радикалов и пероксида водорода в молекулы воды и кис-

лорода. Также при моделировании была учтена гетерогенная реакция превращения монооксида углерода CO в диоксид углерода:



При этом образующиеся на поверхности реактора H_2O , O_2 и CO_2 в результате десорбции практически мгновенно по сравнению с характерными временами изменения газовой фазы концентраций HO_2^\cdot , H_2O_2 и CO возвращаются в газовую фазу.

Скорость реакций с участием частиц HO_2^\cdot , H_2O_2 и CO из газовой фазы с поверхностью реактора (отношение количества частиц, реагирующих в единицу времени с поверхностью реактора, к объему, окруженному этой поверхностью) в рамках нашей модели вычисляли согласно уравнению первого порядка относительно концентрации этих частиц в газовой фазе:

$$R_i = -k_{\text{гет},i} C_i,$$

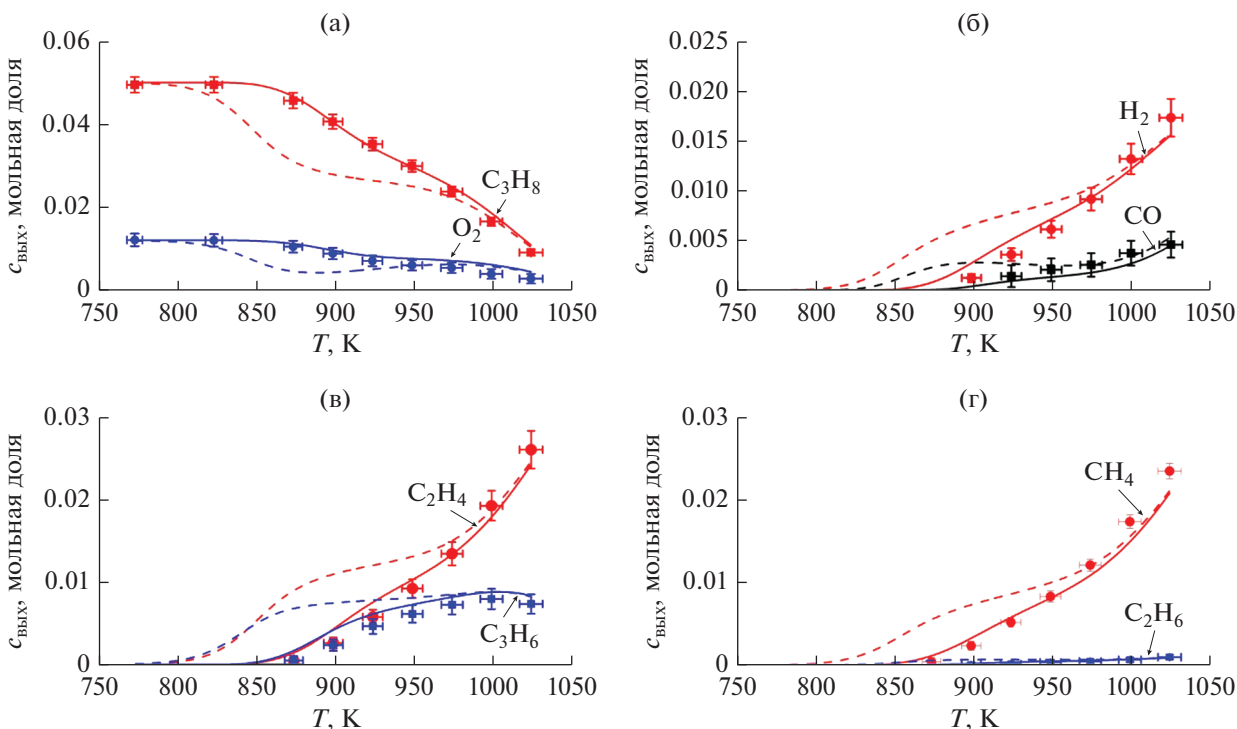


Рис. 2. Температурная зависимость концентрации (мольные доли) реагентов и основных продуктов на выходе из реактора при $P = 1$ атм. Символы – экспериментальные результаты. Сплошные линии – результаты численного моделирования на основе газозафазного механизма [15] с учетом добавленных реакций на поверхности реактора, пунктирные линии – без их учета. Коэффициенты аккомодации $\gamma_1 = 1.5 \times 10^{-3}$ и $\gamma_2 = 1.1 \times 10^{-4}$ для радикалов HO_2^{\bullet} и молекул H_2O_2 соответственно. Состав смеси на входе реактора (мольные доли): $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{N}_2 = 0.0495/0.0119/0.9386$. Поток газовой смеси на входе в реактор задавали согласно выражению $F(T) = 1.88 \times 10^5 T^{-1} \text{ см}^3/\text{мин}$ при $T = 298.15 \text{ К}$ и $P = 1$ атм, где T (К) – средняя температура горячей зоны реактора. Длина горячей зоны реактора – 24 см, время пребывания в горячей зоне $\tau = 2.64 \pm 0.06 \text{ с}$.

