

О РОЛИ РАДИКАЛОВ C_2O В МЕХАНИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ «БЫСТРОГО» NO

А. А. Коннов

Технический университет Эйнховена, 5600 MB Эйнховен, Нидерланды, akonnov@vub.ac.be

Проведено сопоставление литературных данных по измерению концентрации NO в послепламенной зоне смесей различных углеводородов с O_2 и N_2 при стандартной температуре и атмосферном давлении с результатами моделирования с использованием оригинального механизма Коннова и этого же механизма, дополненного реакцией C_2O с N_2 . Исследование роли этой последней реакции, предложенной Вильямсом и Флемингом [Proc. Combust. Inst. 2007. V. 31. P. 1109–1117], показало, что она является рациональным дополнением механизма образования «быстрого» NO. Из непосредственного сопоставления результатов измерений в различных пламенах и моделирования убедительно определен верхний предел константы скорости этой реакции: $k = 7 \cdot 10^{11} \exp(-17000/RT)$ [$cm^3/(mole \cdot s)$].

Ключевые слова: пламя, углеводороды, образование оксидов азота.

ВВЕДЕНИЕ

Вильямс и Флеминг в работе [1] предложили несколько модификаций детального механизма горения легких углеводородов Коннова [2], относящихся к формированию «быстрого» NO. Они представили профили концентраций NO и CH, измеренные методом лазерно-индуцированной флуоресценции в пламенах метана и пропана при давлении 10 Торр, и привели аргументы в пользу того, что точное предсказание образования NO в этих и других пламенах, представленных в литературе, не может быть достигнуто в предположении, что единственным предшественником «быстрого» NO является радикал CH. Авторы [1] предположили, что NCN и «родственные» частицы образуются в реакции $CH_2 + N_2$ аналогично образованию $NCN + H$ в реакции $CH + N_2$ и путем моделирования подтвердили необходимость включения реакций радикалов CH_2 и C_2O с N_2 в механизм образования NO.

Концентрации NO в послепламенной зоне смесей различных углеводородов с O_2 и N_2 при стандартной температуре и атмосферном давлении были измерены с помощью пробоотборников и сопоставлены с результатами моделирования по механизму Коннова [3–8]. В смесях метана с воздухом [3] и $CH_4 + O_2 + N_2$ с различным разбавлением $D = O_2/(O_2 + N_2)$ [4, 5] модель предсказывает слегка большие концентрации NO в бедных пламенах и слегка мень-

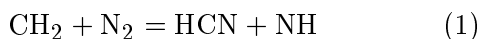
шие — в богатых. Но в целом согласие с экспериментом хорошее. В пламенах $C_2H_4 + O_2 + N_2$ с разбавлением $D = 0.15 \div 0.18$ [6] измерения хорошо согласуются с результатами работы [9]. В бедных пламенах этилена предсказания по механизму Коннова [2] находятся в хорошем согласии с экспериментом, а в богатых пламенах согласуются только качественно, однако с дефицитом концентрации NO около $10 \div 15$ ppm. Два кинетических механизма, GRI-Mech. 3.0 [10] и модифицированный детальный механизм Коннова, были сопоставлены с данными измерений в пламенах этана и воздуха [7]. Численные расчеты концентрации NO в бедных и стехиометрических пламенах хорошо соответствуют эксперименту. Модель GRI-Mech. 3.0 завышает концентрацию NO приблизительно на 30 ppm при стехиометрическом отношении 1.4. Предсказания модифицированного механизма Коннова в богатых пламенах ближе к эксперименту с занижением концентрации NO около 15 ppm. Сходное поведение этого механизма отмечено для смесей $C_2H_6 + O_2 + N_2$ с разбавлением $D = 0.15 \div 0.18$ [8].

Можно заключить, что в механизме Коннова есть некоторые неточности в модели формирования «быстрого» NO, значимость которых по-разному проявляется в пламенах метана и пламенах более тяжелых углеводородов, согласно выводам Вильямса и Флеминга [1]. Поэтому целью настоящей работы было исследование возможной роли реакции ра-

дикалов C_2O с N_2 с использованием экспериментальных данных, полученных при атмосферном давлении [3–8], для проверки модификаций, предложенных Вильямсом и Флемингом [1].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

