

ПРОМОТИРОВАНИЕ И ИНГИБИРОВАНИЕ ВОДОРОДНО-КИСЛОРОДНОГО ПЛАМЕНИ ДОБАВКАМИ ТРИМЕТИЛФОСФАТА

Т. А. Большова, О. П. Коробейничев

Институт химической кинетики и горения СО РАН, 630090 Новосибирск, korobein@kinetics.nsc.ru

Представлены результаты численного моделирования ламинарного водородно-кислородного пламени с добавкой триметилфосфата при различных давлениях и составах горючей смеси. Расчеты проведены с использованием пакета программ PREMIX и CHEMKIN-II. Обнаружены промотирование пламени фосфорсодержащими добавками при субатмосферных давлениях и ингибирование при атмосферном давлении. Кинетический анализ показал, что за оба явления ответственны реакции каталитической рекомбинации. В случае субатмосферных давлений промотирующий эффект и его возрастание с увеличением концентрации добавки связаны с ростом температуры в зоне химических реакций в пламени, вызванным катализом реакций рекомбинации фосфорсодержащими соединениями. С увеличением концентрации добавки растут как скорость реакции разветвления $H + O_2 = OH + O$, так и скорость реакции обрыва цепей, однако превалирует рост скорости реакции разветвления, вследствие чего увеличивается скорость пламени. В случае пламен при атмосферном давлении, когда температура в зоне реакций близка к адиабатически равновесной, введение добавки приводит к увеличению скорости гибели активных частиц пламени и, как следствие, к падению скорости распространения с увеличением концентрации добавки.

Ключевые слова: моделирование, скорость пламени, промотирование, ингибирование, фосфорорганические соединения.

ВВЕДЕНИЕ

Структура водородно-кислородных пламен, так же как механизм окисления водорода кислородом, считается хорошо изученной. Как отмечается в [1], система H_2/O_2 — самая сложная из детально изученных. Измерению и расчету скоростей свободного распространения водородно-кислородных пламен при различных начальных составах горючих смесей посвящено большое количество работ [1–3]. Химическая структура водородно-кислородных пламен исследовалась в основном при низком давлении [4–7]. Рекомендованные значения констант скоростей и допустимые отклонения приведены в [8].

Влияние добавок на водородно-кислородные системы изучалось с целью понять механизм гашения пламен. В работе [9] исследовано влияние добавок триметилфосфата (ТМФ) на структуру метанокислородных и водородно-кислородных пламен различного типа и состава методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии, термопарными и оптиче-

скими методами при давлении 1 атм. В работе [10] установлено, что добавка фосфина к водородно-воздушному пламени катализирует рекомбинацию H и OH . Автором [10] предложен механизм каталитических реакций рекомбинации атомов H и O и радикала OH с участием оксидов фосфора и фосфорных кислот: PO , PO_2 , $HOPO$ и $HOPO_2$ — и оценены константы скоростей этих реакций. Позднее в [11] было показано, что константы скоростей, предложенные в механизме [10], неверно предсказывают концентрации PO , PO_2 , $HOPO$ и $HOPO_2$ в водородно-кислородном пламени с добавкой ТМФ и диметилметилфосфоната (ДММФ). Для согласования результатов моделирования и данных эксперимента константы скоростей реакций, входящих в этот механизм, были уточнены [11]. Для лучшего понимания кинетики происходящих процессов, установления химического механизма влияния добавок ТМФ и ДММФ на пламя в работах [11–13] методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии была исследована структура пламени предварительно перемешанной смеси $H_2/O_2/Ar$ с добавками ТМФ и ДММФ, стаби-

Работа выполнена при поддержке INTAS (грант 03-51-4724).

лизированного на плоской горелке при низком давлении. На основе этих данных [11, 13] и термодинамических расчетов [14] предложен механизм разложения ДММФ и ТМФ с модифицированными константами скоростей реакций, входящих в механизм [10], который удовлетворительно описывает экспериментальные данные по структуре пламени.

В работе [15] термохимия реакций с участием фосфорорганических соединений (ФОС) была изучена с помощью *ab initio* квантово-химических расчетов для многих новых веществ. Механизм реакций с участием ФОС получил дальнейшее развитие в [16] и был применен для объяснения ингибирования пламен пропана.

