

УДК 544.452

## Влияние Pt-Rh/Pt термопары на горение бензола, пиридина и пиррола в водяном паре при повышенном давлении\*

О.Н. Федяева, Д.О. Артамонов, А.А. Востриков

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

E-mail: fedyaeva@itp.nsc.ru

Представлены результаты исследования окисления бензола, пиридина и пиррола в плотном водяном паре при равномерном нагреве реактора. Из временных зависимостей температуры и давления реакционных смесей следует, что окисление топлив интенсифицируется каталитическим действием Pt-Rh/Pt термопары, введенной в центр реакционного объема. Показано, что температура воспламенения топлив  $T_{in}^*$  увеличивается в последовательности  $C_6H_6 < C_5H_5N < C_4H_4NH$ . Уменьшение коэффициента избытка топлива и плотности воды приводит к снижению температуры  $T_{in}^*$ . Установлено, что окисление бензола протекает в две стадии и характеризуется низкой степенью выгорания углерода. В обедненной топливом смеси горение пиридина сопровождается детонацией, инициируемой возникновением ударной волны в приповерхностной области Pt-Rh/Pt термопары. Увеличение плотности водяного пара препятствует полному выгоранию углерода. Особенности окисления топлив объясняются различием структуры их молекул и адсорбции компонентов реакционной смеси на поверхности платины.

**Ключевые слова:** бензол, пиррол, пиридин, Pt-Rh/Pt термопара, водяной пар, горение, детонация.

### Введение

Окисление обводненных токсичных отходов в сверхкритической воде (СКВ), происходящее при  $T > 647,1$  К,  $P > 22,1$  МПа, рассматривается в качестве наиболее эффективного и экологически безопасного способа их обезвреживания [1–4]. В отличие от традиционных способов сжигания окисление отходов в СКВ реализуется при существенно меньших температурах ( $T \leq 923$  К) за приемлемое время без образования токсичных интермедиатов [5]. Например, основными интермедиатами окисления пиррола и пиридина в среде воздуха и инертных газов являются акрилонитрил, синильная и изоциановая кислоты, а конечными продуктами —  $N_2$ , NO и  $NO_2$  [6–8]. В то же время, существуют классы соединений: ароматические и полициклические ароматические углеводороды, в том числе гетероциклические, — которые устойчивы к термолизу и окислению при  $T \leq 923$  К [3], что препятствует их быстрому полному превращению в СКВ.

Согласно исследованиям [9, 10], окисление органического топлива инициируется отрывом атома Н от его молекулы при реакции



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

Последующее взаимодействие радикалов R с кислородом приводит к образованию перокси-радикалов



накопление и распад которых определяет время задержки воспламенения. Очевидно, что этот параметр, так же как и температура воспламенения, зависит от величины энергии связи C-H в молекуле топлива. Как видно на рис. 1, где приведены энергии диссоциации связей C-H и N-H в молекулах бензола, пиррола и пиридина, рассчитанные с помощью квантово-химических методов [11], наименьшая величина  $E_{N-H}$  характерна для пиррола, а наибольшая  $E_{C-H}$  — для бензола. Однако, по мнению авторов [12], образование устойчивого пироллильного радикала в результате отрыва атома H от молекулы пиррола по механизму реакции (1) ингибирует его окисление и приводит к увеличению времени задержки воспламенения по сравнению с пиридином.

Согласно данным [13, 14], окисление бензола в СКВ ( $c_{C_6H_6} = 0,4-1,2$  ммоль/дм<sup>3</sup>,  $T = 752-860$  К,  $P = 13,9-27,8$  МПа, время пребывания в проточном реакторе  $\tau = 3-7$  с) протекает через образование сначала фенильного, а затем фенилпероксильного радикала соответственно при реакциях (1) и (2). В работе [14] было показано, что до 90 % углерода при окислении бензола переходит в CO<sub>2</sub>; среди остальных продуктов преобладают метан и фенол. При исследовании окисления бензола в более концентрированных растворах (мольное отношение C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> : H<sub>2</sub>O = (1,8–4,4)·10<sup>-2</sup>,  $T = 663-1075$  К,  $P = 28-90$  МПа) было обнаружено [15], что процесс реализуется по механизмам теплового и цепно-теплового взрыва. Результаты изучения окисления пиридина в СКВ ( $c_{C_5H_5N} = 13,8-51,9$  ммоль/дм<sup>3</sup>,  $T = 699-798$  К,  $P = 27,6$  МПа,  $\tau = 2,1-10,7$  с) показывают [16], что процесс инициируется отрывом атома H от молекулы пиридина при реакции (1) с последующим гидроксигированием ароматического кольца и образованием гидроксипиридина. Из данных по окислению пиридина в СКВ ( $T = 643-713$  К,  $P = 24,2$  МПа) в присутствии Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализатора [17] следует, что пиридин может быть полностью окислен при 653 К и 1000 %-ом избытке O<sub>2</sub>; в составе продуктов зарегистрированы N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O и нитрат-ионы. При изучении окисления пиррола в плотном водяном паре ( $T \leq 873$  К) авторами [18] была обнаружена зависимость скорости его превращения от наличия в реакторе продуктов коррозии (Fe<sub>2,66</sub>O<sub>4</sub>, FeO, CrFeO<sub>3</sub>, CuO, Cu<sub>2</sub>O), образующихся при взаимодействии азотной кислоты с конструкционными материалами. Было установлено, что соотношение между NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>O в продуктах окисления пиррола зависит от коэффициента избытка топлива и плотности водяного пара. Из анализа литературы следует, что имеющиеся данные по окислению бензола, пиридина и пиррола получены для разной плотности топлива, кислорода и водяного пара и не позволяют провести их сравнение.

Целью настоящей работы является выявление особенностей горения бензола, пиррола и пиридина, как простейших ароматических, в том числе N-содержащих соединений, в условиях высокой плотности реагентов и водяного пара в присутствии Pt-Rh/Pt термопары, используемой для измерения температуры реакционной смеси.

