

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ *n*-ПРОПАНОЛА ЗА ОТРАЖЕННЫМИ УДАРНЫМИ ВОЛНАМИ

В. Н. Смирнов<sup>1</sup>, П. А. Власов<sup>2</sup>, А. А. Захаров<sup>3</sup>, Г. А. Шубин<sup>4</sup>, В. С. Арутюнов<sup>5</sup>

**Аннотация:** Впервые проведено экспериментальное и расчетное исследование термического распада *n*-пропанола при температурах, типичных для горения и воспламенения спиртов. Эксперименты проводили за отраженными ударными волнами в области температур 1120–1550 К и давлений  $\sim 1,0$ – $1,5$  атм. Информацию о процессе распада получали путем регистрации поглощения света продуктами: пропиленом ( $\lambda = 197 \pm 1,0$  нм) и метильными радикалами ( $\lambda = 216,6 \pm 0,2$  нм). Интерпретация экспериментальных данных осуществлялась в рамках модели Коннова, модифицированной в настоящей работе с учетом новых данных. В результате моделирования и его сопоставления с экспериментальными результатами получено уравнение Аррениуса для константы скорости элиминирования молекулы воды из молекулы *n*-пропанола:  $k_1(T) = (8,3 \pm 2,6) \cdot 10^{13} \exp[-(64 \text{ [ккал/моль]}/(RT))] \text{ с}^{-1}$ . Оценка верхней границы энергии отрыва метильной группы от молекулы спирта дает величину 82,9 ккал/моль. Проведено сравнение полученных результатов с литературными данными.

**Ключевые слова:** распад *n*-пропанола; реакции элиминирования и разрыва С–С связей; образование пропилена и метильных радикалов; ударные волны; спектрофотометрия; кинетическое моделирование

DOI: 10.30826/CE24170102

EDN: AZGIJC

## Литература

1. Krishnamoorthy V., Dhanasekarana R., Ranac D., Saravanand S., Kumard B. R. A comparative assessment of ternary blends of three bio-alcohols with waste cooking oil and diesel for optimum emissions and performance in a CI engine using response surface methodology // *Energ. Convers. Manage.*, 2018. Vol. 156. P. 337–357. doi: 10.1016/j.enconman.2017.10.087.
2. Qian Y., Guo J., Zhang Y., Tao W., Lu X. Combustion and emission behavior of *n*-propanol as partially alternative fuel in a direct injection spark ignition engine // *Appl. Therm. Eng.*, 2018. Vol. 144. P. 126–136. doi: 10.1016/j.applthermaleng.2018.08.044.
3. Saggese C., Thomas C. M., Wagnon S. W., Kukkadapu G., Cheng S., Kang D., Goldsborough S. S., Pitz W. J. An improved detailed chemical kinetic model for C<sub>3</sub>–C<sub>4</sub> linear and iso-alcohols and their blends with gasoline at engine-relevant conditions // *P. Combust. Inst.*, 2021. Vol. 38. P. 415–423. doi: 10.1016/j.proci.2020.07.023.
4. Tsang W. Energy transfer effects during the multichannel decomposition of ethanol // *Int. J. Chem. Kinet.*, 2004. Vol. 36. P. 456–465. doi: 10.1002/kin.20015.
5. Wu C., Matsui H., Wang N., Lin M. C. Shock tube study on the thermal decomposition of ethanol // *J. Phys. Chem.*, 2011. Vol. 115. P. 8086–8092. doi: 10.1021/jp202001q.
6. Sarathy S., Oßwald P., Hansen N., Kohse-Höinghaus K. Alcohol combustion chemistry // *Prog. Energ. Combust.*, 2014. Vol. 44. P. 40–102. doi: 10.1016/j.peccs.2014.04.003.
7. Man X., Tang C., Zhang J., Zhang Y., Pan L., Huang Z., Chung K. An experimental and kinetic modeling study of *n*-propanol and *i*-propanol ignition at high temperatures // *Combust. Flame*, 2014. Vol. 161. P. 644–656. doi: 10.1016/j.combustflame.2013.08.003.
8. Jouzdani S., Zhou A., Akih-Kumgeh B. Propanol isomers: Investigation of ignition and pyrolysis time scales // *Combust. Flame*, 2017. Vol. 176. P. 229–244. doi: 10.1016/j.combustflame.2016.09.022.
9. Capriolo G., Konnov A. A. Combustion of propanol isomers: Experimental and kinetic modeling study // *Combust. Flame*, 2020. Vol. 218. P. 189–204. doi: 10.1016/j.combustflame.2020.05.012.
10. Capriolo G., Bystrov N., Emelianov A., Eremin A., Yatsenko P., Konnov A. High-temperature oxidation of propanol isomers in the mixtures with N<sub>2</sub>O at high Ar dilution conditions // *Fuel*, 2021. Vol. 287. P. 119499. doi: 10.1016/j.fuel.2020.119499.
11. Zhang Z., Li A., Ma Z., Zhu L., Huang Z. An experimental and kinetic modeling study on the effects of molecular structure on oxidation of propanol isomers at engine-relevant condition in a variable pressure laminar flow reactor // *Chem. Eng. Sci.*, 2023. Vol. 265. P. 118241. doi: 10.1016/j.ces.2022.118241.

