

## О МЕХАНИЗМЕ ОКИСЛЕНИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА

А. М. Старик, Н. С. Титова, А. С. Шарипов, В. Е. Козлов

Центральный институт авиационного моторостроения им. П. И. Баранова, 111116 Москва, star@ciam.ru

На основе разработанного реакционного механизма воспламенения и горения синтез-газа в воздухе проведен комплексный анализ кинетики окисления синтез-газа в широких диапазонах температуры, давления, коэффициента избытка топлива и его состава. Для верификации кинетической модели использовался обширный набор экспериментальных данных по временам задержки воспламенения, скорости распространения ламинарного пламени и временной эволюции концентраций основных компонентов, полученных в ударных трубах и в проточном реакторе. На основе анализа чувствительности показано, что роль реакций, определяющих основные характеристики воспламенения и горения, зависит от состава топливовоздушной смеси и самого синтез-газа.

Ключевые слова: синтез-газ, водород, химическая кинетика, воспламенение, горение.

## ВВЕДЕНИЕ

В последнее время широко обсуждается возможность использования как в энергетике, так и в двигателях различных транспортных систем альтернативных топлив. Особое внимание исследователей привлекают так называемые синтетические топлива, образующиеся при газификации углей или при частичном окислении предельных и непредельных углеводородов, в состав которых входят в основном молекулярный водород и оксид углерода [1]. Причем в зависимости от способа производства такого синтетического топлива (его обычно называют синтез-газом) соотношение между этими компонентами изменяется в достаточно широком диапазоне. Несмотря на то, что кинетика окисления каждого из компонентов, входящих в состав синтез-газа ( $H_2$  и  $CO$ ), достаточно хорошо известна и созданы детальные кинетические модели для описания процессов воспламенения и горения смесей  $H_2—O_2$  (воздух) и  $CO—O_2$  (воздух) [2–8], многие проблемы, связанные с правильным описанием кинетики окисления синтез-газа, до конца не решены [9, 10]. (Далее запись типа « $H_2—O_2$  (воздух)» означает, что используется либо  $O_2$ , либо воздух; аналогично для записи «... +  $N_2$  (He)».)

Необходимо отметить, что реакционный механизм окисления смеси  $H_2—CO$  является

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 08-01-00808, 08-08-00839) и федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (госконтракт № 02.740.11.0074).

базовым при построении кинетических моделей воспламенения и горения практически всех углеводородов, т. е. адекватное описание процессов в смеси  $H_2—CO—O_2$  (воздух) весьма важно и для понимания кинетики цепных реакций в более сложных топливовоздушных системах [9]. Именно поэтому в последние годы значительные усилия были направлены на экспериментальное исследование процессов воспламенения и горения синтез-газа [11–15] и на создание расширенных реакционных механизмов [16–18], адекватно описывающих эксперименты. Эти модели стали результатом существенного прогресса в более точном вычислении и измерении констант скоростей элементарных реакций и в определении термодинамических свойств индивидуальных веществ, а также в измерении таких характеристик процессов горения, как время задержки воспламенения и скорость распространения пламени в смеси  $H_2—CO—O_2$  (воздух). Тем не менее, несмотря на значительные успехи в создании кинетического механизма воспламенения и горения смесей  $H_2—O_2$  и  $CO—O_2$ , список реакций в механизме окисления как водорода, так и  $CO$  еще далеко не полон. Например, в вышеупомянутые кинетические модели не включены реакции с участием  $O_3$ , которые необходимы для описания процессов окисления и воспламенения различных смесей, содержащих водород, углеводороды и озон.

Целью данной работы как раз и является создание кинетической модели процессов в смеси  $H_2—CO—O_2$  (воздух), которая с разумной точностью описывала бы имеющиеся экспериментальные данные по времени задержки

Список реакций, включенных в модель, и константы скоростей этих реакций

№ п/п	Реакция	$k_+$ , (см <sup>3</sup> /моль) <sup>n-1</sup> · с <sup>-1</sup>			$k_-$ , (см <sup>3</sup> /моль) <sup>n-1</sup> · с <sup>-1</sup>			Источник
		A	n	E <sub>a</sub> , К	A	n	E <sub>a</sub> , К	
Реакции с O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , O, H, OH, H <sub>2</sub> O								
1	H <sub>2</sub> O + H = OH + H <sub>2</sub>	8.4 · 10 <sup>13</sup>	0	10 116	2 · 10 <sup>13</sup>	0	2 600	[6]
2	O <sub>2</sub> + H = OH + O	2.2 · 10 <sup>14</sup>	0	8 455	1.3 · 10 <sup>13</sup>	0	350	[21]
3	H <sub>2</sub> + O = OH + H	1.8 · 10 <sup>10</sup>	1	4 480	8.3 · 10 <sup>9</sup>	1	3 500	[6]
4	O <sub>2</sub> + M = 2O + M	5.4 · 10 <sup>18</sup>	-1	59 400	6 · 10 <sup>13</sup>	0	-900	[6]
5	H <sub>2</sub> + M = 2H + M	2.2 · 10 <sup>14</sup>	0	48 300	9 · 10 <sup>17</sup>	-1	0	[6]
6	H <sub>2</sub> O + M = OH + H + M	1 · 10 <sup>24</sup>	-2.2	59 000	2.2 · 10 <sup>22</sup>	-2	0	[6]
7	OH + M = O + H + M	8.5 · 10 <sup>18</sup>	-1	50 830	7.1 · 10 <sup>18</sup>	-1	0	[6]
8	H <sub>2</sub> O + O = 2OH	5.8 · 10 <sup>13</sup>	0	9 059	5.3 · 10 <sup>12</sup>	0	503	[6]
Реакции с HO <sub>2</sub>								
9	H + O <sub>2</sub> (+M) = HO <sub>2</sub> (+M) F <sub>c</sub> (N <sub>2</sub> ) = 0.5	3.5 · 10 <sup>16</sup> 1.48 · 10 <sup>12</sup>	-0.41 0.6	-565 0	—	—	—	[2]
10	H <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> = H + HO <sub>2</sub>	7.39 · 10 <sup>5</sup>	2.43	26 926	—	—	—	[20]
11	H <sub>2</sub> O + O = H + HO <sub>2</sub>	4.76 · 10 <sup>11</sup>	0.372	28 743	1 · 10 <sup>13</sup>	0	540	[6]
12	H <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub> = OH + HO <sub>2</sub>	1.5 · 10 <sup>15</sup>	0.5	36 600	3 · 10 <sup>14</sup>	0	0	[6]
13	2OH = H + HO <sub>2</sub>	1.2 · 10 <sup>13</sup>	0	20 200	2.5 · 10 <sup>14</sup>	0	950	[6]
14	OH + O <sub>2</sub> = O + HO <sub>2</sub>	1.3 · 10 <sup>13</sup>	0	28 200	5 · 10 <sup>13</sup>	0	500	[6]
Реакции с H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>								
15	H + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = H <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub>	1.7 · 10 <sup>12</sup>	0	1 900	6 · 10 <sup>11</sup>	0	9 300	[6]
16	H + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = H <sub>2</sub> O + OH	5 · 10 <sup>14</sup>	0	5 000	2.4 · 10 <sup>14</sup>	0	40 500	[6]
17	2HO <sub>2</sub> = H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	1.8 · 10 <sup>13</sup>	0	500	3 · 10 <sup>13</sup>	0	21 600	[6]
18	HO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O = H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + OH	1.8 · 10 <sup>13</sup>	0	15 100	1 · 10 <sup>13</sup>	0	910	[6]
19	OH + HO <sub>2</sub> = H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + O	5.2 · 10 <sup>10</sup>	0.5	10 600	2 · 10 <sup>13</sup>	0	2 950	[6]
20	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + M = 2OH + M	1.2 · 10 <sup>17</sup>	0	22 900	9.1 · 10 <sup>14</sup>	0	-2 650	[6]
Реакции с O <sub>3</sub>								
21	O <sub>3</sub> + M = O <sub>2</sub> + O + M	4 · 10 <sup>14</sup>	0	11 400	6.9 · 10 <sup>12</sup>	0	-1 050	[6]
22	O <sub>3</sub> + H = OH + O <sub>2</sub>	2.3 · 10 <sup>11</sup>	0.75	0	4.4 · 10 <sup>7</sup>	1.44	38 600	[6]
23	O <sub>3</sub> + O = 2O <sub>2</sub>	1.1 · 10 <sup>13</sup>	0	2 300	1.2 · 10 <sup>13</sup>	0	50 500	[6]
24	O <sub>3</sub> + OH = HO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	9.6 · 10 <sup>11</sup>	0	1 000	—	—	—	[6]
25	O <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> = OH + HO <sub>2</sub>	6.02 · 10 <sup>10</sup>	0	10 000	—	—	—	[6]
26	O <sub>3</sub> + HO <sub>2</sub> = OH + 2O <sub>2</sub>	2 · 10 <sup>10</sup>	0	1 000	—	—	—	[6]
Реакции с CO								
27	CO + O <sub>2</sub> = CO <sub>2</sub> + O	3.2 · 10 <sup>11</sup>	0	18 950	2.8 · 10 <sup>12</sup>	0	22 090	[19]
28	CO + O (+ M) = CO <sub>2</sub> (+ M)	1.55 · 10 <sup>24</sup> 1.8 · 10 <sup>10</sup>	-2.79 0	2 118 1 205	—	—	—	[17]
29	CO + OH = H + CO <sub>2</sub>	1.51 · 10 <sup>7</sup>	1.3	-388.1	1.7 · 10 <sup>9</sup>	1.3	10 876.3	[6]
30	CO + HO <sub>2</sub> = OH + CO <sub>2</sub>	1.15 · 10 <sup>5</sup>	2.28	8 849	—	—	—	[16]

