

## СЕЛЕКТИВНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ВОДОРОДА В ПЛАМЕНИ БОГАТЫХ СМЕСЕЙ ВОДОРОД — МЕТАН — ВОЗДУХ

В. А. Бунев, В. С. Бабкин, А. В. Бакланов, В. В. Замашников,  
И. Г. Намятов

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

Методом меченых атомов в численном моделировании процесса распространения пламени показано, что в пламени богатых смесей водорода, метана и воздуха имеет место селективное окисление исходного молекулярного водорода. Образование в продуктах сгорания сверхравновесных концентраций воды из исходного молекулярного водорода и водорода, образующегося в зоне реакции из метана, приводит к сверхадиабатическим температурам рассматриваемых пламен.

Ключевые слова: сверхадиабатические температуры газового пламени, селективность окисления, пределы распространения пламени.

В работах [1, 2] приведены данные о богатом пределе распространения пламени в смесях водород — метан — воздух. Сложный характер зависимости предела в этих смесях от концентрации метана определяется несколькими причинами. В [1–3] было показано, что углеводороды, в том числе и метан, являются ингибиторами для смесей водород — воздух, т. е. сужают область распространения этих пламен. Ингибирование малыми концентрациями метана приводит к сильному изменению богатого концентрационного предела распространения пламени в этих смесях. Однако при больших концентрациях метана наблюдается расширение предела по сравнению с данными по правилу Ле-Шателье для пределов [1]. Это указывает на то, что кроме ингибирования в сложных богатых смесях водород — метан — воздух имеет место процесс, который расширяет область распространения пламени. Таким процессом может быть селективное (избирательное) окисление. В [1] было высказано предположение о том, что водород является более реакционноспособным компонентом и окисляется в большей степени, чем метан. То есть на окисление водорода расходуется больше кислорода по сравнению со случаем, когда выполняется правило аддитивности. В этом случае большая часть кислорода должна идти на образование воды из исходного молекулярного водорода. Оксидов углерода должно образоваться соответственно меньше. В некотором смысле метан проявляет свойства инертного газа. Поскольку

инертные газы существенно менее эффективны в сужении области распространения пламени, то преимущественное окисление водорода должно приводить к расширению этой области по сравнению с областью, рассчитанной по правилу Ле-Шателье, в том случае, если эффект, связанный с ингибированием, будет перекрываться эффектом от селективного окисления водорода при достаточно большой концентрации метана в смеси.

Наряду с этим возможен еще один механизм, который способен привести к расширению области распространения пламени. Как показало численное моделирование [4], в богатых смесях углеводородов с воздухом имеет место эффект сверхадиабатических температур пламени (SAFT — super-adiabatic flame temperature), который отсутствует в богатых смесях водорода с воздухом. В [5] приведены данные, позволяющие считать, что сверхадиабатические температуры пламени богатых смесей метана и пропана с воздухом могут быть связаны с диффузией в низкотемпературную зону образованного во фронте пламени атомарного водорода и образованием в продуктах горения сверхравновесных концентраций воды.

Цель данной работы — исследование методом численного моделирования возможности селективного окисления водорода в пламени богатой смеси водород — метан — воздух и природы эффекта сверхадиабатических температур пламен этих смесей.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пределы распространения пламени определялись в горизонтальной кварцевой трубке с внутренним диаметром 5.1 мм и внешним диаметром 7.2 мм (метод проскока) и в сферическом сосуде объемом 3 л с центральным зажиганием электрической искрой с энергией заряженного конденсатора 1 Дж. Исходная смесь готовилась в смесителе высокого давления. Точность измерения объемных концентраций основных компонентов 0.1 %, ингибиторов — 0.01 %. Готовая смесь подавалась по трубке и зажигалась на ее торце. Пламя либо проскакивало внутрь трубки, либо нет. Затем скорость подачи смеси постепенно уменьшалась, и смесь вновь поджигалась. Скорость подачи смеси уменьшалась до нулевой. Этот метод характеризуется большим уровнем теплотеря из фронта пламени. Поэтому область распространения пламени в этом случае должна быть существенно уже области, получаемой в свободном объеме в условиях больших сосудов.