Влияние PO_2 на реакцию радикальной рекомбинации $\text{H} + \text{OH}$ теоретически исследовано в [17]. Целью *ab initio* квантово-химических расчетов явилось нахождение констант скоростей реакций рекомбинации $\text{H} + \text{PO}_2 \rightarrow \text{HPO}$, $\text{OH} + \text{PO}_2 \rightarrow \text{HOP}_2$ и реакций $\text{H} + \text{HPO} \rightarrow \text{H}_2 + \text{PO}_2$, $\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{H}_2\text{O}$, $\text{H} + \text{HOP}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{PO}_2$, которые составляют каталитический цикл для реакции рекомбинации $\text{H} + \text{OH}$.

Исследованию влияния активных добавок $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$, Br_2 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$, CH_4 , CH_3OH на бедные и богатые водородно-воздушные пламена при высоких давлениях посвящена работа [18]. Экспериментально установлено, что в водородно-воздушной смеси, содержащей 70 % водорода при давлении 30 атм, добавки при концентрациях до 1 % снижают скорость пламени в 2–3 раза. В то же время в бедных смесях (14 % водорода и 86 % воздуха) добавки диэтиламида, метана, метанола, бромистого этилена при концентрациях до 1 % повышают скорость пламени, в отличие от добавки тетрафтордибромэтана, которая, как и в случае богатой смеси, снижает скорость пламени. Авторы считают, что «активные добавки могут проявлять промотирующие и ингибирующие свойства, действуя как дополнительные топливо или окислитель» [18].

Необычное влияние добавок ФОС на скорость свободного распространения стехиометрического водородно-кислородного пламени при низком давлении (47.5 Торр) было установлено с помощью расчетов с использованием программы PREMIX [12]. Обнаружено промотирование — повышение скорости пламени добавками ФОС с низкой концентрацией (0.2 ÷ 0.6 %). При давлении 1 атм эффект про-

мотирования в этом пламени не наблюдается, так же как и в углеводородных пламенах вообще. Настоящая работа посвящена детальному кинетическому анализу этого явления.

КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ И МОДЕЛИРОВАНИЕ

Структура водородно-кислородного пламени моделировалась с использованием программ PREMIX [19] и CHEMKIN-II [20], которые позволяют рассчитывать профили концентраций веществ и скорость распространения пламени, используя набор элементарных химических реакций и собственные базы термодинамических данных и транспортных свойств. Коэффициенты чувствительности скорости пламени вычислены по методу [8]. Детальный анализ проведен главным образом для ламинарного пламени предварительно перемешанной водородно-кислородной смеси $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ (26 /13 /61) с добавкой ТМФ и без нее при начальной температуре $T_0 = 370$ К и давлении $p = 47.5 \div 760$ Торр. Концентрация добавки ТМФ варьировалась от 0.05 до 1 %. Добавка вводилась за счет аргона. Зона нахождения решения — от –2.0 до 20 см. Это более 20 реакционных зон для ламинарного пламени стехиометрической водородно-кислородной смеси при $p = 47.5$ Торр, где толщина реакционной зоны ≈ 0.7 см. Границы зоны варьировались до тех пор, пока их расширение не приводило к изменению скорости пламени.

Полный кинетический механизм, описывающий процесс горения водородно-кислородного пламени с добавкой ТМФ, включает 34 компонента и 93 реакции [11]. Последние разделяются на четыре группы. 23 реакции представляют механизм окисления водорода. Этот механизм применялся для моделирования пламени водородно-кислородной смеси $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ (26/13/61) без добавки ТМФ при низком давлении. Значения констант скоростей реакций приведены в [7]. Сопоставление результатов моделирования структуры с экспериментальными данными, полученными методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии, показало, что данный механизм с хорошей точностью описывает профили концентраций как стабильных компонентов пламени, так и атомов и радикалов. Хорошее согласие между результатами эксперимента и моделирования структуры пламени

Таблица 1

Реакции с углеродсодержащими компонентами
и константы скорости, представленные в виде $k = AT^n \exp(-E/RT)$