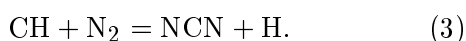
В дальнейшем данные по измерению концентрации NO в послепламенной зоне горения смесей различных углеводородов с кислородом и азотом при стандартной температуре и атмосферном давлении [3–8] сопоставлялись с результатами моделирования по оригинальному механизму Коннова [2] и этому же механизму, дополненному реакцией C_2O с N_2 . Была сделана еще одна модификация: обновлены термодинамические данные для C_2O , а именно уточнена теплота образования — 92.7 ккал/моль [11], что значительно выше, чем было принято ранее. Другие модификации, предложенные в [1], не использовались по ряду причин. Во-первых, реакция



с константой скорости $k = 4.8 \cdot 10^{12} \times \exp(-35850/RT)$ [12] уже присутствует в оригинальном механизме и очень мало влияет на расчетную концентрацию NO . Во-вторых, реакции синглетного метилена 1CH_2 с N_2 не включены в механизм, так как их вклад в образование «быстрого» NO незначителен, лишь слегка меняется со стехиометрией и практически не зависит от вида топлива [1]. Эти допущения означают, что константа скорости реакции C_2O с N_2 , определяемая ниже в настоящей работе, будет ее верхним пределом. В-третьих, молекулы NCN , отсутствующие в оригинальном механизме, по-прежнему не включены и в настоящую модифицированную версию. Сейчас уже общепризнано [13], что большая часть «быстрого» NO образуется в реакции между CH и N_2 , предложенной в [9]. Однако сохранение спина в этой реакции предполагает образование $NCN + H$, а не $HCN + N$, что впервые было продемонстрировано в работе [14]. Поэтому реакция



в будущей версии детального механизма должна быть замещена на



С другой стороны, выбор продуктов этой реакции и последующие реакции окисления NCN не влияют на общую концентрацию NO , как было показано в [15]. Так как тема настоящей работы ограничена ролью радикалов C_2O , продуктами их реакций с N_2 предполагались либо $CNN + CO$, либо $NCN + CN$ (см. ниже).

Использовался программный пакет CHEMKIN-II [16–18], включающий транспортные свойства [19] из Национальной лаборатории Сандиа, США. В модели учитывались многокомпонентная и термическая диффузия. Параметры адаптивной сетки: $GRAD = 0.05$ и $CURV = 0.5$, общее число точек сетки около $350 \div 400$.

Концентрации CO , CO_2 , O_2 и NO измеряли с помощью пробоотборников на расстоянии 10, 15 и 20 мм от горелки [3–8]. Измеренные концентрации CO , CO_2 и O_2 сопоставлены с расчетными для определения диапазона условий, при которых пламя не было возмущено влиянием окружающей среды. В настоящей работе воспроизведены только результаты измерений концентрации NO на расстоянии 10 мм от горелки при стехиометрических соотношениях 0.8 и 1.3. Выбор этих соотношений обусловлен тем, что исследованные не очень богатые и не очень бедные пламена не были возмущены окружающей средой при большинстве значений D .

Согласно сделанным ранее оценкам [3], точность измерений концентрации NO всегда была выше 10 %. Она включает в себя инструментальную точность газоанализаторов, точность приготовления калибровочных смесей и возможные изменения состава пробы в неохлаждаемых пробоотборниках.

Концентрации NO на расстоянии 10 мм от фронта пламени в смесях $C_2H_6 + O_2 + N_2$ с различным разбавлением показаны на рис. 1. Для сопоставления здесь же приведены результаты моделирования по реакционному механизму Коннова [2] в богатых (линия 1) и бедных пламенах (линии 2 и 3), линия 2 — концентрации NO в адиабатических пламенах, линия 3 — в пламенах с тепловыми потерями в сгоревших газах. При моделировании учитывались тепловые потери, для этого градиент температуры предполагался постоянным, как было описано ранее [3]. Такое изменение профиля температуры в сгоревших газах после фронта пламени главным образом влияет на расчетные концентрации NO в пламенах, близких к стехио-

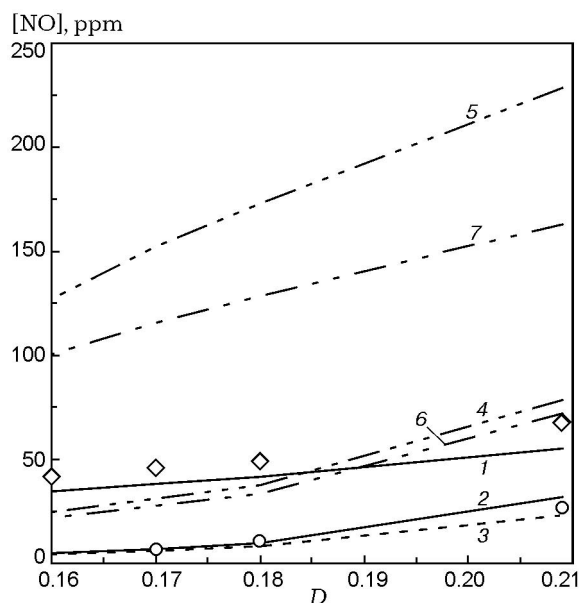
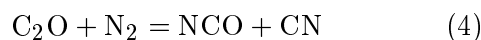