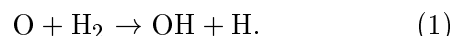
## ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Численное моделирование распространения пламени по смесям водород — метан — воздух проводилось с использованием пакета программ [6, 7] и кинетической схемы GRI Mech-3 [8], состоящей из 325 реакций с участием 53 частиц.

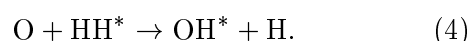
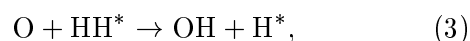
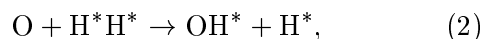
Для того чтобы установить существование селективного окисления в процессе распространения пламени в сложной богатой смеси метан — водород — воздух методом численного моделирования, необходимо показать, что кислород, находящийся в недостатке, может расходоваться предпочтительно на окисление одного из компонентов. Численным моделированием эту задачу можно решить, если атом водорода одного из компонентов пометить, т. е. применить метод меченых атомов в численном моделировании. В отличие от метода меченых атомов в физико-химическом эксперименте, в данном случае меченая частица обладает теми же свойствами, что и немеченая. В настоящей работе была помечена молекула водорода, т. е. скорость распространения пламени и все профили рассчитывались для смесей  $\text{H}^*\text{H}^*$  —  $\text{CH}_4$  — воздух. В этом случае атомы  $\text{H}^*$  и  $\text{H}$  в физическом и химическом отношении одинаковы. В связи с этим возникла необ-

ходимость в модификации схемы GRI Mech-3. В нее были добавлены новые частицы, которые могут появиться в результате метки атомов водорода в исходной молекуле водорода, и добавлены новые реакции с их участием. Такая модификация схемы привела к значительному увеличению количества реакций: 2 015 реакций с участием 131 частицы вместо 325 реакций с участием 53 частиц. Блок реакций с участием азотсодержащих компонентов был исключен из рассмотрения, поскольку их концентрации достаточно малы. Не учитывались также реакции с участием частиц  $\text{C}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$  и  $\text{C}_3\text{H}_7$ .

Появление в кинетической схеме молекул с мечеными атомами требует коррекции констант скоростей реакций, так как теперь мы различаем каналы реакций с наличием или отсутствием меченых атомов в реагентах и продуктах. Рассмотрим в качестве примера реакцию атома кислорода с молекулярным водородом:

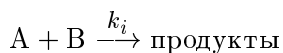


При наличии в системе меченых молекул водорода  $\text{HH}^*$  и  $\text{H}^*\text{H}^*$  в схему необходимо дополнительно включить реакции



Соотношение констант скоростей реакций (1)–(4) определяется соотношением  $k_1 = k_2 = 2k_3 = 2k_4$ . Константы скоростей реакций (1) и (2) равны, поскольку молекулы  $\text{H}_2$  и  $\text{H}^*\text{H}^*$  симметричны. Для констант скоростей реакций (3) и (4) необходимо ввести коэффициент 0.5, поскольку слева в этих реакциях стоят одни и те же компоненты, а справа — разные продукты, образующиеся с равной вероятностью. Таким образом, уменьшение  $k_i$  в два раза в реакциях (3) и (4) обусловлено понижением симметрии молекулы  $\text{HH}^*$  по сравнению с  $\text{HH}$  и  $\text{H}^*\text{H}^*$ . Для формализации учета симметрии молекул в выражении для константы скорости в рамках теории переходного состояния используется или отношение чисел симметрии из вращательных статистических сумм переходного состояния и исходных реагентов [9], или «кратность вырождения пути реакции» [10], или так называемые статистические факторы [11]. Мы будем использовать

легко интерпретируемые статистические факторы реакций, применимость которых обоснована в [11]. Следуя последней работе, для бимолекулярной реакции



запишем выражение для константы скорости в рамках теории переходного состояния:

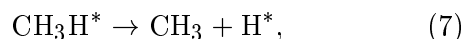
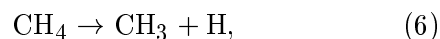
$$k_i = l^\# \frac{kT}{h} \frac{f_\ddagger^0}{f_A^0 f_B^0} \exp\left(-\frac{\varepsilon_0}{RT}\right), \quad (5)$$