где C_i при $i = 1; 2$ и 3 – газозафазные концентрации HO_2^{\bullet} , H_2O_2 и CO , $k_{\text{гет}, i}$ – константы гетерогенных реакций с участием HO_2^{\bullet} , H_2O_2 и CO соответственно. Зависящие от температуры константы скорости гетерогенных реакций $k_{\text{гет}, i}$ при заданном давлении P оценивали в соответствии с теорией, изложенной в монографии [19], на основе принципа сложения кинетического и диффузионного сопротивлений:

$$k_{\text{гет}, i} = 1 / ((1/k_{\text{кин}, i}) + (1/k_{\text{диф}, i})), \quad (1)$$

здесь $k_{\text{кин}, i}$ и $k_{\text{диф}, i}$ – кинетические и диффузионные константы гетерогенных реакций при данных температуре и давлении соответственно.

Кинетические константы гетерогенных реакций вычисляли по общеизвестной формуле химической кинетики гетерогенных процессов:

$$k_{\text{кин}, i} = 0.25\gamma_i \langle u_i \rangle (S/V), \quad (2)$$

где γ_i – коэффициент аккомодации (вероятность гетерогенной реакции при столкновении частицы с

поверхностью), $\langle u_i \rangle$ – средняя арифметическая скорость теплового движения частицы, S/V – отношение площади внутренней поверхности горячей зоны реактора к ее объему. Для используемого в настоящей работе реактора $S/V = 5.43 \text{ см}^{-1}$.

Характер зависимости диффузионных констант $k_{\text{диф}, i}$ от температуры и давления для геометрии горячей зоны используемого реактора, описанного в работах [6–12], был определен численным методом, методика проведения которого и полученные результаты детально описаны нами в работе [6]. Следует указать, что в рассматриваемых в представленной работе условиях константы гетерогенных реакций $k_{\text{гет}, i}$ с участием HO_2^{\bullet} и H_2O_2 определяли по формуле (1) с диффузионными константами $k_{\text{диф}, i}$, взятыми из работы [6]. Заметим также, что как при исследовании парциального окисления этана [6], так и в настоящем исследовании окисления пропана газозафазная смесь содержит большой избыток азота, что позволяет использовать приближение независимой диффузии [19]. Что касается окисления молекулы CO ,