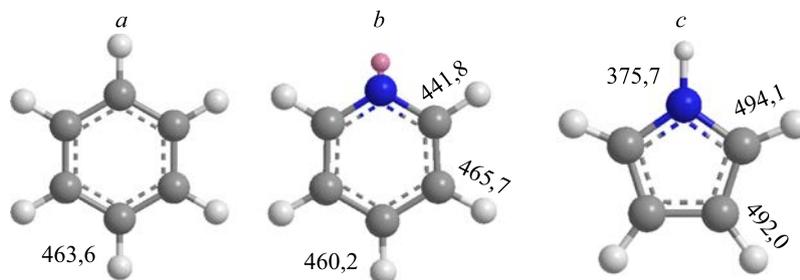


Рис. 1. Энергия диссоциации связей C-H и C-N (кДж/моль) в молекулах бензола (a), пиридина (b) и пиррола (c) по данным работы [11].

### Экспериментальная методика

Эксперименты проводились по методике [18, 19] с помощью изготовленного из нержавеющей стали трубчатого реактора длиной 90 мм с внешним и внутренним диаметрами соответственно 60 и 30 мм. Реактор размещался в печи, нагреваемой омическим нагревателем. Скорость нагрева регулировалась термопрограмматором, оснащенный ПИД-регулятором, и хромель-алюмелевой термопарой  $T_2$ , установленной в центральной части внешней стенки реактора. Дополнительно температура реактора контролировалась двумя хромель-алюмелевыми термопарами  $T_1$  и  $T_3$ , расположенными у его торцов. Температура реакционной смеси ( $T_{in}$ ) измерялась Pt-Rh/Pt (S-тип) термопарой, введенной в центр реакционного объема через торец реактора. Основная часть Pt-Rh/Pt термопары располагалась в двухканальной керамической оболочке. Выбор Pt-Rh/Pt термопары обусловлен её коррозионной стойкостью в окислительной атмосфере. Давление реагентов измерялось мембранным тензодатчиком, предел измерения которого равен 100 МПа. Согласно паспортным данным, погрешности измерения температуры и давления составляют соответственно  $\pm 1,5$  К и  $\pm 0,03$  МПа. Временные зависимости температуры и давления регистрировались в цифровом виде с частотой 10 Гц. Реагенты подавались в вакуумированный реактор по капилляру, сваренному в центральную часть боковой стенки реактора, через регулировочный вентиль. Объем реактора, находящийся внутри печи (реакционный объем), равнялся  $67,1$  см<sup>3</sup>, а объем реактора вне печи (куда входит канал ввода термопары  $T_{in}$  в реактор и капилляров, связывающих реактор с регулировочным вентилем подачи реагентов и запорным вентилем датчика давления) составлял  $1,8$  см<sup>3</sup>.

В опытах использовались бензол (99,8 % мас.), пиридин (99,3 % мас.), пиррол (99 % мас.), кислород (99,95 % об.) и дистиллированная вода. Порядок проведения опытов был следующий. Для предотвращения конденсации топлива (температура кипения бензола, пиридина и пиррола равна соответственно 353, 389 и 403 К [20]) в непрогретаемых объемах реактора последние заполнялись водой. Для этого в вакуумированный реактор через резиновую мембрану с помощью шприца заправлялось  $2,5$  см<sup>3</sup> воды, затем реактор нагревался до 403 К и выдерживался при этой температуре в течение 45 мин (при этом часть воды ( $\approx 1,8$  см<sup>3</sup>) переконденсировалась в непрогретаемые объемы). После охлаждения реактора до 303 К в него последовательно заправлялось определенное количество топлива, воды и кислорода до заданного давления. Затем реактор нагревался со скоростью 1 К/мин.

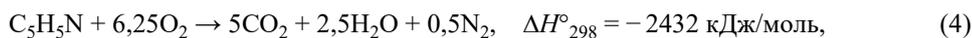
Парциальное давление кислорода  $P(O_2)$ , количество топлива  $n_0(F)$ , кислорода  $n_0(O_2)$  и воды  $n_0(H_2O)$  в прогретаемой части реактора, коэффициент избытка топлива  $\varphi_F$  и степень разбавления  $x_D$  приведены в табл. 1. Количество  $n_0(O_2)$ , необходимое для полного окисления топлива, определялось исходя из стехиометрии следующих реакций:



Условия экспериментов

Таблица 1

Опыт №	Топливо	$P(O_2)$ , МПа	Количество компонентов, ммоль			$\varphi_F$	$x_D$ , мол. %
			$n_0(F)$	$n_0(O_2)$	$n_0(H_2O)$		
1	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> NH	2,21	10,1	58,0	60	0,91	47
2	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> NH	2,51	10,1	66,4	50	0,80	40
3	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> NH	2,20	10,1	56,9	110	0,93	62
4	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N	2,41	9,9	63,4	50	0,98	41
5	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N	3,00	9,9	78,9	50	0,78	36
6	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N	2,43	9,9	63,1	100	0,98	58
7	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	2,77	7,8	73,0	50	0,80	38
8	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	2,28	7,8	59,5	100	0,98	60



здесь величины  $\Delta H^\circ_{298}$  рассчитаны исходя из условия, что все вещества находятся в газовом состоянии.

Коэффициент избытка топлива и степень разбавления рассчитывались по формулам

$$\varphi_F = k \cdot n_0(\text{F}) / n_0(\text{O}_2), \quad (6)$$

$$x_D (\%) = 100 \cdot n_0(\text{H}_2\text{O}) / [n_0(\text{H}_2\text{O}) + n_0(\text{F}) + n_0(\text{O}_2)], \quad (7)$$

где  $k$  — стехиометрический коэффициент перед  $\text{O}_2$  в реакциях (3)–(5).