где  $f_\ddagger^0$ ,  $f_A^0$  и  $f_B^0$  — статсуммы переходного состояния и реагентов, рассчитанные без использования чисел симметрии,  $h$  — постоянная Планка,  $k$  — постоянная Больцмана,  $\varepsilon_0$  — величина активационного барьера [11],  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $T$  — температура. Вся информация о симметрии реагирующей системы при этом содержится в статистическом факторе  $l^\#$ . Этот фактор, согласно [11], определяется как возможное число переходных состояний, которое может быть образовано, если тождественные атомы различить, например пронумеровать. В реакции (1) реагент  $H_2$  содержит два тождественных атома и соответственно есть два различных (если атомы  $H$  пронумеровать) способа образовать переходное состояние ( $O \cdots H \cdots H$ ). Таким образом, статистический фактор  $l^\#$  для реакции (1) равен 2, то же самое для реакции (2), а для реакций (3) и (4) этот фактор равен 1. Поскольку физические и химические свойства атомов  $H$  и  $H^*$  тождественны, то все статсуммы  $f^0$  и значение  $\varepsilon_0$  в выражении (5) при введении меченых атомов не меняются, а изменение константы скорости определяется только изменением фактора  $l^\#$ . Естественнo, что таким образом полученные значения констант скоростей не приводят к изменению полной скорости реакции атома кислорода с водородом. Эта скорость равна

$$w = (k_1[H_2] + k_2[H^*H^*] + k_3[HH^*] + k_4[HH^*]) \cdot [O] = k_1([H_2] + [H^*H^*] + [HH^*]) \cdot [O].$$

Равенство получено с учетом приведенного выше соотношения констант скоростей реакций (1)–(4). Как видно, выражение сводится к произведению константы скорости  $k_1$  на полную концентрацию молекулярного водорода и концентрацию атомарного кислорода, как

и в ситуации с отсутствием метки. Аналогично для мономолекулярных реакций, например, диссоциации метана:



статистический фактор  $l^\#$  для реакции (6) равен 4, а для реакции (7) равен 1. Поэтому отношение констант скоростей этих процессов равно  $k_6/k_7 = 4$ . Для всех прямых реакций с участием частиц, содержащих меченые атомы  $H^*$ , константы скорости рассчитывались на основе значений для реакций с немечеными частицами с учетом изменения статистического фактора  $l^\#$  реакции при наличии метки. Для расчета констант скоростей обратных реакций использовались значения констант равновесия, в том числе и для процессов с участием меченых молекул.

В пакете программ [6, 7] константа равновесия при постоянном давлении вычисляется по формуле

$$K_{p_i} = \exp\left(\frac{\Delta S_i}{R} - \frac{\Delta H_i}{RT}\right).$$

Здесь  $\Delta S_i$  — изменение энтропии в  $i$ -й реакции,  $\Delta H_i$  — изменение энтальпии в той же реакции при переходе от реагентов к продуктам. Энтропия и энтальпия  $k$ -го компонента вычисляются по формулам

$$\frac{S_k}{R} = a_{1k} \lg T + a_{2k} T + a_{3k} \frac{T^2}{2} + a_{4k} \frac{T^3}{3} + a_{5k} \frac{T^4}{4} + a_{7k},$$

$$\frac{H_k}{RT} = a_{1k} + a_{2k} \frac{T}{2} + a_{3k} \frac{T^2}{3} + a_{4k} \frac{T^3}{4} + a_{5k} \frac{T^4}{5} + \frac{a_{6k}}{T}.$$

Коэффициенты  $a_{jk}$  для двух температурных областей приведены в базе термодинамических данных (всего 14 значений для одного реагента). Для соединений, содержащих метку, нужно учесть то обстоятельство, что вследствие изменения симметрии меняется число симметрии  $\sigma$  молекулы, что приводит к изменению вращательной статсуммы и соответственно энтропии молекулы. Поскольку вращательная статистическая сумма обратно пропорциональна числу симметрии молекулы [9], то для