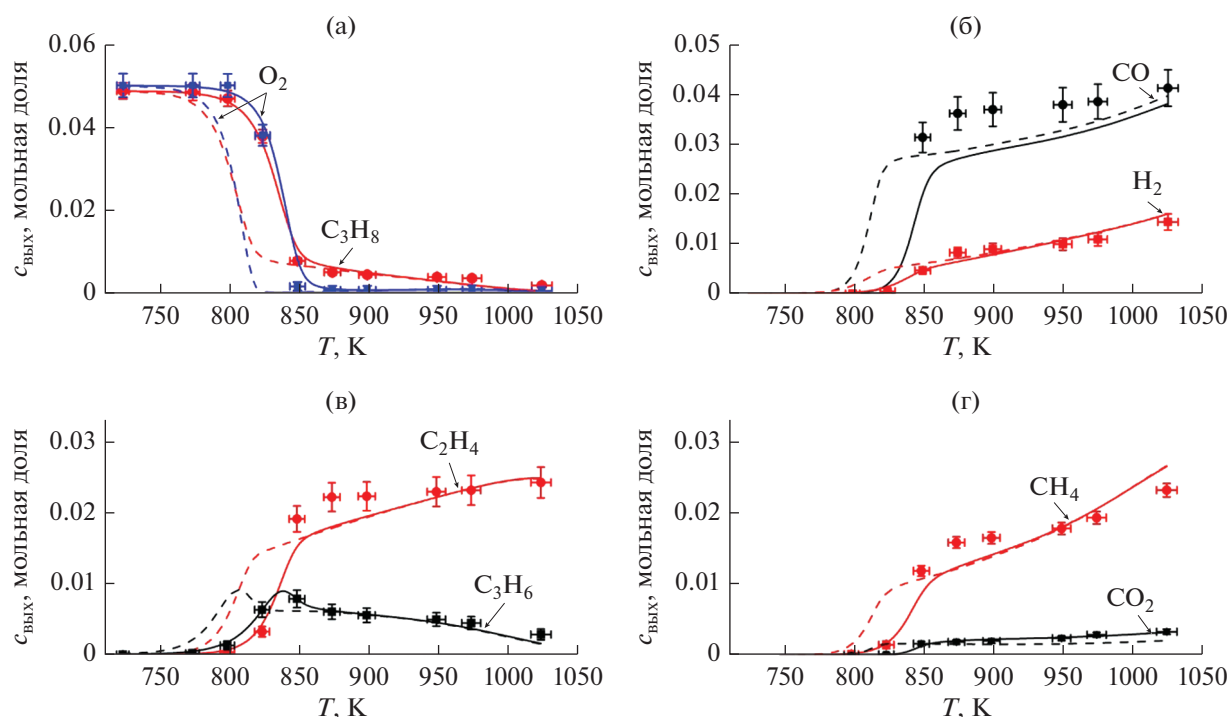


Рис. 3. Температурная зависимость концентрации (мольные доли) реагентов и основных продуктов на выходе из реактора при давлении 3 атм. Символы – экспериментальные результаты. Сплошные линии – результаты численного моделирования на основе газофазного механизма [15] с учетом добавленных реакций на поверхности реактора, пунктирные линии – без их учета. Коэффициенты аккомодации $\gamma_1 = 2.2 \times 10^{-3}$, $\gamma_2 = 8.0 \times 10^{-5}$ и $\gamma_3 = 1.3 \times 10^{-7}$ для радикалов HO_2 , молекул H_2O_2 и CO соответственно. Состав смеси на входе реактора (мольные доли) $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{N}_2 = 0.0487/0.05/0.9013$. Поток газовой смеси на входе в реактор задавали согласно выражению $F(T) = 6.15 \times 10^5 T^{-1} \text{ см}^3/\text{мин}$ при $T = 298.15 \text{ К}$ и $P = 1 \text{ атм}$, где $T(\text{К})$ – средняя температура горячей зоны реактора. Длина горячей зоны реактора – 24 см, время пребывания в горячей зоне $\tau = 2.37 \pm 0.08 \text{ с}$.

то оно протекает на поверхности реактора в кинетическом режиме.

Константы скорости гетерогенных реакций $k_{\text{гет},i}$ аппроксимировали трехпараметрической зависимостью Аррениуса в виде:

$$k_{\text{гет},i}(T) = A_i T^{n_i} \exp[-E_i/RT],$$

где R – универсальная газовая постоянная, A_i , n_i и E_i – параметры аппроксимации, в общем случае зависящие от давления P и коэффициентов аккомодации γ_i . Следует напомнить, что согласно приведенному выше механизму (I)–(VII) химических процессов на поверхности реактора коэффициенты аккомодации γ_1 и γ_2 равны сумме коэффициентов аккомодации реакций (I)–(IV) и (V)–(VI) соответственно, а γ_3 – коэффициент аккомодации реакции (VII). Значения γ_i могут заметно различаться в разных сериях экспериментов, поскольку они зависят от состояния поверхности реактора. Коэффициенты аккомодации определяли с использованием результатов [20] и нашего моделирования аналогично [6] с той лишь разницей, что теперь находили минимальное зна-

чение функционала, зависящего от концентраций пропана:

$$\Phi(\gamma_i) = \sum_{j=1}^n ([\text{C}_3\text{H}_8]_{\text{cal},j} - [\text{C}_3\text{H}_8]_{\text{exp},j})^2,$$

где j – номер эксперимента в данной серии, n – число экспериментов в этой серии, $[\text{C}_3\text{H}_8]_{\text{cal},j}$ и $[\text{C}_3\text{H}_8]_{\text{exp},j}$ – концентрации пропана на выходе из реактора, полученные в расчетах и в эксперименте. Методика определения коэффициентов γ_i подробно описана в работе [6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные в работе экспериментальные температурные зависимости концентрации реагентов и основных продуктов парциального окисления пропана на выходе из реактора представлены на рис. 1–3 символами. На этих же рисунках показаны результаты численного моделирования с использованием детального газофазного кинетического механизма [15]. Как видно из рис. 1–3, учет кинетики только газофазных реакций пред-