Продолжение таблицы

№ п/п	Реакция	$k_+, (\text{см}^3/\text{моль})^{n-1} \cdot \text{с}^{-1}$			$k_-, (\text{см}^3/\text{моль})^{n-1} \cdot \text{с}^{-1}$			Источник
		$A$	$n$	$E_a, \text{К}$	$A$	$n$	$E_a, \text{К}$	
Реакции с НСО								
31	$\text{НСО} + \text{М} = \text{Н} + \text{СО} + \text{М}$ $\text{H}_2/2.5/\text{H}_2\text{O}/6/\text{CO}/1.9/\text{CO}_2/3.8$	$4.75 \cdot 10^{11}$	0.7	7513	—	—	—	[18]
32	$\text{НСО} + \text{H}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$	$2.63 \cdot 10^{13}$	0	12 686	$5.01 \cdot 10^{13}$	0	2016	[19]
33	$\text{СО} + \text{НО}_2 = \text{НСО} + \text{O}_2$	$8.91 \cdot 10^{12}$	0	16 274	$3.02 \cdot 10^{12}$	0	0	[19]
34	$\text{СО} + \text{H}_2 = \text{НСО} + \text{H}$	$1.32 \cdot 10^{15}$	0	45 360	$1.2 \cdot 10^{14}$	0	0	[19]
35	$\text{НСО} + \text{O} = \text{H} + \text{CO}_2$	$3.01 \cdot 10^{13}$	0	0	—	—	—	[19]
36	$\text{НСО} + \text{O} = \text{ОН} + \text{СО}$	$1 \cdot 10^{14}$	0	0	$2.88 \cdot 10^{14}$	0	44 302	[19]
37	$\text{НСО} + \text{ОН} = \text{H}_2\text{O} + \text{СО}$	$3.16 \cdot 10^{13}$	0	0	$8.91 \cdot 10^{14}$	0	52 970	[19]
38	$2\text{НСО} = \text{H}_2 + 2\text{СО}$	$3.01 \cdot 10^{12}$	0	0	—	—	—	[19]
Реакции с $\text{CH}_2\text{O}$								
39	$2\text{НСО} = \text{CH}_2\text{O} + \text{СО}$	$1.81 \cdot 10^{13}$	0	0	—	—	—	[19]
40	$\text{CH}_2\text{O} + \text{M} = \text{H} + \text{НСО} + \text{M}$	$3.31 \cdot 10^{16}$	0	40 824	$1.41 \cdot 10^{11}$	1	-5 947	[19]
41	$\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 = \text{НО}_2 + \text{НСО}$	$3.63 \cdot 10^{15}$	0	23 204	$1 \cdot 10^{14}$	0	1 512	[19]
42	$\text{CH}_2\text{O} + \text{O} = \text{НСО} + \text{ОН}$	$5.01 \cdot 10^{13}$	0	2 318	$1.74 \cdot 10^{12}$	0	8 654	[19]
43	$\text{CH}_2\text{O} + \text{ОН} = \text{НСО} + \text{H}_2\text{O}$	$3.47 \cdot 10^9$	1.2	-242	$1.17 \cdot 10^9$	1.2	14 802	[19]
44	$\text{CH}_2\text{O} + \text{НО}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{НСО}$	$2 \cdot 10^{11}$	0	4 032	$2.19 \cdot 10^{10}$	0	3 321	[19]

Примечание. Реакция 9: верхнее значение —  $k_0$ , нижнее —  $k_\infty$ ; реакция 28: верхнее значение —  $k_0$ , нижнее —  $k_{inf}$ .

воспламенения и скорости распространения ламинарного пламени.

### 1. КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Реакционный механизм, развитый в данной работе, включает 44 обратимые реакции с участием следующих компонентов:  $\text{H}_x$  ( $x = 1, 2$ ),  $\text{O}_y$  ( $y = 1, 2, 3$ ),  $\text{НО}_x$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{СО}_x$ ,  $\text{НСО}$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ . В основе его лежат разработанные ранее модели для описания воспламенения смесей  $\text{H}_2\text{—O}_2$  (воздух) [6] и  $\text{CH}_4\text{—O}_2$  (воздух) [19]. В таблице приведен список реакций, включенных в модель, и даны коэффициенты аррениусовской зависимости константы скорости  $q$ -й реакции  $k_q = A_q T^{n_q} \exp(-E_{a,q}/T)$ , где  $A_q$  — предэкспоненциальный множитель,  $E_{a,q}$  — энергия активации  $q$ -й реакции,  $n_q$  — показатель степени,  $T$  — температура газа, выбранные на основе рекомендаций работ [2, 6, 16–23]. Обратные реакции, для которых в таблице не приведены константы скоростей, рассчитывались на основе принципа детального равновесия. При этом необходимые термодинамические данные были взяты из [24, 25].

Поскольку процесс окисления синтез-газа развивается в соответствии с цепным механизмом, то особое внимание при выборе констант скоростей реакций уделялось реакциям инициирования, продолжения и обрыва цепи. Основной реакцией инициирования цепи в смесях  $\text{H}_2\text{—O}_2$  (воздух) и  $\text{H}_2\text{—СО—O}_2$  (воздух) является реакция  $\text{H}_2 + \text{O}_2 = \text{H} + \text{НО}_2$  (реакция 10, здесь и далее номера реакций соответствуют нумерации в таблице). Выражение для константы скорости этой реакции предложено в [20] на основе анализа экспериментальных данных и *ab initio* расчетов. В большинстве современных реакционных механизмов воспламенения и горения смеси  $\text{H}_2\text{—O}_2$  (воздух) используется именно это выражение для  $k_{+10}(T)$ .

Весьма важной реакцией, в значительной мере определяющей развитие цепного механизма, является реакция разветвления цепи  $\text{O}_2 + \text{H} = \text{ОН} + \text{O}$  (реакция 2). В нашей модели, как и в [3], ее кинетические параметры определялись в соответствии с современными данными [21]. На рис. 1 показаны температурные зависимости константы скорости этого процесса,

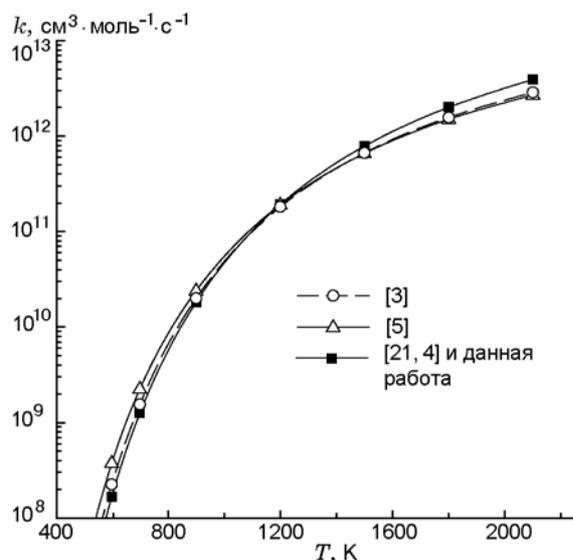


Рис. 1. Зависимости константы скорости реакции  $\text{H}_2 + \text{O} = \text{OH} + \text{H}$  от температуры, использованные в различных кинетических моделях

используемые в различных реакционных механизмах. Как видно, зависимости  $k_{+2}(T)$  очень близки друг к другу. Однако следует отметить, что время задержки воспламенения (период индукции)  $\tau_{in}$  очень чувствительно к величине  $k_{+2}$  и даже малое различие приводит к заметному изменению  $\tau_{in}$  как в смеси  $\text{H}_2\text{—O}_2$  (воздух), так и в смеси  $\text{H}_2\text{—CO—O}_2$  (воздух).

Константа скорости второй значимой реакции разветвления цепи (реакция 3)  $\text{O} + \text{H}_2 = \text{OH} + \text{H}$  также установлена достаточно хорошо в широком диапазоне температур [22]. В нашем механизме мы использовали для  $k_{+3}(T)$  аппроксимацию, очень близкую к аппроксимациям, принятым в работах [2] и [5].

Следующей очень важной реакцией в химии водородокислородных смесей является реакция обрыва цепи (реакция 9)  $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{HO}_2 + \text{M}$ . Именно этот процесс отвечает за убыль атомов  $\text{H}$ , носителей цепного механизма в реагирующих смесях. Особое внимание выбору константы скорости этой реакции было уделено в [2]. Поэтому в нашем реакционном механизме была использована константа скорости реакции 9, рекомендованная в [2].