Состав и количество газовых продуктов, образовавшихся при окислении топлива, определялись с помощью квадрупольного масс-спектрометра MS 7303 по методике [21]. Степень выгорания углерода  $\alpha_C$  и доля азота  $\beta_N$ , перешедшего в  $\text{N}_2$ , рассчитывались по формулам

$$\alpha_C (\%) = 100n(\text{CO}_2) / i \cdot n_0(\text{F}), \quad (8)$$

$$\beta_N (\%) = 100n(\text{N}_2) / 0,5n_0(\text{F}), \quad (9)$$

где  $n(\text{CO}_2)$  и  $n(\text{N}_2)$  — количество диоксида углерода и азота в продуктах,  $i$  — количество атомов углерода в молекуле топлива.

### Результаты и их обсуждение

Изменение разности температур  $\Delta T = T_{\text{in}} - T_{\text{out}}$  и давления реакционной смеси  $P$  в зависимости от температуры  $T_{\text{out}}$  при окислении топлив в опытах 1–4 и 6–8 показано на рис. 2. Здесь и ниже  $T_{\text{out}}$  соответствует заданному увеличению температуры стенки реактора со скоростью 1 К/мин (в отсутствие тепловыделения температура  $T_{\text{out}}$  соответствует температуре  $T_2$ , регистрируемой термопарой  $T_2$ ), а  $T_{\text{in}}$  — температура реакционной смеси, измеряемая внутренней термопарой. На фоне увеличения  $T_{\text{out}}$  во всех опытах наблюдается прирост температуры  $\Delta T$ , вызванный воспламенением топлива. Начальный и конечный участки кривых  $\Delta T(T_{\text{out}})$  лежат в отрицательной области значений  $\Delta T$  из-за отставания температуры реакционной смеси от температуры стенки реактора.

В табл. 2 приведены следующие параметры кривых  $\Delta T(T_{\text{out}})$  и реакционной смеси:  $T_{\text{out}}^*$  и  $T_{\text{in}}^*$  — соответственно температуры стенки реактора и реакционной смеси, при которых происходит воспламенение;  $T_{\text{out}}^f$  и  $T_{\text{in}}^f$  — температуры, соответствующие окончанию окисления и выходу кривой на базовую линию (базовая линия представляла бы собой прямую, соединяющую прямолинейные участки зависимости  $\Delta T(T_{\text{out}})$  до и после окисления (на рисунках не приведена));  $t_{\text{ox}}$  — продолжительность окисления;  $T_{\text{out}}^{\text{max}}$  и  $T_{\text{in}}^{\text{max}}$  — температуры, соответствующие максимуму кривой  $\Delta T(T_{\text{out}})$ ;  $\Delta T^{\text{max}}$  — максимальный прирост температуры;  $C_v$  — величины изохорной теплоемкости реакционной смеси, определенные по справочным данным [20, 22];  $\Delta T_{\text{ad}}$  — расчетные величины прироста температуры реакционной смеси из-за тепловыделения при реакциях (3)–(5) в адиабатических условиях. Методика расчета вышеперечисленных величин приведена в работах [18, 19].

Как видно из табл. 2, температура воспламенения топлив  $T_{\text{in}}^*$  увеличивается в последовательности: бензол < пиридин < пиррол. Уменьшение коэффициента избытка топлива  $\varphi_F$  и степени разбавления  $x_D$  приводит к снижению температуры  $T_{\text{in}}^*$ . Из справочных данных по плотности воды [22], величин  $n_0(\text{H}_2\text{O})$  и объема реактора, свободного для газа, следует, что при  $n_0(\text{H}_2\text{O}) = 50, 60, 100$  и  $110$  ммоль (табл. 1) вода полностью испарится

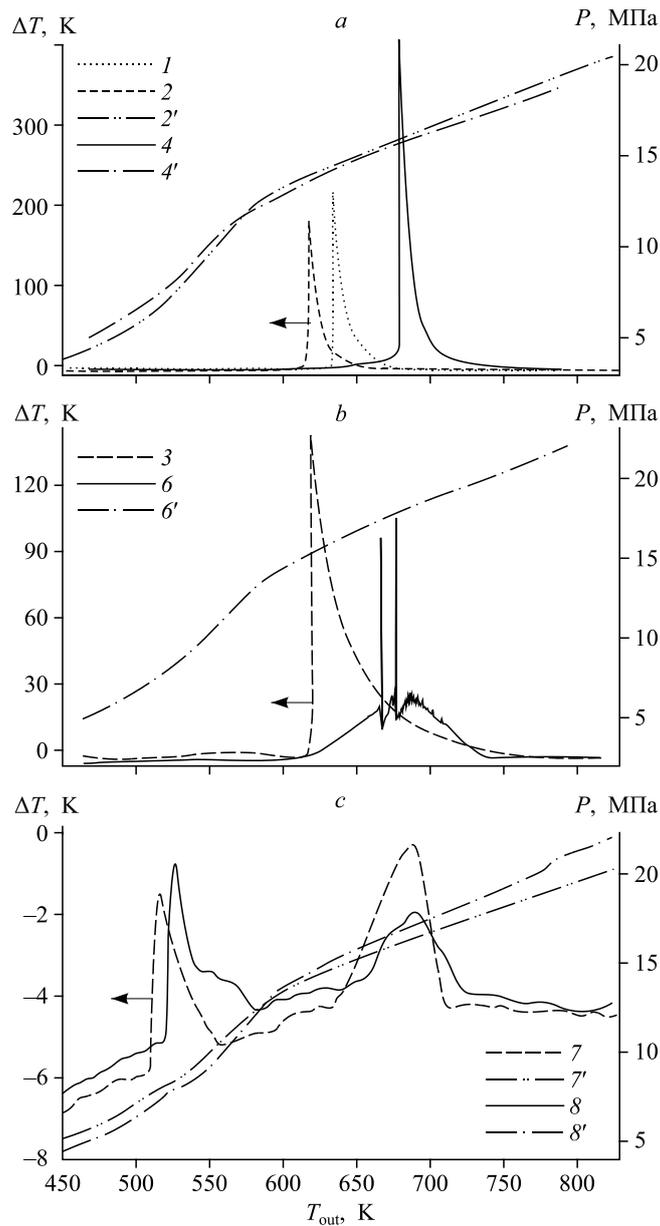


Рис. 2. Зависимости прироста температуры  $\Delta T$  (1–4, 6–8) и давления  $P$  (2', 4', 6'–8') реакционной смеси от заданной температуры реактора  $T_{out}$  при окислении пиррола (а), пиридина (b) и бензола (c) в водяном паре. Номера кривых соответствуют номерам опытов в табл. 1.