сказывает существенно более низкую температуру начала парциального окисления пропана по сравнению с тем, что наблюдается экспериментально. Расчеты с добавлением гетерогенных реакций HO_2^\cdot и H_2O_2 на кварцевой поверхности реактора, частично переводящих пероксидные радикалы и пероксид водорода в воду H_2O и кислород O_2 , которые возвращаются обратно в газовую фазу в результате десорбции, приводят к заметному повышению температуры начала окисления пропана и хорошему согласованию результатов моделирования с экспериментальными. Как показывает кинетический анализ, это связано с тем, что гетерогенные реакции (I)–(IV) и (V), (VI) снижают концентрацию пероксидных радикалов и молекул пероксида водорода в газовой фазе. Уменьшение концентрации пероксида водорода, в свою очередь, снижает концентрацию активных гидроксильных радикалов в реакционной зоне, поскольку в условиях наших экспериментов существует квазистационарное равновесие между H_2O_2 и OH^\cdot .

При кинетическом моделировании введение гетерогенного окисления CO в CO_2 позволило получить хорошее согласие расчетных и экспериментальных результатов по выходу CO_2 . Заметим, что добавление этого гетерогенного процесса с оптимальным значением $k_{\text{гет.3}}$ (температурная зависимость $k_{\text{гет.3}}$ определена при оптимальном γ_3) в кинетическую схему улучшает согласование результатов расчета с экспериментальными данными для концентраций CO_2 и CO , не оказывая заметного влияния на их согласование по концентрациям остальных продуктов.

Для проверки влияния других гетерогенных процессов на окисление богатых смесей пропана в рассматриваемых условиях было проведено численное моделирование с добавлением в используемый газофазный кинетический механизм [15] гетерогенных процессов с участием атомов H и O , радикалов OH^\cdot , $n\text{-C}_3\text{H}_7^\cdot$, $i\text{-C}_3\text{H}_7^\cdot$, $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}^\cdot$, $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}^\cdot$, $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}_2^\cdot$, $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}_2^\cdot$ и молекул $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{H}$, $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{H}$. Учет этих гетерогенных процессов не оказал заметного влияния на результаты моделирования даже при максимально возможных гетерогенных константах скорости соответствующих процессов, равных диффузионным гетерогенным константам. Это может быть обусловлено тем, что либо концентрации этих частиц малы по сравнению с концентрациями HO_2^\cdot и H_2O_2 , либо скорости газофазных реакций с участием этих частиц значительно больше скорости их диффузии к поверхности реактора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе выполнено экспериментальное исследование парциального окисления пропана в диапазоне температур 773–1023 К и давлений 1–3 атм в проточном реакторе с хроматографическим анализом газовой смеси. В качестве окислителя и газа-носителя применяли кислород и азот соответственно. Коэффициент избытка топлива варьировали от 4.87 до 20.8. Как следует из сравнения рис. 1 и 2, он слабо влияет на температурную зависимость конверсии реагентов и выхода основных продуктов окисления богатых смесей пропана, поэтому изучение роли этого фактора при более высоком давлении не проводили. Кинетическое моделирование с детальным описанием кинетики окисления пропана показало необходимость учета в исследуемом диапазоне температур гетерогенных процессов на поверхности кварцевого реактора. Предложена методика такого учета. Дополнение детального газофазного механизма [15] реакциями, описывающими гетерофазные процессы на поверхности кварцевого реактора, позволило согласовать результаты численного моделирования с экспериментальными данными в пределах экспериментальных погрешностей. Наряду с результатами предшествующей работы [6], это показывает возможность адекватного описания современными кинетическими инструментами сложных процессов окислительной конверсии легких алканов, включая этан и пропан, в наиболее интересной для практических приложений области умеренных температур. Учет гетерогенных процессов на поверхности лабораторных реакторов открывает перспективу адекватного кинетического анализа окислительных процессов в сложных системах, состоящих из различных углеводородов, без чего нельзя провести анализ сопряженного окисления углеводородов различных классов в реальных промышленных процессах.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований и Комитета по науке Республики Армения в рамках научного проекта № 20-53-05001 и в рамках программы фундаментальных научных исследований РФ (Регистрационный номер РК НИОКТР 122040500068-0).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лавренов А.В., Сайфулина Л.Ф., Булчевский Е.А., Богданец Е.Н. // Катализ в промышленности. 2015. Т. 15. № 3. С. 6.
2. Amghizar I., Vandewalle L.A., Van Geem K.M., Marin G.B. // Engineering. 2017. V. 3. № 2. P. 171.
3. Колесниченко Н.В., Ежова Н.Н., Снатенкова Ю.М. // Успехи химии. 2020. Т. 89. № 2. С. 191.
4. Арутюнов В.С. Окислительная конверсия природного газа. М.: КРАСАНД, 2011. 640 с.
5. Арутюнов В.С., Голубева И.А., Елисеев О.Л., Жагфаров Ф.Г. Технология переработки углеводородных газов: учебник для вузов. М.: Юрайт, 2020. 723 с.
6. Брюков М.Г., Паланкочева А.С., Беляев А.А., Арутюнов В.С. // Кинетика и катализ. 2021. Т. 62. № 6. С. 666.
7. Паланкочева А.С., Зимин Я.С., Брюков М.Г., Беляев А.А., Арутюнов В.С. // Горение и взрыв. 2021. Т. 14. № 4. С. 46.
8. Арсентьев С.Д., Тавадян Л.А., Брюков М.Г., Паланкочева А.С., Беляев А.А., Арутюнов В.С. // Химическая физика (Принято в печать).
9. Магомедов Р.Н., Прошина А.Ю., Арутюнов В.С. // Кинетика и катализ. 2013. Т. 54. № 4. С. 401.
10. Магомедов Р.Н., Прошина А.Ю., Пешнев Б.В., Арутюнов В.С. // Кинетика и катализ. 2013. Т. 54. № 4. С. 413.
11. Arutyunov V.S., Magomedov R.N., Proshina A.Yu., Strekova L.N. // Chem. Eng. J. 2014. V. 238. P. 9. <http://dx.doi.org/> (ISSN: 1385-8947). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.10.009>
12. Дмитрук А.С., Никитин А.В., Стрекова Л.Н., Арутюнов В.С. // Горение и взрыв. 2016. Т. 9. № 3. С. 21.
13. Никитин А.В., Дмитрук А.С., Арутюнов В.С. // Изв. Акад. Наук. Сер. хим. 2016. № 10. С. 2405.
14. Chemical Workbench 4.3 [Электронный ресурс] // Kintech Laboratory. 2021. URL: <http://www.kintechlab.com/products/chemical-workbench/>
15. NUIGMech1.1 [Электронный ресурс] // National University of Ireland Galway. 2020. URL: <http://c3.nuigalway.ie/combustionchemistrycentre/mechanismdownloads/>
16. Ramalingam A., Panigrahy S., Fenard Y., Curran H., Heufer K.A. // Combust. Flame. 2021. V. 223. P. 361.
17. Nagaraja S.S., Liang J., Dong S., Panigrahy S., Sahu A.B., Kukkadapu G., Pitz W.J., Curran H.J. // Combust. Flame. 2020. V. 219. P. 456.
18. Meana-Pañeda R., Paukku Y., Duanmu K., Norman P., Schwartzentruber T.E., Truhlar D.G. // J. Phys. Chem. 2015. V. 119. P. 9287.
19. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987. 51 с.
20. Розенштейн В.Б., Гершензон Ю.М., Ильин С.Д., Кишкович О.П., Малхасян Р.Т. // Кинетика и Катализ. 1985. Т. 26. Вып. 3. С. 536.