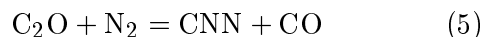
Рис. 1. Концентрации NO на расстоянии 10 мм от фронта пламени в смесях $C_2H_6 + O_2 + N_2$ с различным разбавлением при стандартных температуре и давлении:

точки — эксперимент [7, 8]; кружки — $\phi = 0.8$, ромбы — $\phi = 1.3$; линии — моделирование

метрическим [3]. Но такое влияние заметно и в бедных пламенах (ср. линии 2 и 3). Увеличение разбавления азотом уменьшает температуру пламени и эффективно подавляет механизм образования термического NO, что приводит к сближению концентраций NO в бедных адиабатических и неадиабатических пламенах. Как эксперимент, так и результаты моделирования показывают, что в богатых пламенах образование «быстрого» NO по механизму Фенимора происходит во фронте пламени. В смесях $C_2H_6 + O_2 + N_2$ со стехиометрическим отношением $\phi = 1.3$ различие между расчетными концентрациями NO в адиабатических и неадиабатических пламенах менее 1 ppm, поэтому они представлены на рис. 1 одной линией 1. Нечувствительность «быстрого» NO к тепловым потерям позволяет провести прямое сопоставление результатов измерений и расчетов в адиабатических условиях. Поэтому в настоящей работе моделирование с использованием механизма, дополненного реакцией C_2O с N_2 , проводилось только для адиабатических пламен. Линии 4 и 5 показывают концентрации NO, рассчитанные соответственно в бедных и богатых смесях, когда в механизм была включена реакция



с константой скорости $k = 1 \cdot 10^{13} \times \exp(-17000/RT)$ [1]. Линии 6 и 7 показывают концентрации NO, рассчитанные соответственно для бедных и богатых смесей в случае, когда вместо (4) использовалась реакция



с той же константой скорости. В обоих случаях концентрации NO неприемлемо высоки. Анализ показывает, что большая разница в расчетных значениях концентрации NO в богатых пламенах для различных предполагаемых продуктов вызвана заметным восстановлением CNN. Фактически частицы CNN сохраняют тройную связь N—N, что затрудняет быстрое окисление и образование NO в отличие от частиц NCN, которые превращаются в NO практически полностью [15]. В настоящем механизме CNN могут быстро реагировать с атомами O и радикалами OH, превращаясь в исходный молекулярный азот.

Рис. 1 убедительно демонстрирует, что вклад реакций (4) или (5) с константой скорости, предложенной в [1], слишком велик. Сравнение расчетов по механизму Коннова [2], которые дают заниженные результаты относительно расчетов с учетом реакции C_2O с N_2 в богатых пламенах этана (линии 1, 5 и 7), указывает на необходимость уменьшения константы скорости реакции (4) в 13–17 раз и константы скорости реакции (5) в 7–8 раз. Дальнейшие расчеты выполнялись как с константой скорости реакции (4) $k = 7 \cdot 10^{11} \exp(-17000/RT)$, так и с константой скорости реакции (5) $k = 1.2 \cdot 10^{12} \exp(-17000/RT)$ [$cm^3/(mоль \cdot c)$]. Примечательно, что в обоих случаях рассчитанные концентрации NO очень близки: различие в пределах 1 ppm для всех смесей. Этот факт подтверждает нечувствительность кинетического механизма к выбору предполагаемых продуктов реакции $C_2O + N_2$, если в конечном итоге они почти полностью превращаются в NO.