При введении в водородовоздушную смесь молекул  $\text{CO}$  появляются новые важные каналы, определяющие развитие цепного механизма. Это реакции продолжения цепи  $\text{CO} + \text{OH} = \text{H} + \text{CO}_2$ ,  $\text{CO} + \text{HO}_2 = \text{OH} + \text{CO}_2$  (процессы 29, 30) и реакции обрыва цепи  $\text{CO} + \text{O} + \text{M} =$

$\text{CO}_2 + \text{M}$  и  $\text{H} + \text{CO} + \text{M} = \text{HCO} + \text{M}$  (процессы 28, 31). Выбору констант скоростей именно этих реакций уделяется особое внимание при создании кинетических моделей окисления синтез-газа [9]. Так, например, эксперименты [11] показали, что время задержки воспламенения  $\tau_{in}$  в смеси  $\text{H}_2\text{—CO—O}_2$  существенно зависит от соотношения концентраций  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$ , хотя расчеты, выполненные даже по относительно современным моделям [7, 17], такой зависимости не дают. В [11] была выдвинута гипотеза, что в современных моделях константа скорости реакции 30 неоправданно завышена и именно поэтому модели [7, 17] не могут объяснить зависимость  $\tau_{in}$  от соотношения между концентрациями  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$  в синтез-газе. В работе [16] константа скорости этой реакции была определена по теории активированного комплекса с учетом *ab initio* расчетов геометрии и параметров переходного состояния  $\text{CO} + \text{HO}_2$ . Эта константа скорости была использована и в модели данной работы. На рис. 2 показаны зависимости  $k_{+30}(T)$ , рекомендованные в различных работах. Видно, что разброс значений  $k_{+30}$ , например, при  $T = 1000$  К составляет 10 раз. Как показали расчеты, наилучшего соответствия экспериментальным данным, особенно по скорости распространения пламени в смесях  $\text{H}_2\text{—CO—воздух}$  с различным содержанием  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ , удается добиться при использовании константы скорости этой реакции, ре-

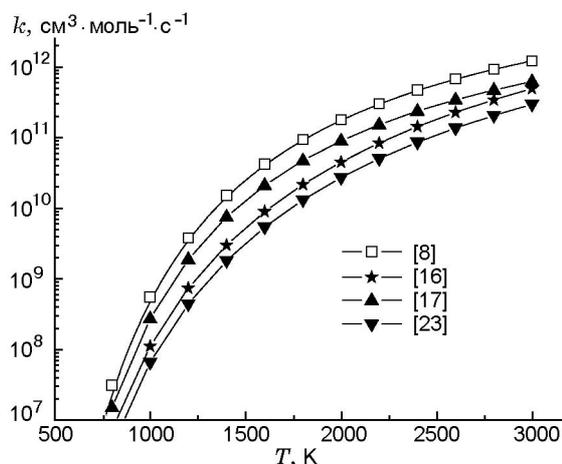


Рис. 2. Зависимости константы скорости реакции  $\text{CO} + \text{HO}_2 = \text{OH} + \text{CO}_2$  от температуры, использованные в различных кинетических моделях и рассчитанные по теории активированного комплекса с использованием *ab initio* вычислений в [16] и [23]

комендованной в [16]. Как показал анализ чувствительности, для описания скорости распространения пламени весьма важна реакция 31. Для нее константа скорости определялась в соответствии с рекомендациями [18].

## 2. СРАВНЕНИЕ С ДАННЫМИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Естественно, что любая кинетическая модель должна описывать известные экспериментальные данные по задержке воспламенения, скорости распространения пламени и эволюции во времени различных компонентов. Поскольку в состав синтез-газа входят  $H_2$  и  $CO$ , концентрации которых могут меняться в достаточно широком диапазоне, то очевидно, что кинетические модели, разработанные для описания воспламенения и горения синтез-газа, должны с высокой точностью описывать и экспериментальные данные для водородокислородных (воздушных) смесей.

### 2.1. Профили концентраций различных компонентов

Поскольку процессы воспламенения и горения смесей  $H_2—CO—O_2$  (воздух) развиваются по цепному механизму, носителями которого являются активные атомы  $O$ ,  $H$  и радикалы  $OH$ , то реакционный механизм должен правильно описывать временную эволюцию этих компонентов. На рис. 3 приведен временной профиль концентрации атомов  $O$ , измеренный в работе [20] за отраженной от торца ударной волной в крайне бедной водородокислородной смеси при условиях, когда воспламенение не происходит и преобладает процесс инициирования цепи, в сравнении с результатами расчетов по кинетическим механизмам [4] и [5] и по модели данной работы. (Как известно, на временных интервалах, меньших периода индукции  $\tau_{in}$ , хорошим приближением при моделировании процессов за отраженной ударной волной является приближение постоянного объема, которое мы и использовали в настоящей работе.) Видно, что только разработанный нами кинетический механизм позволяет описывать эксперимент с достаточной точностью. Механизм [4] существенно завышает измеренный в [20] профиль концентрации атомов  $O$ , а модель [5] предсказывает более медленный рост концентрации  $O$  со временем, чем это наблюдается в эксперименте.

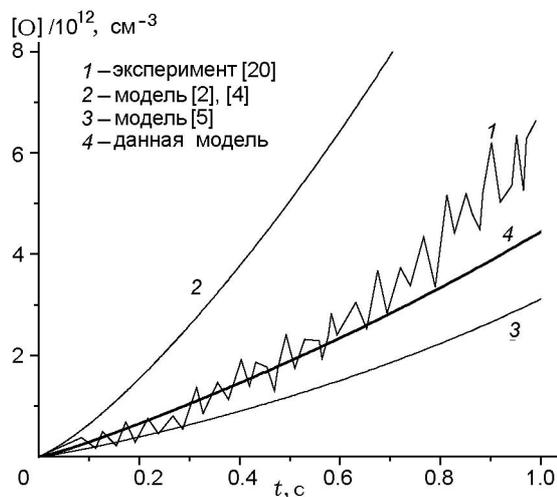


Рис. 3. Концентрация атомов  $O$  как функция времени, измеренная в [20] и рассчитанная по различным моделям для смеси  $H_2—O_2—Kr$  за отраженной ударной волной при  $T_0 = 1981$  К,  $p_0 = 64.7$  кПа и начальных молярных долях  $\gamma_{H_2} = 2.68 \cdot 10^{-5}$ ,  $\gamma_{O_2} = 0.0659$

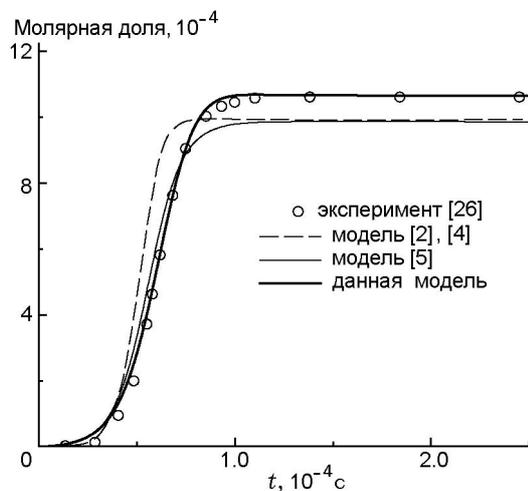


Рис. 4. Молярная доля  $OH$  как функция времени, измеренная в [26] и рассчитанная по различным моделям за отраженной ударной волной для смеси  $H_2—O_2—Ar$  при  $T_0 = 2590$  К,  $p_0 = 1$  атм,  $\gamma_{H_2} = 4.0 \cdot 10^{-3}$ ,  $\gamma_{O_2} = 4.0 \cdot 10^{-3}$

Измерение концентрации  $OH$  за отраженной ударной волной в ходе воспламенения смеси  $H_2—O_2—Ar$  было проведено в работе [26]. На рис. 4 показаны зависимость от времени молярной доли  $OH$ , полученная в [26], и зависимости, рассчитанные с использованием различных реакционных механизмов. Видно, что только кинетический механизм настоящей работы поз-

воляет достичь количественного соответствия с экспериментальными данными.

Другие измерения концентраций различных компонентов в реагирующих смесях  $\text{H}_2\text{—O}_2$  (воздух) и  $\text{CO—H}_2\text{O—O}_2\text{—Ar}$  были выполнены с использованием техники проточного реактора [2, 27]. На рис. 5 представлены временные профили молярной доли  $\text{H}_2$  в смеси 1.33 %  $\text{H}_2\text{—}2.21\%$   $\text{O}_2\text{—}96.46\%$   $\text{N}_2$  при началь-

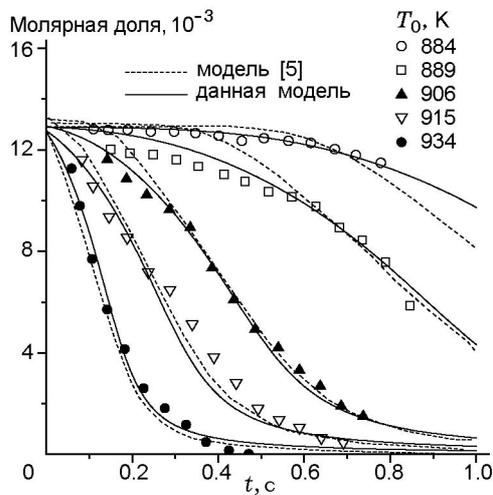


Рис. 5. Молярная доля  $\text{H}_2$  как функция времени, измеренная в [2] и рассчитанная в соответствии с механизмом [5] и моделью данной работы в смеси 1.33 %  $\text{H}_2\text{—}2.21\%$   $\text{O}_2\text{—N}_2$  ( $p_0 = 6.5$  атм) при различных значениях начальной температуры

ном давлении  $p_0 = 6.5$  атм и различных значениях температуры  $T_0$ , измеренные в [2] и рассчитанные по модели данной работы и модели [5], а на рис. 6 — профили молярных долей  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{O}_2$ , измеренные в [27] для смеси  $\text{CO—H}_2\text{O—O}_2\text{—N}_2$  с различным содержанием  $\text{O}_2$  и рассчитанные по модели данной работы. Видно, что разработанная кинетическая модель вполне адекватно описывает экспериментальные данные.

Следует отметить, что и другие современные кинетические модели окисления синтез-газа [16, 18] позволяют описать эксперименты [2, 27]. Однако для обедненных топливом смесей  $\text{CO—H}_2\text{O—O}_2\text{—Ar}$  результаты расчетов по этим моделям количественно не соответствуют эксперименту. На рис. 7 показано изменение относительной концентрации  $\text{CO}$  во времени при окислении смеси  $\text{CO—H}_2\text{O—O}_2\text{—Ar}$  в проточном реакторе, измеренной в [28] и рассчитанной с использованием различных кинетических моделей. Видно, что модель данной работы позволяет с существенно большей точностью описать экспериментальные данные [28], чем модели [16] и [18], специально адаптированные к описанию процесса окисления и горения синтез-газа в воздухе.