№ п/п	Реакции	$A,$ $(\text{см}^3/\text{моль})^{-1} \text{с}^{-1}$	n	$E,$ кДж/моль
1	$\text{CH}_4 + \text{H} = \text{CH}_3 + \text{H}_2$	$1.32 \cdot 10^4$	3.0	33.48
2	$\text{CH}_4 + \text{OH} = \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$1.60 \cdot 10^7$	1.8	11.59
3	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{Ar} = \text{CH}_2\text{OH} + \text{H} + \text{Ar}$	$1.70 \cdot 10^{17}$	0	378.56
4	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{Ar} = \text{CH}_3 + \text{OH} + \text{Ar}$	$6.60 \cdot 10^{15}$	0	272.51
5	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$	$6.00 \cdot 10^{13}$	0	15.05
6	$\text{CH}_3 + \text{O} = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$	$8.00 \cdot 10^{13}$	0	0
7	$\text{CH}_3 + \text{OH} = \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$7.50 \cdot 10^{12}$	0	11.59
8	$\text{CH}_2 + \text{OH} = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$	$2.50 \cdot 10^{13}$	0	0
9	$\text{CH}_2 + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{H} + \text{H}$	$1.60 \cdot 10^{12}$	0	4.18
10	$\text{CH}_2 + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{O}$	$5.00 \cdot 10^{13}$	0	37.62
11	$\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} = \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$	$3.43 \cdot 10^9$	1.2	-1.87
12	$\text{CH}_2\text{O} + \text{H} = \text{HCO} + \text{H}_2$	$2.19 \cdot 10^8$	1.8	12.54
13	$\text{HCO} + \text{H} = \text{CO} + \text{H}_2$	$1.19 \cdot 10^{13}$	0.3	0
14	$\text{HCO} + \text{O}_2 = \text{HO}_2 + \text{CO}$	$3.30 \cdot 10^{13}$	-0.4	0
15	$\text{CO} + \text{OH} = \text{CO}_2 + \text{H}$	$6.51 \cdot 10^6$	1.5	-2.07
16	$\text{CH}_3\text{O} + \text{O} = \text{O}_2 + \text{CH}_3$	$1.50 \cdot 10^{13}$	0	0
17	$\text{CH}_3\text{O} + \text{O} = \text{OH} + \text{CH}_2\text{O}$	$1.80 \cdot 10^{12}$	0	0
18	$\text{CH}_3\text{O} + \text{H} = \text{H}_2 + \text{CH}_2\text{O}$	$1.80 \cdot 10^{13}$	0	0
19	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H} = \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2$	$1.32 \cdot 10^4$	3.0	33.48
20	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH} = \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$1.60 \cdot 10^7$	1.8	11.59
21	$\text{O} + \text{CH} = \text{CO} + \text{H}$	$4.00 \cdot 10^{13}$	0	0
22	$\text{O} + \text{CH}_2 = \text{CO} + \text{H} + \text{H}$	$1.20 \cdot 10^{14}$	0	0
23	$\text{O} + \text{CH}_2 = \text{CO} + \text{H}_2$	$8.20 \cdot 10^{13}$	0	0
24	$\text{O} + \text{CH}_4 = \text{OH} + \text{CH}_3$	$7.20 \cdot 10^8$	1.6	39.07
25	$\text{O}_2 + \text{CH}_4 = \text{HO}_2 + \text{CH}_3$	$4.10 \cdot 10^{13}$	0	237.01
26	$\text{O}_2 + \text{CH}_2\text{O} = \text{HO}_2 + \text{HCO}$	$6.20 \cdot 10^{13}$	0	169.29
27	$\text{H} + \text{CH}_2 = \text{H}_2 + \text{CH}$	$6.20 \cdot 10^{13}$	0	-7.45
28	$\text{H} + \text{CH}_3 = \text{CH}_2 + \text{H}_2$	$6.20 \cdot 10^{12}$	0	62.91
29	$\text{OH} + \text{HCO} = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$	$1.05 \cdot 10^{13}$	0	0
30	$\text{HO}_2 + \text{CH}_3 = \text{OH} + \text{CH}_3\text{O}$	$1.86 \cdot 10^{13}$	0	0
31	$\text{HO}_2 + \text{CH}_4 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{CH}_3$	$9.30 \cdot 10^{12}$	0	10.28
32	$\text{HO}_2 + \text{CH}_2\text{O} = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCO}$	$3.10 \cdot 10^{12}$	0	54.47
33	$\text{CH} + \text{O}_2 = \text{HCO} + \text{O}$	$3.41 \cdot 10^{13}$	0	0
34	$\text{CH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_2 + \text{OH}$	$5.89 \cdot 10^{12}$	0	-3.14
35	$\text{HCO} + \text{M} = \text{H} + \text{CO} + \text{M}$	$1.60 \cdot 10^{14}$	0	61.50