соответственно при 501, 511, 541 и 546 К. Это означает, что к моменту воспламенения топлива вся вода находилась в газовой фазе и энергия, выделяющаяся при его окислении, не расходовалась на испарение воды. Таким образом, тепловыделение, регистрируемое термопарой  $T_{in}$ , определяется теплоемкостью реакционной смеси и экзотермическими реакциями окисления топлива в газовой фазе и на поверхности термопары. Экзотермические реакции на стенке реактора почти не влияют на показания термопары  $T_{in}$

Таблица 2

Характеристические точки кривых на рис. 2, 3 и термодинамические параметры реакционной смеси

Опыт №	Топливо	$T_{out}^*$ , К	$T_{in}^*$ , К	$T_{out}^f$ , К	$T_{in}^f$ , К	$t_{ox}$ , мин	$T_{out}^{max}$ , К	$T_{in}^{max}$ , К	$\Delta T^{max}$ , К	$C_v$ , Дж/К	$\Delta T_{ad}$ , К
1	$C_4H_4NH$	615	612	693	690	78	634	847	215	4,7	4915
2	$C_4H_4NH$	603	599	718	714	114	617	799	185	4,5	4594
3	$C_4H_4NH$	615	612	770	766	155	620	763	145	6,8	3397
4	$C_5H_5N$	591	587	777	772	186	679	1086	410	4,5	5338
5	$C_5H_5N$	522	518	665	661	143	658	1728	1074	4,9	4932
6	$C_5H_5N$	612	608	750	746	138	677	781	108	6,6	3640
7	$C_6H_6$	508	503	—	—	207	516	514	4	4,6	5405
		641	637	715	711		688	687	4		
8	$C_6H_6$	519	514	—	—	216	525	524	4	5,1	4822
		656	652	735	731		688	686	2		

из-за высокой теплопроводности ( $\lambda = 21$  Вт/(м·К)) и теплоемкости ( $C = 548$  Дж/(кг·К)) нержавеющей стали [23], а также стабилизирующего действия термопрограмматора, который регулирует нагрев реактора уменьшением мощности нагревателя. Отметим, что выделение тепла при полном окислении топлива ( $Q = n_0(F) \cdot \Delta H_{298}^\circ = 23,1 - 25,5$  кДж) в адиабатических условиях может привести к увеличению температуры реактора массой 3,6 кг на 12 – 13 К или температуры газа, содержащегося в реакторе, при газофазном горении на несколько тысяч градусов (табл. 2). Из-за отвода тепла от реакционной системы прирост температуры  $\Delta T^{max}$  был существенно меньше величины  $\Delta T_{ad}$ .

Как видно из табл. 2 и рис. 2, максимальный прирост температуры  $\Delta T^{max}$  при окислении пиррола и пиридина в опытах 2, 4, 6 варьируется от 108 до 410 К и не отражается на зависимостях  $P(T_{out})$ . Это означает, что топливо окислялось непосредственно на поверхности Pt-Rh/Pt термопары. Поскольку платина и платинородиевый сплав обладают близкими свойствами [24, 25], окисление протекало как на поверхности открытого участка проводников, так и на поверхности спая. Оценка показывает, что тепловые затраты на нагрев открытого конца термопары с диаметром и длиной проводников соответственно 0,35 и 12 мм и диаметром спая 1,0 мм на величину  $\Delta T^{max} = 185$  К составляют 1,1 Дж и соответствуют тепловыделению при окислении  $\approx 0,5$  мкмоль пиррола при реакции (3). При оценке плотность и теплоемкость платины принимались равными  $\rho_{Pt} = 21,45$  г/см<sup>3</sup> и  $C_{Pt} = 132$  Дж/(кг·К).

Окисление топлив непосредственно на поверхности Pt-Rh/Pt термопары может являться следствием диссоциативной адсорбции молекул кислорода, пиррола и пиридина на поверхности платины. С помощью методов термической десорбции и спектроскопии в работе [26] было показано, что при 300 К на поверхности Pt(111) происходит образование орто-пиридинильного радикала, а при  $T > 425$  К в результате диспропорционирования этого радикала на поверхности Pt(111) образуются продукты раскрытия цикла. В работах [27, 28] было установлено, что при адсорбции пиррола на поверхности Pt(111) из-за диссоциации связи N-H происходит образование связи N-Pt и последующее раскрытие цикла. В исследовании [29] было установлено, что при адсорбции на поверхности Pt(111) молекула  $O_2$  образует пероксид, где каждый атом кислорода связан с атомом Pt. При нагревании связь O-O разрывается, а связанный кислород сохраняется на поверхности платины. Поскольку энергия диссоциации молекулы  $O_2$  равна 498 кДж/моль [30], а энергия диссоциации связи Pt-O уменьшается от 405 до 270 кДж/моль с увеличением степени покрытия платины кислородом [29], то окисление топлива на поверхности платины происходит с меньшей энергией активации, чем в газовой фазе. Очевидно, что снижение температуры воспламенения  $T_{in}^*$  при уменьшении величины  $\phi_F$  в опытах 2 и 5 по сравнению с опытами 1 и 4 вызвано увеличением степени покрытия платины кислоро-

дом и, как следствие, ускорением окисления. Наиболее ярко этот эффект проявился при окислении пиридина в обедненной топливом смеси.