## 2.2. Время задержки воспламенения

Хотя измерения задержки воспламенения дают информацию только об интегральной ха-

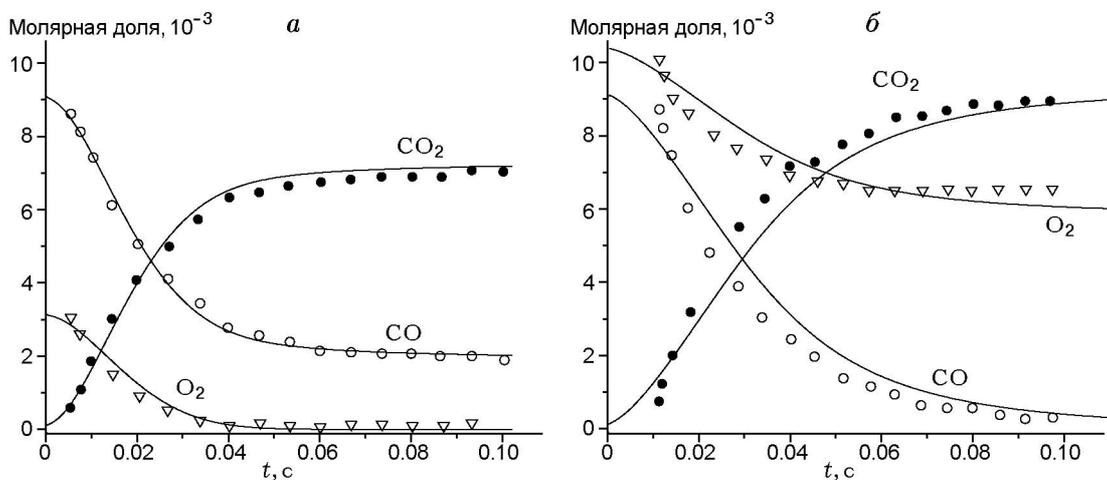


Рис. 6. Молярные доли  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{O}_2$  в зависимости от времени для смеси 0.92 %  $\text{CO—}0.59\%$   $\text{H}_2\text{O—}0.32\%$   $\text{O}_2$  в  $\text{N}_2$  ( $T_0 = 1034$  К,  $p_0 = 1$  атм) (а) и смеси 0.93 %  $\text{CO—}0.58\%$   $\text{H}_2\text{O—}1.05\%$   $\text{O}_2$  в  $\text{N}_2$  ( $T_0 = 1033$  К,  $p_0 = 1$  атм) (б), измеренные в [27] и рассчитанные по модели данной работы

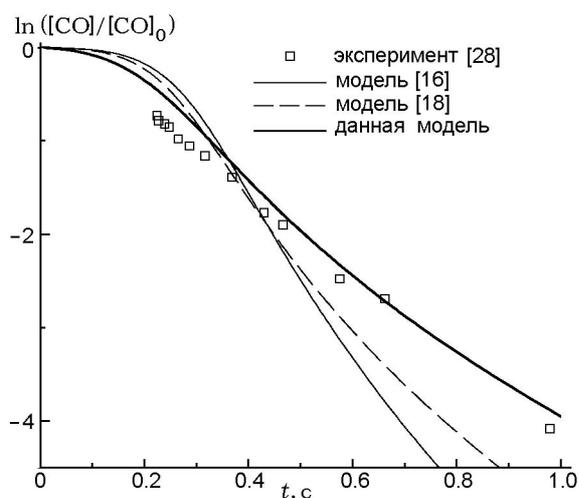


Рис. 7. Относительное изменение концентрации молекул CO во времени при воспламенении смеси 3.11 ppm CO—1.0 % O<sub>2</sub>—0.41 % H<sub>2</sub>O в Ar ( $T_0 = 1273$  K,  $p_0 = 1.22$  атм)

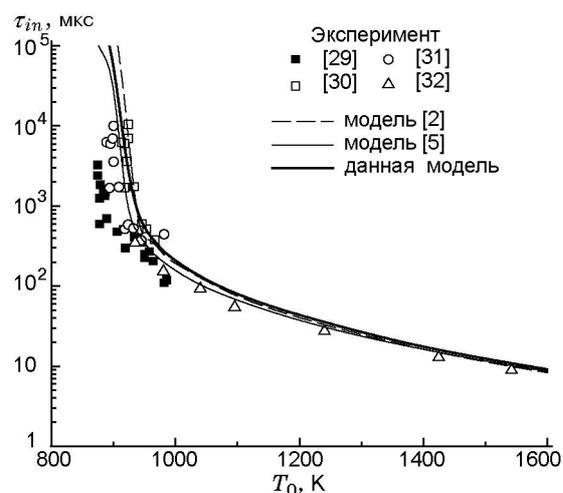


Рис. 8. Зависимость времени задержки воспламенения от начальной температуры стехиометрической смеси H<sub>2</sub>—воздух при  $p_0 = 1$  атм

рактической характеристике процесса воспламенения — периоде индукции  $\tau_{in}$ , который определяется скоростью образования активных радикалов — носителей цепного механизма процесса, тем не менее величина  $\tau_{in}$  весьма чувствительна к константам скоростей реакций, вовлеченных в этот процесс [2, 5, 9], и позволяет судить о скорости развития цепного процесса. В основном измерения  $\tau_{in}$  проводятся в ударных трубах за отраженной от торца ударной волной. Такие эксперименты для смесей H<sub>2</sub>—O<sub>2</sub>(воздух)—Ar

и H<sub>2</sub>—CO—O<sub>2</sub>(воздух)—Ar выполнены в широком диапазоне температур ( $T_0 = 870 \div 2700$  K) и давлений ( $p_0 = 0.5 \div 66$  атм) для бедных ( $\phi < 1$ ), стехиометрических ( $\phi = 1$ ) и богатых ( $\phi > 1$ ) топливом составов. На рис. 8 показаны результаты измерений [29–32] в стехиометрической смеси H<sub>2</sub>—воздух атмосферного давления и результаты расчетов с использованием реакционных механизмов [2], [5] и модели данной работы. Видно, что предсказания всех кинетических механизмов достаточно хорошо соответствуют экспериментальным данным и близки друг к другу. Поскольку в рассматриваемых условиях ( $p_0 = 1$  атм,  $T_0 = 920 \div 1600$  K) воспламенение определяется в основном скоростью разветвления цепи, можно сделать вывод, что все реакционные механизмы, рассматриваемые в данной работе, удовлетворительно описывают процесс разветвления цепи.

Однако при давлениях больше атмосферного ( $p_0 = 2$  атм) между предсказаниями различных моделей появляются некоторые расхождения. Как видно из рис. 9, для стехиометрической смеси H<sub>2</sub>—воздух механизмы [4], [5] и механизм данной работы дают хорошее соответствие экспериментам [33, 34], в то время как модель [2] не согласуется с экспериментом при  $T < 1050$  K.

Такая же ситуация имеет место и при воспламенении синтез-газа. При  $p_0 > 1.5$  атм наблюдается заметное расхождение во временах

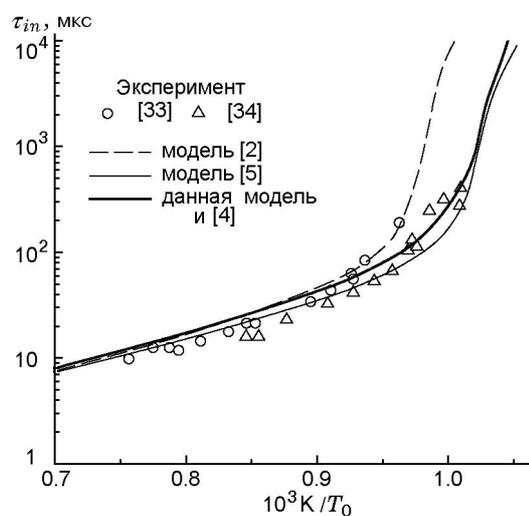


Рис. 9. Зависимость времени задержки воспламенения от температуры для стехиометрической смеси H<sub>2</sub>—воздух при  $p_0 = 2$  атм

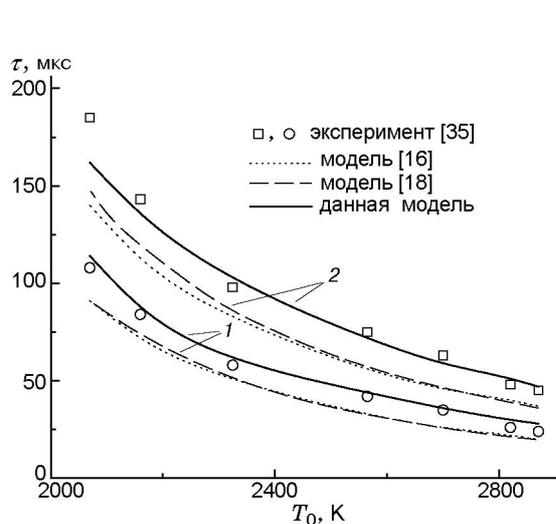


Рис. 10. Времена достижения молярных долей  $\gamma_{\text{CO}_2} = 2.1 \cdot 10^{-3}$  (1) и  $5.66 \cdot 10^{-3}$  (2) для смеси 0.05 %  $\text{H}_2$ —12.17 %  $\text{CO}$ —1 %  $\text{O}_2$ —86.78 %  $\text{Ar}$  ( $p_0 = 1.4 \div 2.2$  атм) при различных начальных температурах, полученные в эксперименте и рассчитанные по различным моделям