Oxidation of Rich Propane Mixtures in the Temperature Range of 773–1023 K and Pressures 1–3 Atm

M. G. Bryukov¹, A. A. Belyaev^{1, *}, A. A. Zakharov¹, and V. S. Arutyunov^{1, 2, 3}

¹*Semenov Federal Research Center for Chemical physics, Russian Academy of Sciences, Kosygina, 4, Moscow, 119991 Russia*

²*Moscow State University, Faculty of Fundamental Physical and Chemical Engineering, Leninskiye Gory, 1-51, Moscow, 119234 Russia*

³*Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Semenova, 1, Chernogolovka, Moscow Region, 142432 Russia*

*e-mail: belyaevIHF@yandex.ru

The results of an experimental study of the oxidation of rich propane mixtures in the temperature range of 773–1023 K and pressures of 1–3 atm obtained in a flow reactor with chromatographic analysis of the gas mixture at its input and output are presented in the paper. Oxygen and nitrogen were respectively used as an oxidizer and carrier gas. The excess fuel ratio varied in the range from 4.87 to 20.8. Numerical simulation with a detailed description of the complex kinetics of propane oxidation was carried out. The necessity of taking into account heterogeneous processes on the reactor surface under these conditions is shown and the method for such accounting is proposed. When the detailed gas-phase mechanism of propane oxidation is supplemented with stages describing heterogeneous processes on the surface of a quartz reactor, the results of numerical modeling are in good agreement with experimental results.

Keywords: natural gas, propane, propylene, partial oxidation, oxidative cracking, kinetic modeling, heterogeneous processes