На рис. 3а приведены зависимости прироста температуры и давления реакционной смеси от температуры  $T_{out}$  в опыте 5. Видно, что окисление пиридина сопровождалось взрывом. Это привело не только к значительному приросту температуры реакционной смеси ( $T_{in}^{max} = 1728$  и  $\Delta T^{max} = 1074$  К), но и, в отличие от остальных опытов, к увеличению температуры стенки реактора. На рис. 3б показаны зависимости температуры термопар  $T_1 - T_3$  и изменение мощности омического нагревателя  $W$  от заданной температуры  $T_{out}$ . Видно, в момент максимального тепловыделения при  $T_{out}^{max} = 658$  К температура термопар  $T_1$ ,  $T_2$  и  $T_3$  увеличилась соответственно на 7, 10 и 3 К относительно температуры  $T_{out}$ . При увеличении температуры  $T_2$  выше заданного значения омический нагреватель отключился ( $W = 0$  Вт), что из-за его инерционности привело к уменьшению температуры стенки реактора ниже заданного значения  $T_{out}$  (см. вкладку на рис. 3б).

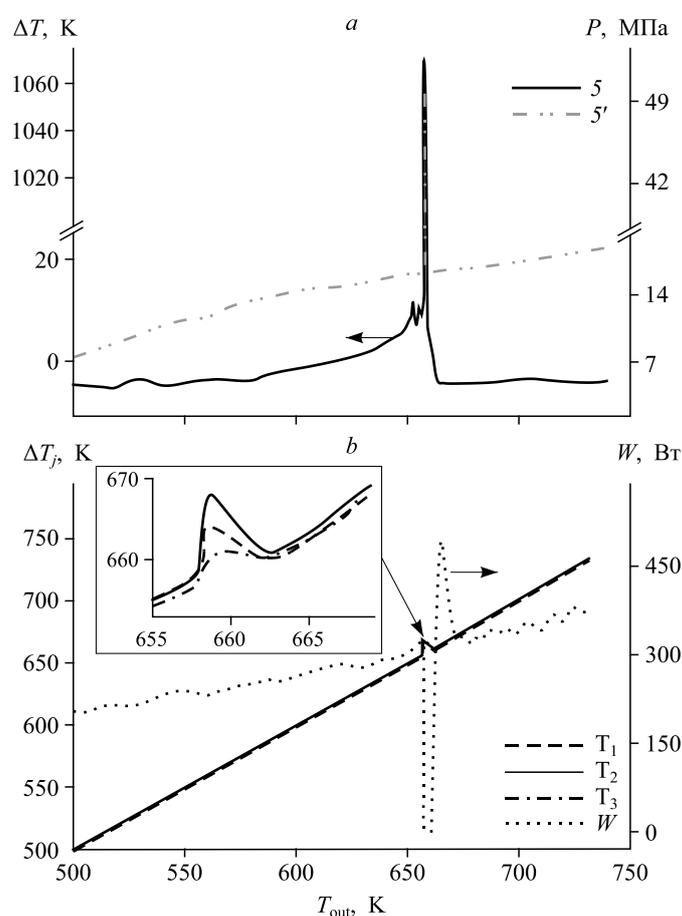


Рис. 3. Зависимости прироста температуры  $\Delta T$  (5) и давления  $P$  (5') реакционной смеси (а), температуры термопар  $T_1 - T_3$  и мощности омического нагревателя  $W$  (б) от заданной температуры реактора  $T_{out}$  при окислении пиридина в опыте 5.

На вкладке в увеличенном масштабе показана область резкого изменения температуры термопар  $T_1 - T_3$ .

Последующее увеличение мощности нагревателя обеспечило выход реактора на заданный температурный режим.

Исходя из того, что взрыв был кратковременным и завершился почти полным выгоранием топлива (уменьшением величины  $\Delta T$  до базового уровня (рис. 3а)), можно предположить, что в опыте 5 имела место детонация реакционной смеси, которую инициировало возникновение ударной волны в приповерхностной области Pt-Rh/Pt термопары. Появление ударной волны могло быть вызвано высокой скоростью тепловыделения из-за значительно большей частоты столкновений активных частиц в адсорбированном слое, чем в газовой фазе. Оценка показывает, что скорость детонации  $D$  в опыте 5 могла достигать 2330 м/с (из-за окисления части пиридина до начала детонации величина  $D$  была меньше рассчитанной). Здесь скорость детонации рассчитывалась исходя из условия Чепмена–Жуге по формуле [31]

$$D = [2q(\gamma^2 - 1)]^{0,5}, \quad (10)$$

где  $q$  — тепловыделение при реакции (4), отнесенное к массе веществ, заправленных в реактор;  $\gamma = C_p/C_v$  — показатель адиабаты. Величины  $C_p$  и  $C_v$  для смеси  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2/\text{O}_2$  при  $T_{\text{in}}^{\text{max}} = 1728$  К рассчитывались с помощью справочных данных [22, 32]; количество компонентов смеси определялось в предположении полного окисления пиридина при реакции (4).

Кривая 5' (рис. 3а) показывает, что в момент максимального тепловыделения давление реакционной смеси увеличилось от 15,7 до 50,2 МПа. Исходя из количества компонентов, заправленных в реактор (табл. 1), в предположении полного окисления пиридина при реакции (4) с помощью уравнения состояния идеального газа легко оценить, что температуре  $T_{\text{in}}^{\text{max}} = 1728$  К соответствует давление 31,3 МПа. Различие в измеренной и рассчитанной величинах давления является, по-видимому, следствием перехода энергии хаотического (теплого) движения молекул в их направленное движение в детонационной волне, которое при торможении создает избыточное давление.

Очевидно, что меньшие величины температуры воспламенения  $T_{\text{in}}^*$  и большие величины максимального прироста температуры  $\Delta T^{\text{max}}$  при окислении пиридина, по сравнению с окислением пиррола ( $x_D \leq 47$  % мол.), являются следствием не только образования устойчивого пиррольного радикала [12], но и большей величины энергии адсорбции пиридина, чем пиррола на поверхности Pt [33].