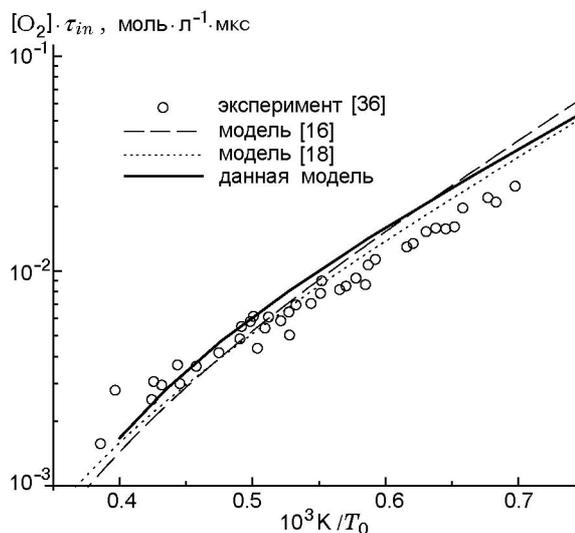


Рис. 11. Зависимость величины  $[\text{O}_2] \cdot \tau_{in}$  от температуры для смеси 1 %  $\text{H}_2$ —3 %  $\text{CO}$ —5 %  $\text{O}_2$ —91 %  $\text{Ar}$  ( $p = 2.25 \cdot 10^4$  Па), полученная в эксперименте и при расчете по различным моделям:

$\tau_{in}$  — момент времени, когда концентрация  $\text{OH}$  достигает значения  $2.5 \cdot 10^{-10}$  моль/см<sup>3</sup>

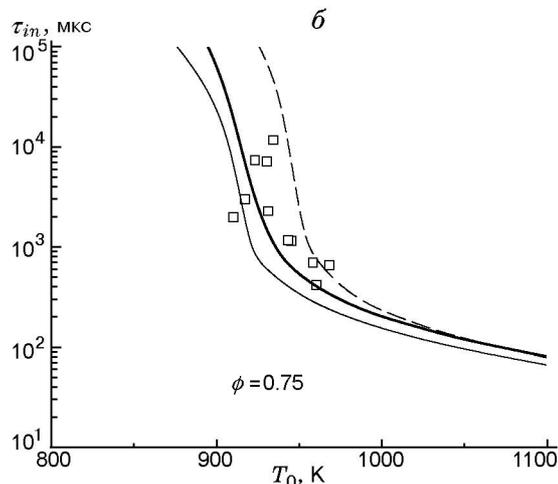
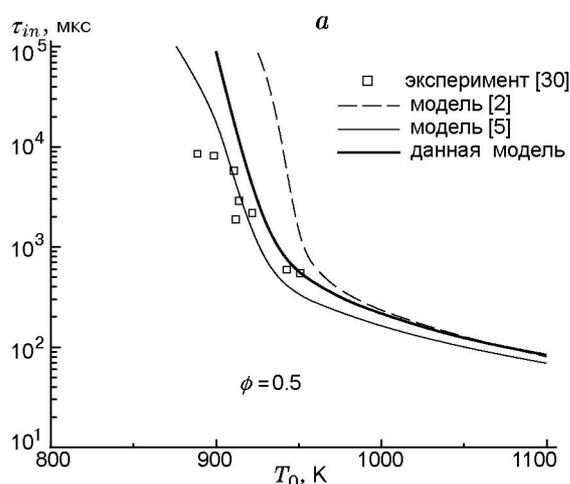


Рис. 12. Зависимости времени задержки воспламенения для смеси  $\text{H}_2$ —воздух от температуры при  $p_0 = 1$  атм

задержки воспламенения, вычисленных с использованием различных моделей. Это иллюстрирует рис. 10, на котором показано, при каком времени молярная доля  $\text{CO}_2$  достигает значений  $2.1 \cdot 10^{-3}$  и  $5.66 \cdot 10^{-3}$  при воспламенении смеси  $\text{H}_2$ — $\text{CO}$ — $\text{O}_2$ — $\text{Ar}$  с  $p_0 = 1.4 \div 2.2$  атм при различных значениях  $T_0$ . Видно, что реакционные механизмы [16] и [18] систематически занижают значения регистрируемых в

эксперименте [35] времен. Расхождение между экспериментом и расчетом растет с уменьшением начальной температуры смеси и при  $T_0 = 2050$  К достигает  $30 \div 35$  %. Предлагаемая нами модель лучше описывает экспериментальные данные, и даже при  $T_0 = 2050$  К расхождение между расчетом и экспериментом не превышает 12 %. При давлениях меньше атмосферного различие результатов расчета  $\tau_{in}$  в

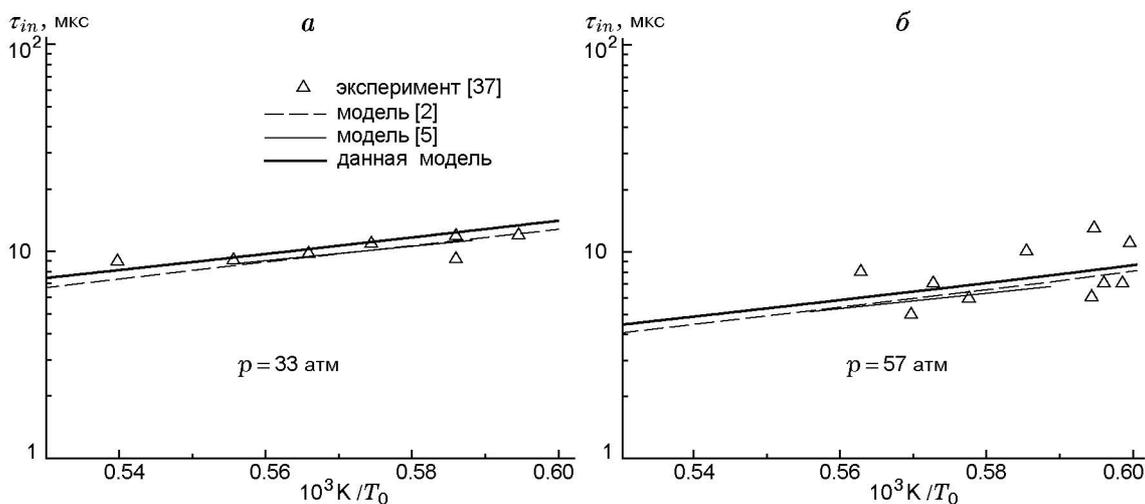


Рис. 13. Зависимости времени задержки воспламенения для смеси 0.5 % H<sub>2</sub>—0.25 % O<sub>2</sub>—99.25 % Ar

смеси H<sub>2</sub>—CO—O<sub>2</sub> (воздух) по кинетическим моделям [16], [18] и по модели данной работы становится незначительным. Это иллюстрирует рис. 11, на котором показаны результаты расчетов по указанным моделям и экспериментально полученное в [36] изменение величины [O<sub>2</sub>] · τ<sub>in</sub>, где [O<sub>2</sub>] — концентрация молекул O<sub>2</sub> в смеси H<sub>2</sub>—CO—O<sub>2</sub>—Ar (p<sub>0</sub> = 0.225 атм).

Случаи, описанные выше, относились к стехиометрическим смесям. Не менее важно правильно описывать экспериментальные данные по времени задержки воспламенения для бедных и богатых смесей. Результаты измерения τ<sub>in</sub> в диапазоне температур 920 ≤ T<sub>0</sub> ≤ 1050 K в бедной смеси приведены в [30]. На рис. 12 показана зависимость τ<sub>in</sub>(T<sub>0</sub>) для смеси H<sub>2</sub>—воздух с φ = 0.5 и 0.75 при p = 1 атм. Видно, что реакционный механизм [5] и модель настоящей работы для φ = 0.5 очень хорошо предсказывают экспериментальные результаты по задержке воспламенения. В то же время кинетический механизм [2] завышает значения τ<sub>in</sub>. Для смеси с φ = 0.75 наилучшее соответствие с экспериментом получено по модели данной работы. Реакционный механизм [5] занижает время задержки воспламенения при T<sub>0</sub> > 950 K, а механизм [2], наоборот, предсказывает большие значения τ<sub>in</sub> при T<sub>0</sub> ≤ 1000 K, чем в эксперименте.

Некоторое количество экспериментальных данных по задержке воспламенения, включая эксперименты при высоком давлении (p<sub>0</sub> = 33 и 57 атм), имеется для смесей H<sub>2</sub>—O<sub>2</sub>—Ar и

CO—H<sub>2</sub>—O<sub>2</sub>—Ar. На рис. 13 представлены измеренные в [37] и рассчитанные по различным реакционным механизмам времена τ<sub>in</sub> в зависимости от T<sub>0</sub> для стехиометрической смеси H<sub>2</sub>—O<sub>2</sub>—Ar. Как видно, все анализируемые в работе реакционные механизмы при таких параметрах дают очень близкие значения τ<sub>in</sub> и хорошо описывают эксперимент.