<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, vns1951@yandex.ru

<sup>2</sup>Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук; Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», iz@chph.ras.ru

<sup>3</sup>Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, 5481311@gmail.com

<sup>4</sup>Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, shubin.ga@phystech.edu

<sup>5</sup>Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук; Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, arutyunov@chph.ras.ru

12. Barnard J., Hughes H. The pyrolysis of *n*-propanol // T. Faraday Soc., 1960. Vol. 56. P. 64–71. doi: 10.1039/TF9605600064.
13. Maccoll A., Thomas P. J. Molecular reactions in the gas phase and quasi-heterolytic hypothesis // Prog. React. Kinet., 1967. Vol. 4. P. 119–148.
14. Tsang W. Thermal stability of alcohols // Int. J. Chem. Kinet., 1976. Vol. 8. P. 173–192. doi: 10.1002/kin.550080203.
15. Покидова Т. С., Денисов Е. Т., Шестаков А. Ф. Кинетические параметры и геометрия переходного состояния мономолекулярного распада спиртов // Нефтехимия, 2009. Т. 49. С. 363–373.
16. Ferguson H. A., Parworth C. L., Holloway T. B., Midgett A. G., Heard G. L., Setser D. W., Holmes B. E. Characterization of the unimolecular water elimination reaction from 1-propanol, 3,3,3-trifluoropropan-1-ol, 3,3,3-trifluoropropan-1-ol, and 3-chloropropan-1-ol // J. Phys. Chem. A, 2009. Vol. 113. P. 10013–10023. doi: 10.1021/jp905012rCCC:\$40.75.
17. Johnson M. V., Goldsborough S. S., Serinyel Z., O'Toole P., Larkin E., O'Malley G., Curran H. J. A shock tube study of *n*- and *iso*-propanol ignition // Energ. Fuel., 2009. Vol. 23. P. 5886–5898. doi: 10.1021/ef900726j.
18. El-Nahas A. M., Mangood A. H., Takeuchi H., Taketsugu T. Thermal decomposition of 2-butanol as a potential non-fossil fuel: A computational study // J. Phys. Chem. A, 2011. Vol. 115. P. 2837–2846. doi: 10.1021/jp110628k.
19. Rosado-Reyes C., Tsang W. Bond cleavage during isobutanol thermal decomposition and the breaking of C–C bonds in alcohols at high temperatures // J. Phys. Chem. A, 2013. Vol. 117. P. 10170–10177. doi: 10.1021/jp404877t.
20. Cooper S. P., Mulvihill C. R., Mathieu O., Petersen E. L. Isopropanol dehydration reaction rate kinetics measurement using H<sub>2</sub>O time histories // Int. J. Chem. Kinet., 2021. Vol. 53. P. 536–547. doi: 10.1002/kin.21463.
21. Bui B. H., Zhu R. S., Lin M. C. Thermal decomposition of iso-propanol: First-principles prediction of total and product-branching rate constants // J. Chem. Phys., 2002. Vol. 117. P. 11188–11195. doi: 10.1063/1.1522718.
22. Смирнов В. Н. Анализ двухканального распада Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> в рамках теории РРKM // Кинетика и катализ, 1997. Т. 38. С. 339–352.
23. Смирнов В. Н., Шубин Г. А., Арутюнов А. В., Власов П. А., Захаров А. А., Арутюнов В. С. Низкотемпературное воспламенение концентрированных смесей синтез-газа за отраженными ударными волнами // Хим. физика, 2022. Т. 41. С. 52–62. doi: 10.31857/S0207401X22110115.
24. Li H., Owens Z., Davidson F., Hanson R. A simple reactive gasdynamic model for the computation of gas temperature and species concentrations behind reflected shock waves // Int. J. Chem. Kinet., 2008. Vol. 40. P. 189–198. doi: 10.1002/kin.20305.
25. Smirnov V. N., Vlasov P. A. Effects of hydrocarbon impurities, vibrational relaxation, and boundary-layer-induced pressure rise on the ignition of H<sub>2</sub>–O<sub>2</sub>–Ar mixtures behind reflected shock // Int. J. Hydrogen Energ., 2021. Vol. 46. P. 9580–9594. doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.12.112.
26. NIST Chemical Kinetics Database Standard Reference Database 17, Version 7.1 (Web Version), Release 1.6.8 Data Version 2023. <https://kinetics.nist.gov/kinetics/>.

Поступила в редакцию 19.12.2023