Зависимости  $\Delta T(T_{\text{out}})$ , полученные при окислении пиррола в опытах 1–3 ( $x_D = 40$  – 62 % мол.), имеют одинаковый вид (см. рис. 2а и 2б). Однако увеличение степени разбавления в опыте 6 (до  $x_D = 58$  % мол.) привело к изменению динамики окисления пиридина, что проявилось в многочисленных кратковременных скачках температуры  $\Delta T$  (рис. 2б), не превышающих  $\Delta T^{\text{max}} = 108$  К (табл. 2). Можно предположить, что скачки температуры  $\Delta T$  на кривой 6 вызваны периодическим истощением пиридина в приповерхностной области Pt-Rh/Pt термопары из-за высокой плотности водяного пара и образования устойчивых комплексов  $\{\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n\}$  [34]. Другим фактором, влияющим на скорость окисления топлив в водяном паре, могла быть диссоциация молекул воды на поверхности Pt-Rh/Pt термопары. С помощью квантово-химических методов установлено [35], что в присутствии адсорбированного кислорода на поверхности платины диссоциация воды при реакции



протекает с меньшей энергией активации, чем в его отсутствие. Очевидно, что дополнительная генерация ОН-групп на поверхности Pt могла способствовать увеличению скорости окисления пиридина и пиррола. С другой стороны, увеличение плотности водяного пара, и следовательно, увеличение количества адсорбированных молекул воды на

поверхности Pt может приводить к уменьшению количества адсорбированных молекул топлива и кислорода и, как следствие, снижать скорость окисления.

В отличие от пиридина и пиррола бензол в водяном паре окисляется со значительно меньшей скоростью. На это указывает увеличение времени окисления  $t_{ox}$  (табл. 2) и то, что при близких величинах тепловыделения во всех опытах ( $Q = 23,1 - 25,5$  кДж) кривые 7 и 8 не перешли в положительную область величин  $\Delta T$  (рис. 2с). Кроме того, кривые 7 и 8 характеризуются наличием двух максимумов, что свидетельствует о двухстадийном процессе аналогично окислению пропана и пропена [19, 36]. Результаты [37] показали, что при 300–500 К бензол на поверхности Pt(111) окисляется с высокой скоростью. Однако, как следует из данных [38, 39], при наличии водяного пара в реакционной системе скорость окисления бензола на поверхности Pt снижается. Авторами [38] был сделан вывод о том, что наличие адсорбированной воды (ОН-групп, см. реакцию (11)) на поверхности Pt приводит к образованию интермедиатов, окисление которых протекает с большей энергией активации. По мнению авторов [39], адсорбированная вода на поверхности Pt блокирует доступ молекул бензола к активным центрам, что способствует увеличению энергии активации процесса. В целом совокупность полученных результатов и литературных данных позволяют заключить, что наличие водяного пара в реакционной системе ингибирует окисление бензола на поверхности Pt-Rh/Pt термпары, но не препятствует (или улучшает при небольшой плотности водяного пара) окислению N-содержащих ароматических соединений. Последнее может являться следствием сравнимых величин энергии адсорбции пиррола, пиридина и воды на поверхности Pt.

Результаты масс-спектрометрического анализа газовых продуктов окисления топлив приведены в табл. 3. Видно, что наибольшая степень выгорания углерода получена при окислении пиррола, а наименьшая, как следует и из данных рис. 2с, — при окислении бензола. Состав конденсированных продуктов окисления бензола не определялся. Однако, исходя из данных [14], можно предположить, что часть бензола конвертировалась в фенол. При окислении пиридина большая доля азота переходит в  $N_2$ , чем при окислении пиррола. Отметим, что в отличие от результатов [6–8], в настоящей работе акрилонитрил, синильная и изоциановая кислоты не обнаружены в продуктах окисления пиррола и пиридина. Это может быть результатом как меньшей величины активационного барьера образования  $NH_3$ , чем  $HCN$  в присутствии воды [40], так и гидролиза цианидов в водной среде [41]. Наличие  $H_2$ ,  $CO$  и  $CH_4$  в составе продуктов является, по видимому, результатом реакций парового риформинга, водяного газа, частичного окисления углеводородов и пиролиза. Увеличение плотности воды приводит к уменьшению как доли азота, перешедшего в  $N_2$ , так и степени выгорания углерода, то есть препятствует полному выгоранию топлив.

Таблица 3

Результаты масс-спектрометрического анализа газовых продуктов

Опыт №	Топливо	Состав продуктов, ммоль							$\alpha_C$ , мол. %	$\beta_N$ , мол. %
		$H_2$	$CH_4$	$CO_2$	$CO$	$O_2$	$N_2$	$N_2O$		
1	$C_4H_4NH$	0,08	0,07	39,68	0,02	3,17	3,97	0,59	98,2	78,6
2	$C_4H_4NH$	0	0,06	39,71	0,15	7,13	4,19	0,79	98,3	83,0
3	$C_4H_4NH$	0,03	0,06	39,71	0,03	2,72	3,51	1,00	98,3	69,5
4	$C_3H_5N$	0,08	0,10	44,09	0,13	3,16	3,30	0,88	89,1	66,7
5	$C_3H_5N$	0,07	0,07	46,61	0,17	17,14	4,11	0,31	94,2	83,0
6	$C_3H_5N$	0,22	0,22	40,01	0,01	4,69	2,31	0,18	80,8	46,7
7	$C_6H_6$	0	0,04	37,22	0,28	15,66	–	–	79,5	–
8	$C_6H_6$	0,10	0,06	35,70	0,06	3,86	–	–	76,3	–

## Заключение

В представленной работе впервые проведено сравнительное исследование особенностей горения бензола, пиридина и пиррола в водяном паре в условиях высокой плотности компонентов реакционной смеси. Методика основана на измерении временных зависимостей температуры реакционной смеси с помощью Pt-Rh/Pt термопары, введенной в центр реакционного объема, при равномерном медленном нагреве реактора. Показано, что окисление бензола в водяном паре протекает в две стадии и характеризуется низкой степенью выгорания углерода. Динамика окисления пиридина зависит от коэффициента избытка топлива и плотности водяного пара; при небольшой плотности водяного пара в обедненной топливом смеси горение пиридина сопровождается детонацией, инициируемой в приповерхностной области Pt-Rh/Pt термопары. Изменение коэффициента избытка топлива и/или плотности воды не приводит к существенному изменению динамики и механизмов окисления пиррола. Наблюдаемые особенности обусловлены различием структуры молекул топлив и их адсорбции на поверхности платины в присутствии водяного пара.