В отличие от водородокислородной смеси, для смеси H<sub>2</sub>—CO—O<sub>2</sub>—Ar увеличение давления приводит к росту расхождения расчи-

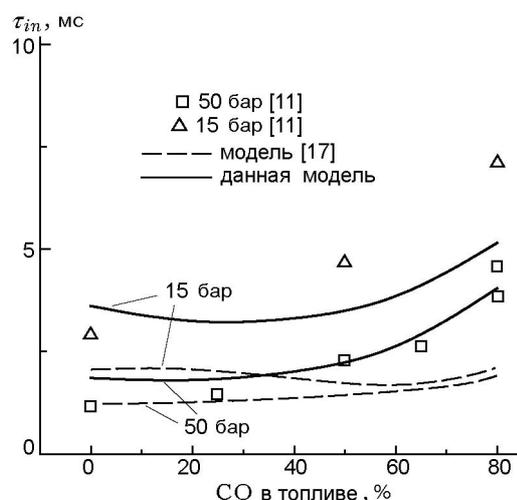


Рис. 14. Зависимость времени задержки воспламенения для смеси 12.6 % (CO + H<sub>2</sub>)—6.3 % O<sub>2</sub>—18.2 % N<sub>2</sub>—62.9 % Ar от доли CO в топливе при p<sub>0</sub> = 15 бар (T<sub>0</sub> = 1035.5 K) и p<sub>0</sub> = 50 бар (T<sub>0</sub> = 1040 K)

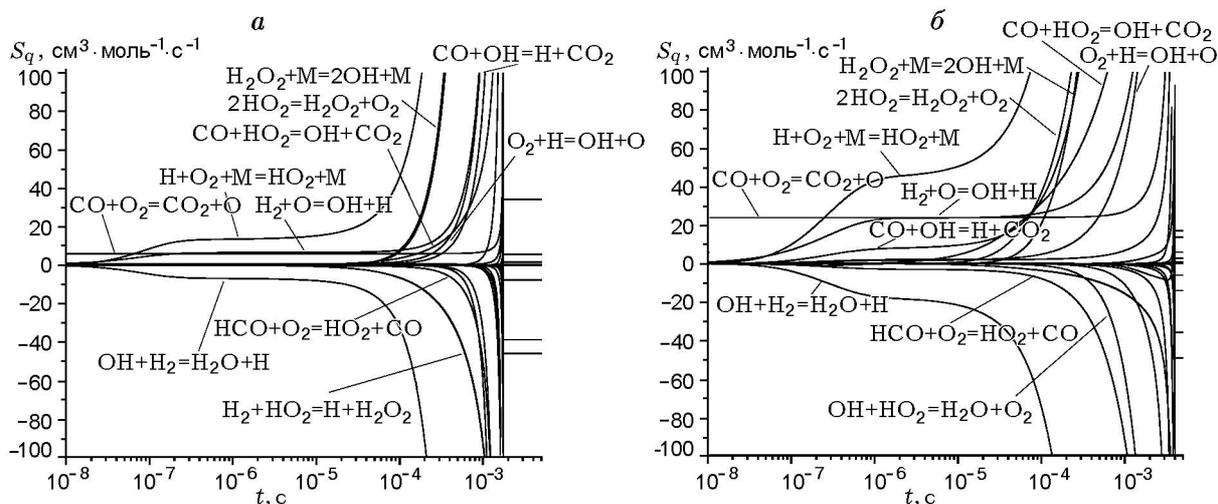


Рис. 15. Изменение скоростей реакций в смеси 12.6 % (CO + H<sub>2</sub>)—6.3 % O<sub>2</sub>—18.2 % N<sub>2</sub>—62.9 % Ar при  $p_0 = 50$  атм,  $T_0 = 1040$  К и содержании СО в синтез-газе 20 (а) и 80 % (б)

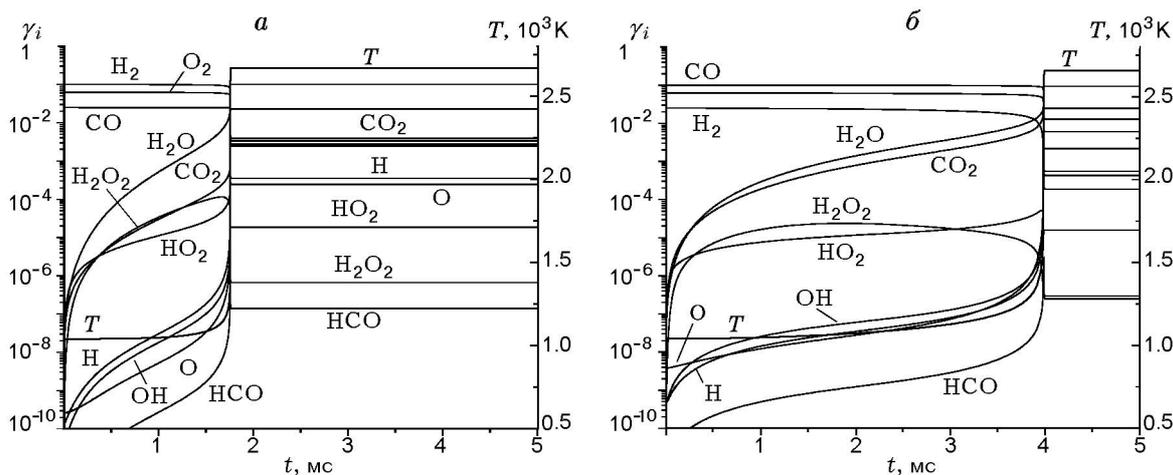


Рис. 16. Изменение концентраций компонентов и температуры газа для смеси 12.6 % (CO + H<sub>2</sub>)—6.3 % O<sub>2</sub>—18.2 % N<sub>2</sub>—62.9 % Ar при  $p_0 = 50$  атм,  $T_0 = 1040$  К и содержании СО в синтез-газе 20 (а) и 80 % (б)

танных и экспериментальных величин  $\tau_{in}$ . Это хорошо видно из рис. 14, где показаны зависимости  $\tau_{in}$  от концентрации СО в топливе, полученные в эксперименте [11] при  $p_0 = 15$  и 50 атм и рассчитанные по нашей модели и модели [17]. Хотя предлагаемая нами модель значительно лучше описывает экспериментальные данные, чем модель [17], тем не менее даже она при больших концентрациях СО в синтез-газе и  $p_0 = 15$  атм дает заниженные (на 30 %) значения  $\tau_{in}$ .

Интересно выяснить, какие реакции в зависимости от концентрации СО в синтез-газе являются определяющими на периоде индук-

ции и доминирующими в процессе воспламенения смеси H<sub>2</sub>—СО—O<sub>2</sub> (воздух). На рис. 15 для условий эксперимента [11] ( $p_0 = 50$  атм,  $T_0 = 1040$  К) показано изменение во времени скоростей реакций, а на рис. 16 — концентраций компонентов и температуры газа для смеси, содержащей в синтез-газе 20 и 80 % СО. Из представленных распределений видно, что в зависимости от концентрации СО в синтез-газе процесс образования активных атомов О, Н и радикалов ОН развивается по-разному, хотя, конечно, реакции, определяющие этот процесс, а следовательно, и процесс воспламенения смеси, одинаковы как при содержании 20 % СО в

синтез-газе, так и при содержании 80 % CO. Основной реакцией инициирования цепи в обоих случаях является реакция окисления монооксида углерода  $\text{CO} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{O}$  (реакция 27), в которой образуется атомарный кислород. Далее он участвует в реакции разветвления цепи  $\text{H}_2 + \text{O} = \text{OH} + \text{H}$  (реакция 3), в которой кроме радикала OH образуется атом H. Атомарный водород, в свою очередь, вступает в реакцию рекомбинации  $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{HO}_2 + \text{M}$  (реакция 9), которая приводит к обрыву цепи. При невысоких температурах газа ( $T_0 \approx 1000 \text{ K}$ ) реакция 9 протекает быстрее, чем реакция 3, и воспламенение на данном этапе не происходит. Интересно отметить, что при увеличенном содержании CO в синтез-газе (80 %) скорость реакции 27 выше, чем при меньшей концентрации CO (20 %), и молярная доля атомарного кислорода на начальном этапе также выше при большей концентрации CO. Но при этом выше и скорость реакции обрыва цепи 9. После образования атомов H и радикалов OH и  $\text{HO}_2$  в смеси протекают реакции с их участием:  $\text{OH} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{H}$  и  $2\text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M} = 2\text{OH} + \text{M}$ ,  $\text{CO} + \text{OH} = \text{H} + \text{CO}_2$  и  $\text{HCO} + \text{O}_2 = \text{HO}_2 + \text{CO}$ . Однако наработка активных атомов O, H и радикалов OH за счет этих процессов идет медленно, и их концентрация существенно меньше, чем пассивных соединений  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{HO}_2$ . Увеличение скорости образования активных атомов и радикалов — носителей цепного процесса происходит вследствие роста температуры газа в период индукции (см. рис. 16) за счет протекания экзотермических реакций  $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{HO}_2 + \text{M}$  и  $2\text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$  с тепловым эффектом  $\Delta H = 204.4$  и  $165.5 \text{ кДж/моль}$  соответственно. При этом возрастает роль реакции разветвления цепи  $\text{O}_2 + \text{H} = \text{OH} + \text{O}$  (реакция 2). Чем выше концентрация  $\text{H}_2$  в синтез-газе, тем быстрее растет температура и тем интенсивнее увеличивается концентрация атомов H, а затем и радикалов OH и атомарного кислорода. Концентрации же таких соединений, как  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{HO}_2$ , наоборот, уменьшаются. Поэтому воспламенение в синтез-газе, содержащем 20 % CO, происходит примерно в 2.5 раза быстрее, чем при содержании 80 % CO.

Следует отметить, что для водородовоздушной смеси и смеси синтез-газ + воздух имеется значительное расхождение времён  $\tau_{in}$ , рассчитанных по различным реакционным механизмам и измеренных как за отраженной

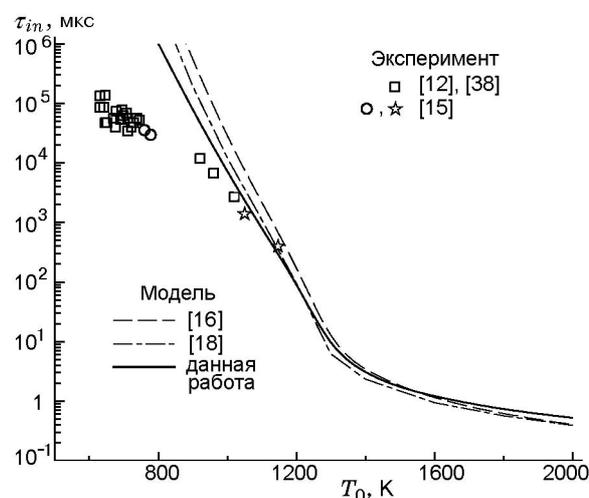


Рис. 17. Зависимость времени задержки воспламенения от температуры для смеси 4.1 %  $\text{H}_2$ —5.3 % CO—1.1 %  $\text{CO}_2$ —18.8 %  $\text{O}_2$ —70.7 %  $\text{N}_2$  при  $p_0 = 20 \text{ атм}$