На рис. 2 показано сравнение концентраций NO в пламенах различных углеводородов с кислородом и азотом с предсказаниями механизма Коннова [2] в богатых (линии 1 и 4) и в бедных (линии 2 и 3) пламенах. Концентрации NO в смесях $C_2H_6 + O_2 + N_2$ (рис. 2, а) те же, что и на рис. 1, но воспроизведены в ином масштабе. Сплошными линиями представлены

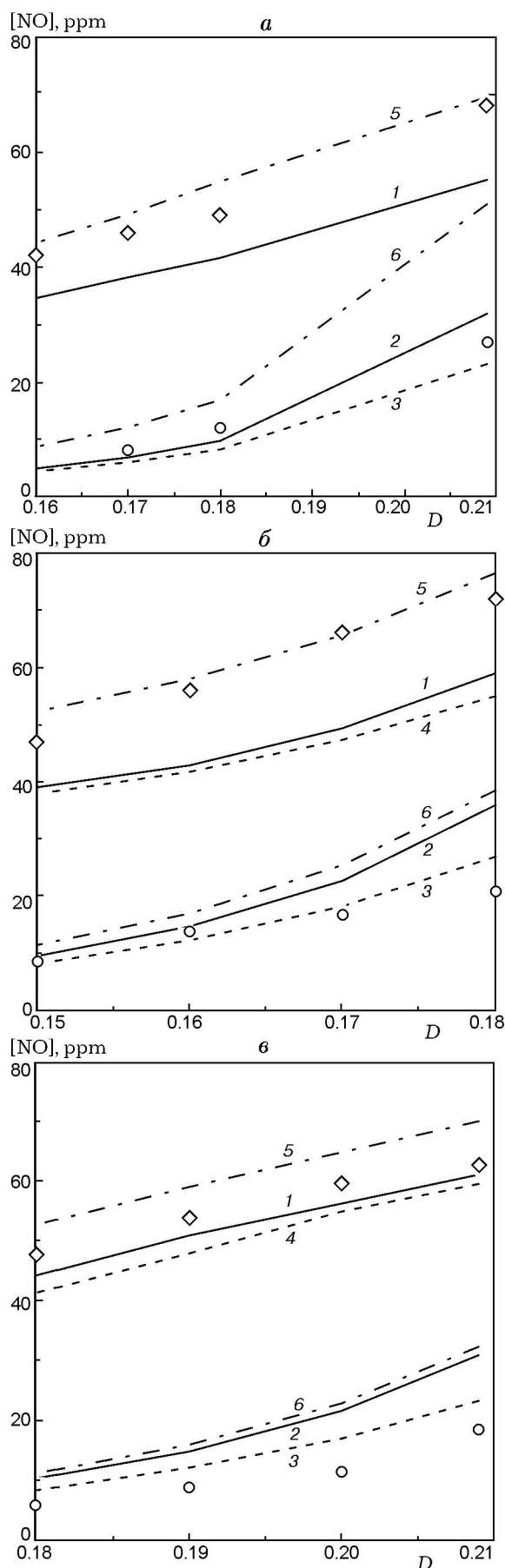


Рис. 2. Концентрации NO на расстоянии 10 мм от фронта пламени в смесях $C_2H_6 + O_2 + N_2$ (*a*), $C_2H_4 + O_2 + N_2$ (*б*) и $CH_4 + O_2 + N_2$ (*в*) с модифицированными константами реакций (4), (5) и различным разбавлением при стандартных температуре и давлении:

точки — эксперимент: *a* — [7, 8], *б* — [6], *в* — [3–5]; кружки — $\phi = 0.8$, ромбы — $\phi = 1.3$; линии — моделирование

рассчитанные концентрации NO в адиабатических пламенах, штриховыми — результаты расчетов в пламенах, подверженных тепловым потерям в сгоревших газах. Линии 5 и 6 показывают концентрации NO в бедных и богатых смесях соответственно, рассчитанные с использованием модифицированного механизма, дополненного реакцией C_2O с N_2 . Можно заключить, что этот модифицированный механизм лучше согласуется с экспериментом в богатых пламенах, однако несколько хуже в бедных, особенно в самых горячих пламенах этана. Это, возможно, указывает на более низкую энергию активации реакции C_2O с N_2 .

Следовательно, отсутствовавшая реакция C_2O с N_2 , предложенная в [1], является разумным объяснением недостатков модели образования «быстрого» NO, использованной в механизме Коннова [2]. Однако непосредственное сопоставление измерений в различных пламенах при атмосферном давлении и результатов моделирования убедительно демонстрирует верхний предел константы скорости этой реакции: $k = 7 \cdot 10^{11} \exp(-17000/RT)$ [$cm^3/(mоль \cdot c)$].