Авторы благодарят М.Я. Сокола за помощь в проведении экспериментов.

## Список обозначений

$C$ — теплоемкость, Дж/К,	$P$ — давление, МПа,
$c$ — концентрация, моль/дм <sup>3</sup> ,	$Q$ — тепловыделение, кДж,
$D$ — скорость детонации, м/с,	$q$ — удельное тепловыделение, кДж/г,
$E$ — энергия связи, кДж/моль,	$T$ — температура, К,
$i$ — количество атомов углерода,	$t$ — время, мин,
$H$ — энтальпия, кДж/моль,	$W$ — мощность, Вт,
$k$ — стехиометрический коэффициент,	$x$ — степень разбавления, % мол.
$n$ — количество вещества, ммоль,	

## Греческие символы

$\alpha$ — степень выгорания, % мол.,	$\lambda$ — теплопроводность, Вт/м·К,
$\beta$ — доля азота, перешедшего в N <sub>2</sub> , % мол.,	$\rho$ — плотность, г/см <sup>3</sup> ,
$\gamma$ — показатель адиабаты,	$\tau$ — время пребывания, с,
$\Delta$ — прирост,	$\varphi$ — коэффициент избытка топлива.

## Надстрочные индексы

* — параметр воспламенения,	f — окончание окисления.
-----------------------------	--------------------------

## Подстрочные индексы

ad — адиабатический,	N — азот,
C — углерод,	out — внешняя термопара,
D — разбавитель,	ox — окисление,
F — топливо,	p — изобарный,
in — внутренняя термопара,	v — изохорный.
j — номер термопары,	

## Список литературы

1. Mylapilli S.V.P., Reddy S.N. Sub and supercritical water oxidation of pharmaceutical wastewater // J. Envir. Chem. Eng. 2019. Vol. 7, Iss. 3. P. 103–165.
2. Zhang S., Zhang Z., Zhao R., Gu J., Liu J., Örmeci B., Zhang J. A review of challenges and recent progress in supercritical water oxidation of wastewater // Chem. Eng. Commun. 2017. Vol. 204, Iss. 3. P. 265–282.
3. Федяева О.Н., Востриков А.А. Утилизация токсичных органических веществ в сверхкритической воде // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2012. Т. 7, № 1. С. 64–88.
4. Marrone P.A. Supercritical water oxidation — current status of full-scale commercial activity for waste destruction // J. Supercrit. Fluids. 2013. Vol. 79. P. 283–288.
5. Jiang Z., Li Y., Wang S., Gui C., Yang C., Li J. Review on mechanism and kinetics for supercritical water oxidation processes // Appl. Sci. 2020. Vol. 10, No. 14. P. 4937–1–4937–42.
6. Lumberas M., Alzueta M.U., Millera A., Bilbao R. A study of pyrrole oxidation under flow reaction conditions // Combust. Sci. Tech. 2001. Vol. 172. P. 123–139.