ударной волной, так в машинах быстрого сжатия, при низких температурах ( $T_0 \leq 900 \text{ K}$ ) и высоких давлениях ( $p_0 \geq 5 \text{ атм}$ ) [9, 13]. Такая же тенденция наблюдается и для модели, рассматриваемой в данной работе. Это иллюстрирует рис. 17. Видно, что расхождение между расчетом по моделям [16, 18] и модели данной работы и результатами измерений [12, 15, 38] для смеси синтез-газ + воздух при  $T_0 < 800 \text{ K}$  составляет более 10 раз. Как отмечалось в [9], это может быть связано с протеканием нестационарных процессов в ударных трубах в рассматриваемом диапазоне параметров или с особенностями газодинамических процессов в так называемых машинах быстрого сжатия [11, 12], поскольку эти особенности игнорируются при интерпретации эксперимента. Однако возможны и другие причины того, что расчеты существенно завышают значения  $\tau_{in}$  по сравнению с экспериментальными данными. Прежде всего, это дефекты кинетических моделей, которые не учитывают возможность образования электронно-возбужденных молекул  $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$  и атомов  $\text{O}(^1D)$  в реакциях, протекающих при низких температурах. Например, эти компоненты могут возникать при взаимодействии H и  $\text{HO}_2$ :  $\text{H} + \text{HO}_2 = \text{H}_2 + \text{O}_2(a^1\Delta_g)$  и  $\text{H} + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{O}(^1D)$  [39, 40]. Учитывая, что скорости эндотергических реакций с участием  $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$  и  $\text{O}(^1D)$  существенно выше, особенно при пониженных температурах, чем тех же реакций, но с невозбужденными ча-

стицами, можно предположить, что образование этих компонентов в смеси может привести к ускорению цепных реакций и уменьшению предсказанных с помощью современных моделей значений  $\tau_{in}$ .

Анализ особенностей воспламенения смесей  $H_2$ —воздух и  $H_2$ —CO—воздух при низких температурах ( $T_0 < 900$  К) и высоких давлениях ( $p_0 > 5$  атм) в ударных трубах за фронтом отраженной ударной волны и в машинах быстрого сжатия выходит за рамки данной работы. В общем случае такой анализ необходимо проводить в рамках более сложной газодинамической модели, учитывающей неоднородность и нестационарность течения в таких устройствах, а также возможность протекания гетерогенных реакций на стенках реактора, в котором проводятся измерения [9]. Недавно опубликованные в [10] результаты моделирования воспламенения смеси  $H_2$ — $O_2$  при повышенных давлениях и низких температурах газа указывают на то, что существенное расхождение рассчитанных значений  $\tau_{in}$  с экспериментальными данными в этой области параметров  $p_0$  и  $T_0$  не связано с газофазным механизмом протекания цепных реакций в смесях  $H_2$ —воздух и  $H_2$ —CO—воздух.

### 2.3. Скорость распространения ламинарного пламени

Помимо времени задержки воспламенения, для тестирования кинетических моделей широко используются данные по измерению скорости ламинарного пламени  $u_n$ . Такие измерения были проведены в последние годы для смесей  $H_2$ — $O_2$ — $N_2$  (He) [14, 41–47] и  $H_2$ —CO— $O_2$ — $N_2$  (He) [16, 48–50] в широких диапазонах изменения стехиометрического соотношения топлива/воздух и состава синтез-газа (отношение концентраций  $H_2$  и CO) как при атмосферном, так и при более высоких давлениях.

На рис. 18 представлены результаты расчета скорости  $u_n$  по кинетическим моделям [2], [4] и модели данной работы для смеси  $H_2$ —воздух при  $p_0 = 1$  атм и  $T_0 = 298$  К, а также данные экспериментов [41–47]. Видно, что предсказания всех рассматриваемых моделей достаточно хорошо согласуются друг с другом и с большинством измерений  $u_n$ . Лишь экспериментальные данные [42] при коэффициенте избытка топлива  $\phi \geq 1.5$  лежат несколько ниже результатов остальных измерений. Отметим, что в нашем исследовании, как и в других

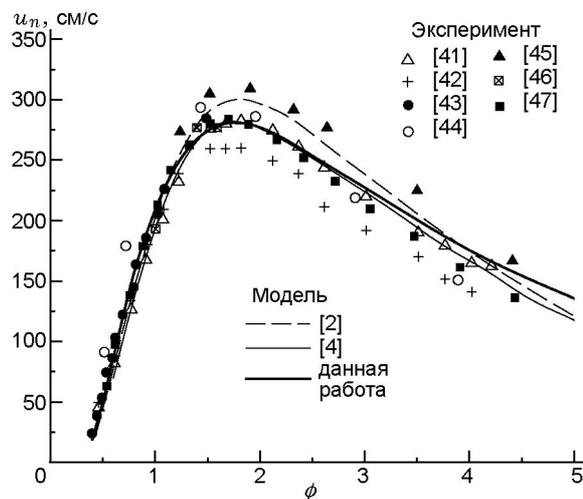


Рис. 18. Зависимость скорости ламинарного пламени от коэффициента избытка топлива в смеси  $H_2$ —воздух при  $p_0 = 1$  атм и  $T_0 = 298$  К

работах [3–5, 16–18], в которых проводилось тестирование разработанных реакционных механизмов по результатам измерения  $u_n$ , все расчеты скорости пламени выполнены с использованием пакета программ CHEMKIN IV [51]. На рис. 19 дано сравнение скоростей  $u_n$ , измеренных в [16, 49, 50] и рассчитанных по моделям [16], [17] и модели данной работы в смеси синтез-газ + воздух при  $p_0 = 1$  и 2 атм,  $T_0 = 298$  К, различных значениях  $\phi$  и разным соотношении CO и  $H_2$  в синтез-газе. Видно, что все рассмотренные кинетические модели вполне адекватно описывают имеющиеся экспериментальные данные. Такая же ситуация сохраняется и для более высоких давлений  $p_0 = 5$  и 10 атм, при которых проводились измерения  $u_n$  в смеси  $H_2$ —CO— $O_2$ —He с различным содержанием CO и  $H_2$  [16] (рис. 20).

На основании представленных на рис. 18–20 зависимостей  $u_n(\phi)$  можно заключить, что наиболее адекватное описание экспериментальных данных в смесях  $H_2$ —CO— $O_2$ — $N_2$  (He) при  $T_0 = 298$  К в широких диапазонах изменения  $\phi$ ,  $p_0$  и соотношения CO и  $H_2$  в синтез-газе дает кинетическая модель [17] и модель данной работы. Поэтому представляет интерес сравнить точность предсказаний этих моделей как при  $T_0 = 298$  К, так и при более высоких начальных температурах. Измерение  $u_n$  в смеси  $H_2$ —CO— $O_2$ — $N_2$  при  $T_0 > 298$  К проведены недавно авторами работы [48]. Результаты этих измерений и расчета по модели [17] и модели данной работы для смеси синтез-газ +

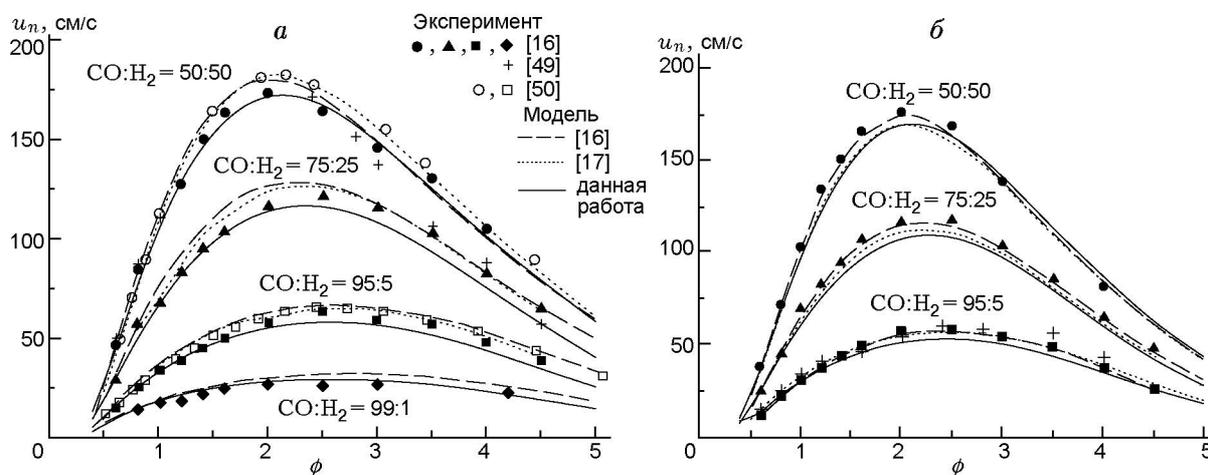


Рис. 19. Зависимость скорости ламинарного пламени от коэффициента избытка топлива в смеси синтез-газ + воздух при  $T_0 = 298$  К,  $p_0 = 1$  (а) и 2 атм (б)