ЛИТЕРАТУРА

1. Williams B. A., Fleming J. W. Experimental and modeling study of NO formation in 10 torr methane and propane flames: evidence for additional prompt-NO precursors // Proc. Combust. Inst. 2007. V. 31. P. 1109–1117.
2. Konnov A. A. Detailed reaction mechanism for small hydrocarbons combustion // Release 0.5, 2000. <http://homepages.vub.ac.be/~akonnov/>.
3. Konnov A. A., Dyakov I. V., De Ruyck J. Probe sampling measurements and modeling of nitric oxide formation in methane — air flames // Combust. Sci. Technol. 2001. V. 169. P. 127–153.
4. Dyakov I. V., Konnov A. A., De Ruyck J. Nitric oxide formation in laminar flames of methane — oxygen — nitrogen mixtures // 6th Intern. Conf. on Technologies and Combustion for

- a Clean Environment, July 2001. V. III. P. 1441–1449.
5. **Puig Alvarez G., Rybitskaya I. V., De Ruyck J., Konnov A. A.** Reformer gas as a fuel supplement. The effects of enrichment by carbon monoxide on adiabatic burning velocity and nitric oxide formation in methane flames // Proc. of the Future of Gas Turbine Technology — 3rd Intern. Conf., 11–12 October 2006, Brussels. CD-ROM. Paper ID N S4 T2/2.
 6. **Konnov A. A., Dyakov I. V., De Ruyck J.** The effects of composition on the burning velocity and NO formation in premixed flames of $C_2H_4 + O_2 + N_2$ // The Fifth Mediterranean Combustion Symposium, Monastir, Tunisia, September 9–13 2007. CD.
 7. **Dyakov I. V., De Ruyck J., Konnov A. A.** Probe sampling measurements and modeling of nitric oxide formation in ethane — air flames // Fuel. 2007. V. 86. P. 98–105.
 8. **Dyakov I. V., Konnov A. A.** The effects of dilution by nitrogen on nitric oxide formation in ethane flames // Горение и плазмохимия. 2007. Т. 5. С. 109–119.
 9. **Fenimore C. P.** Formation of nitric oxide in premixed hydrocarbon flames // Proc. Combust. Inst. 1971. V. 13. P. 373–380.
 10. **Smith G. P., Golden D. M., Frenklach M., Moriarty N. W., Eiteneer B., Goldenberg M., Bowman C. T., Hanson R. K., Song S., Gardiner W. C., Jr., Lissianski V. V., Qin Z.** GRI-Mech 3.0. http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/.
 11. **Melius C. F.** Unpublished data (2002). Available at: Allendorf M. D. (2006) HiTempThermo database. <http://www.ca.sandia.gov/HiTempThermo/index.html>.
 12. **Etzkorn T., Muris S., Wolfrum J., Dembny C., Bockhorn H., Nelson P. F., Attia-Shahin A., Warnatz J.** Destruction and formation of NO in low pressure stoichiometric CH_4/O_2 flames // Proc. Combust. Inst. 1992. V. 24. P. 925–932.
 13. **Miller J. A., Pilling M. J., Troe J.** Unravelling combustion mechanisms through a quantitative understanding of elementary reactions // Proc. Combust. Inst. 2005. V. 30. P. 43–88.
 14. **Moskaleva L. V., Lin M. C.** The spin-conserved reaction $CH + N_2 \rightarrow H + NCN$: A major pathway to prompt NO studied by quantum/statistical theory calculations and kinetic modeling of rate constant // Proc. Combust. Inst. 2000. V. 28. P. 2393–2402.
 15. **El Bakali A., Pillier L., Desgroux P., Lefort B., Gasnot L., Pauwels J. F., da Costa I.** NO prediction in natural gas flames using GDF-Kin 3.0 mechanism: NCN and HCN contribution to prompt-NO formation // Fuel. 2006. V. 85. P. 896–909.
 16. **Kee R. J., Rupley F. M., Miller J. A.** Chemkin-II: A Fortran chemical kinetics package for the analysis of gas-phase chemical kinetics. Sandia National Laboratories Report. SAND89-8009. 1990.
 17. **Kee R. J., Grcar J. F., Smooke M. D., Miller J. A.** Fortran program for modeling steady laminar one-dimensional premixed flames. Sandia National Laboratories Report. SAND85-8240. 1990.
 18. **Lutz A. E., Kee R. J., Miller J. A.** Senkin: a Fortran program for predicting homogeneous gas phase chemical kinetics with sensitivity analysis. Sandia National Laboratories Report. SAND87-8248. 1990.
 19. **Kee R. J., Dixon-Lewis G., Warnatz J., et al.** A Fortran computer code package for the evaluation of gas-phase multicomponent transport properties. Sandia National Laboratories Report. SAND86-8246. 1990.

Поступила в редакцию 10/1 2008 г.