7. Tian Z., Li Y., Zhang T., Zhu A., Cui Z., Qi F. An experimental study of low-pressure premixed pyrrole/oxygen/argon flames with tunable synchrotron photoionization // *Combust. Flame* 2007. Vol. 151. P. 347–365.
8. Wu L.-N., Tian Z.-Y., Weng J.-J., Yu D., Liu Y.-X., Tian D.-X., Cao C.-C., Zou J.-B., Zhang Y., Yang J.-Z. Experimental and kinetic study on the low-temperature oxidation of pyridine as a representative of fuel-N compounds // *Combust. Flame*. 2019. Vol. 202. P. 394–404.
9. Semenov N.N. Some problem relating to the chain reactions and to the theory of combustion // Nobel Lecture. December 11, 1956. 28 p. [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/1956/semenov-lecture.pdf](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1956/semenov-lecture.pdf).
10. 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.
11. Barckholtz C., Barckholtz T., Hadad C.M. C-H and N-H bond dissociation energies of small aromatic hydrocarbons // *J. Am. Chem. Soc.* 1999. Vol. 121, No. 3. P. 491–500.
12. MacNamara J.P., Simmie J.M. The high temperature oxidation of pyrrole and pyridine; ignition delay times measured behind reflected shock waves // *Combust. Flame*. 2003. Vol. 133. P. 231–239.
13. DiNaro J.L., Howard J.B., Green W.H., Tester J.W., Bozzel J.W. Elementary reaction mechanism for benzene oxidation in supercritical water // *J. Phys. Chem. A*. 2000. Vol. 104. P. 10576–10586.
14. DiNaro J.L., Tester J.W., Howard J.B., Bozzel J.W. Experimental measurement of benzene oxidation in supercritical water // *AIChE J.* 2000. Vol. 46. P. 2274–2284.
15. Востриков А.А., Псаров С.А. Горение бензола в сверхкритической воде // *Письма в ЖТФ*. 2004. Т. 30, № 3. С. 24–30.
16. Crain N., Tebbal S., Li L., Gloyna E.F. Kinetics and reaction pathways of pyridine oxidation in supercritical water // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1993. Vol. 32. P. 2259–2268.
17. Aki S., Abraham M.A. Catalytic supercritical water oxidation of pyridine: Kinetics and mass transfer // *Chem. Eng. Sci.* 1999. Vol. 54. P. 3533–3542.
18. Fedyaeva O.N., Artamonov D.O., Vostrikov A.A. Heterogeneous-homogeneous oxidation of pyrrole in water vapor at elevated pressure // *Combust. Flame*. 2019. Vol. 210. P. 182–192.
19. Федяева О.Н., Артамонов Д.О., Сокол М.Я., Востриков А.А. Горение пропана в среде аргона, диоксида углерода и водяного пара при повышенном давлении // *Теплофизика и аэромеханика*. 2019. Т. 26, № 4. С. 643–654.
20. NIST Chemistry WebBook. NIST Standard Reference Database Number 69 / Eds. P.J. Linstrom, W.G. Mallard National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, 2018. <https://webbook.nist.gov/chemistry>.
21. Федяева О.Н., Востриков А.А., Шишкин А.В., Сокол М.Я., Борисова Л.С., Каширцев В.А. Конверсия бурого угля в суб- и сверхкритической воде при периодическом сбросе давления // *Сверхкритические флюиды: теория и практика*. 2011. Т. 6, № 4. С. 60–76.
22. Lemmon E.W., McLinden M.O., Freid D.G. Thermophysical properties of fluid systems. NIST chemistry Web-Book, NIST standard reference database No 69 / Eds. P.J. Linstrom, W.G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD2018: 20899. <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid>.
23. Гува А.Я. Краткий теплофизический справочник. Новосибирск: Сибвузиздат, 2002. 300 с.
24. Grandier P., Lecomte J.J., Leclercq L., Leclercq G. Kinetics of the CO + O<sub>2</sub> reaction over three-way Pt-Rh catalysts // *Appl. Catalysis A: General*. 2001. Vol. 218. P. 257–267.
25. Owczarek S., Lamberts S.V., Bryl R., Barro C., Croquet O., Markowski L., de Bocarme T.V. Oxygen adsorption, subsurface oxygen layer formation and reaction with hydrogen on surfaces of a Pt-Rh alloy nanocrystal // *Topic in Catalysis*. 2020. Vol. 63. P. 1522–1531.
26. Grassian V.H., Muetterties E.L. Electron energy loss and thermal desorption spectroscopy of pyridine adsorbed on Pt (111) // *J. Phys. Chem.* 1986. Vol. 90. P. 5900–5907.
27. Tourillon G., Raaen S., Skotheim T.A., Sagurton M., Garrett R., Williams G.P. A near edge X-ray adsorption fine structure study of the adsorption of pyrrole and N-methylpyrrole on Pt(111): orientation and dissociation of the adsorbed molecules // *Surf. Sci.* 1987. Vol. 184. P. L345–L354.
28. Kliewer C.J., Bieri M., Somorjai G.A. Pyrrole hydrogenation over Rh(111) and Pt(111) single crystal surface and hydrogenation promotion mediated by 1-methylpyrrole: a kinetic and sum-frequency generation vibrational spectroscopy study // *J. Phys. Chem. C*. 2008. Vol. 112. P. 11373–11378.
29. Зюбин А.С., Зюбина Т.С., Добровольский Ю.А., Волохов В.М. Поведение кислорода на поверхности платины: квантово-химическое моделирование // *Журн. неорганической химии*. 2013. Т. 58, № 7. С. 907–911.
30. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Константы неорганических веществ: справочник. М.: Дрофа, 2006. 685 с.
31. Зельдович Я.Б., Компанец А.С. Теория детонации. М.: Гостехиздат, 1955. 268 с.
32. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972. 720 с.
33. K unaseth M., Poldorn P., Junkeaw A., Meeprasert J., Rungnim C., Namuangruk S., Kungwan N., Inntam C., Jungsuttiwong S. A DFT study of volatile organic compounds adsorption on transition metal deposited graphene // *Appl. Surf. Sci.* 2017. Vol. 396. P. 1712–1718.
34. Choudhary A., Chandra A. Spatially resolved structure and dynamics of the hydration shell of pyridine in sub- and supercritical water // *J. Molecular Liquids*. 2019. Vol. 287. P. 110881-1–110881-12.
35. Ranea V.A., Mola E.E. Oxygen assisted H<sub>2</sub>O dissociation on the Pt{110}(1×2) surface from first principles // *Surface Sci.* 2014. Vol. 627. P. 42–48.

36. Fedyaeva 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. Thermophys.* 2018. Vol. 27, No 4. P. 405–414.
37. Marsh A.L., Gland J.L. Mechanisms of deep benzene oxidation on the Pt(111) surface using temperature-programmed reaction methods // *Surf. Sci.* 2003. Vol. 536. P. 145–154.
38. Marsh A.L., Gland J.L. Effect of co-adsorbed water on deep oxidation mechanisms: temperature-programmed reactions of benzene and hydroxyl on the Pt(111) surface // *Catalysis Lett.* 2004. Vol. 93, No. 3–4. P. 165–170.
38. Zhang M., Zhou B., Chuang K.T. Catalytic deep oxidation of volatile organic compounds over fluorinated carbon supported platinum catalysts at low temperatures // *Appl. Catalysis B: Environ.* 1997. Vol. 13. P. 123–130.
39. Liu J., Lu Q., Jiang X., Hu B., Zhang X., Dong C., Yang Y. Theoretical investigation of the formation mechanism of NH<sub>3</sub> and HCN during pyrrole pyrolysis: the effect of H<sub>2</sub>O // *Molecules.* 2018. Vol. 23, No. 4. P. 711-1–711-11.
40. Oulego P., Laca A., Diaz M. Kinetic and pathways of cyanide degradation at high temperatures and pressures // *Environ. Sci. Technol.* 2013. Vol. 47. P. 1542–1549.

*Статья поступила в редакцию 26 марта 2021 г.,  
после доработки — 3 мая 2021 г.,  
принята к публикации 18 мая 2021 г.*