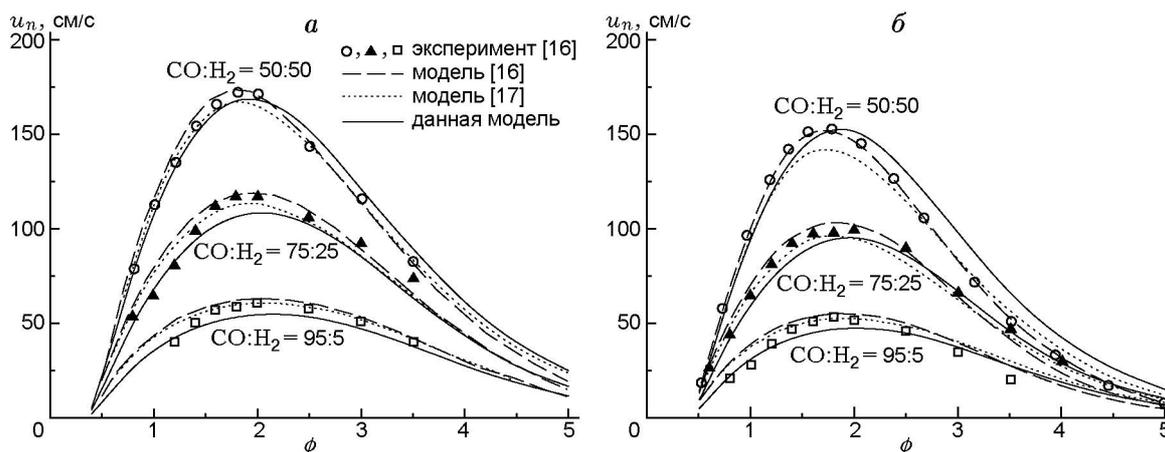


Рис. 20. Зависимость скорости распространения пламени от коэффициента избытка топлива в смеси CO—H<sub>2</sub>—O<sub>2</sub>—He с различным содержанием CO и H<sub>2</sub> в синтез-газе при  $p_0 = 5$  (а) и 10 атм (б),  $T_0 = 298$  К

воздух при  $p_0 = 1$  атм,  $T_0 = 300, 400, 500, 600, 700$  К и  $\phi = 0.6 \div 1.0$  представлены на рис. 21. Видно, что обе модели очень хорошо описывают эксперимент вплоть до  $T_0 = 600$  К. Лишь при  $T_0 = 700$  К наблюдается некоторое расхождение между измеренными и рассчитанными значениями  $u_n$ .

Интересно определить, какие же реакции оказывают наибольшее влияние на скорость распространения пламени в смеси синтез-газ + воздух. Это можно сделать, опираясь на анализ чувствительности с использованием кинетической модели данной работы, обладающей высокой прогностической способностью. Результаты анализа для бедной ( $\phi = 0.5$ ), стехиометрической ( $\phi = 1.0$ ) и богатой ( $\phi = 3.5$ )

смесей при различном соотношении CO и H<sub>2</sub> в синтез-газе показаны на рис. 22. Видно, что доминирующее влияние на скорость пламени оказывают разные реакции в зависимости от стехиометрического соотношения между топливом и окислителем. Так, для бедной и стехиометрической смеси доминирующей является реакция продолжения цепи  $\text{CO} + \text{OH} = \text{H} + \text{CO}_2$ , за ней идет реакция обрыва цепи  $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{HO}_2 + \text{M}$ . Значимыми являются также реакции разветвления цепи  $\text{H}_2 + \text{O} = \text{OH} + \text{H}$  и  $\text{O}_2 + \text{H} = \text{OH} + \text{O}$  и реакции с образованием  $\text{HO}_2$ :  $2\text{OH} = \text{H} + \text{HO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = \text{OH} + \text{HO}_2$ . В смеси, обогащенной топливом ( $\phi = 3.5$ ), ситуация кардинально меняется. Здесь доминирующей становится реакция

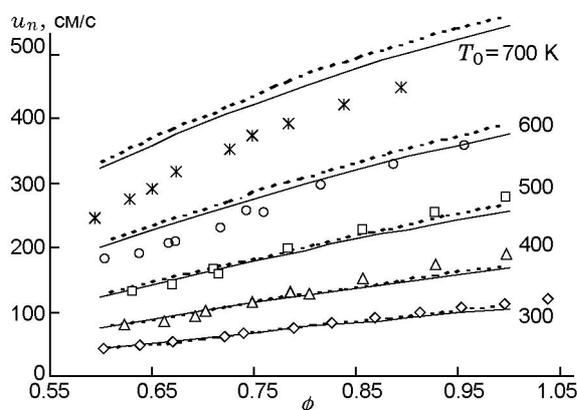


Рис. 21. Зависимость скорости ламинарного пламени от коэффициента избытка топлива для смеси  $\text{CO}-\text{H}_2-\text{O}_2-\text{N}_2$  ( $\text{CO}:\text{H}_2 = 50:50$ ) при различных температурах и  $p_0 = 1$  атм: символы — эксперимент [48], сплошная и пунктирная линии — результаты расчета по модели данной работы и модели [17] соответственно

разветвления цепи  $\text{O}_2 + \text{H} = \text{OH} + \text{O}$ . Второй по значимости является реакция рекомбинации  $\text{H} + \text{CO} + \text{M} = \text{HCO} + \text{M}$  (реакция обрыва цепи). И только за ней следует реакция  $\text{CO} + \text{OH} = \text{H} + \text{CO}_2$ . По сравнению с бедной и стехиометрической смесями несколько увеличивается влияние реакций  $\text{H}_2 + \text{O} = \text{OH} + \text{H}$  и  $2\text{OH} + \text{H} = \text{HO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 = \text{OH} + \text{HO}_2$ .

Также видно, что степень влияния различных реакций на скорость распространения пламени в смеси синтез-газ + воздух зависит не только от величины  $\phi$ , но и от соотношения  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  в самом синтез-газе. Так, например, при уменьшении содержания  $\text{CO}$  в синтез-газе до 50 % уменьшается роль реакций с участием молекул  $\text{CO}$  (реакции 30 и 31) и увеличивается роль реакций, ответственных за развитие цепного процесса в смеси  $\text{H}_2-\text{O}_2$  (воздух) (реакции 2 и 3). Весьма заметный вклад в  $u_n$  в этом случае вносит реакция  $\text{H}_2\text{O} + \text{H} = \text{OH} + \text{H}_2$  (реакция 1).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана кинетическая модель для описания процессов воспламенения и горения смесей  $\text{CO}-\text{H}_2-\text{O}_2-\text{N}_2$  ( $\text{He}$ ,  $\text{Ar}$ ). Модель позволяет адекватно описать экспериментальные данные по времени задержки воспламенения и скорости распространения ламинарного пламени, а также по эволюции важнейших компонентов — носителей цепного механизма при окислении  $\text{H}_2$  и синтез-газа в широких диапазонах температуры, давления и состава смеси. Предложенный механизм применим при  $0.01 < p_0 < 60$  атм,  $850 < T_0 < 2900$  К,  $0.3 < \phi < 5.0$ . Разработанная авторами кинетическая модель

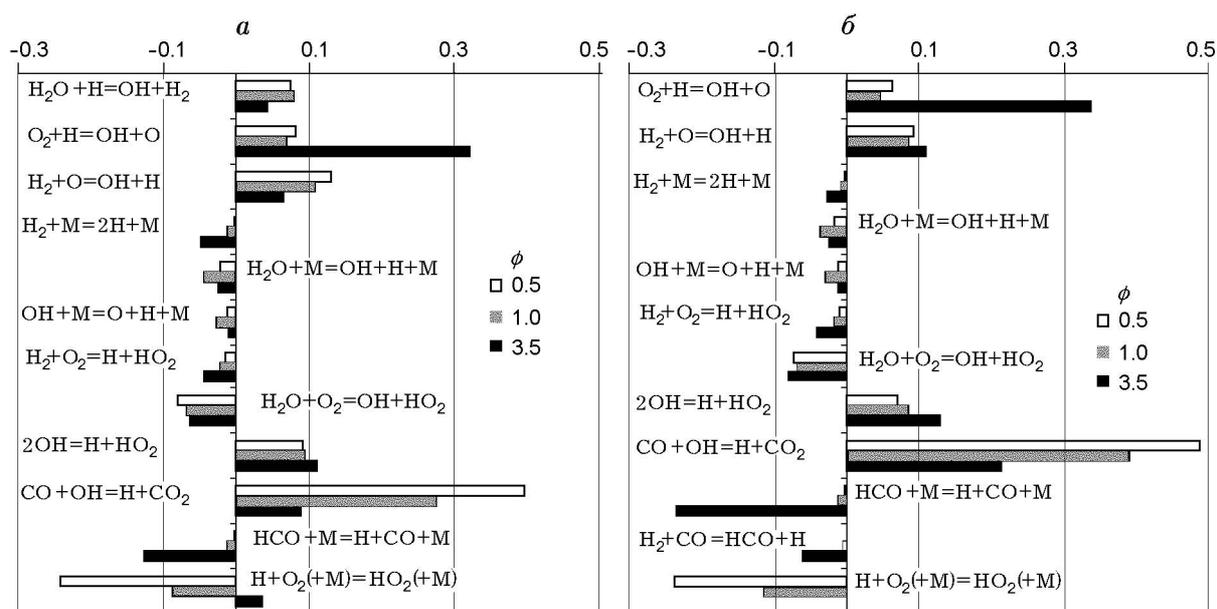


Рис. 22. Результаты анализа чувствительности скорости  $u_n$  к вкладу отдельных реакций в смеси синтез-газ + воздух при  $p_0 = 1$  атм,  $T_0 = 298$  К и соотношениях  $\text{CO}:\text{H}_2 = 50:50$  (а) и  $75:25$  (б) при различных значениях  $\phi$

позволяет получить заметно лучшее соответствие измеренным значениям времени задержки воспламенения, чем имеющиеся реакционные механизмы.

Анализ показал, что степень влияния различных реакций на скорость ламинарного пламени зависит от стехиометрического соотношения между топливом и окислителем. Так, в бедной и стехиометрической смесях наибольшее влияние на скорость оказывает реакция  $\text{CO} + \text{OH} = \text{H} + \text{CO}_2$ , а в богатой смеси — реакция  $\text{O}_2 + \text{H} = \text{OH} + \text{O}$ . Степень влияния различных реакций тоже зависит от соотношения между  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  в синтез-газе. При воспламенении смеси синтез-газ + воздух более всего влияют на развитие цепного процесса реакции инициирования цепи  $\text{CO} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{O}$ , разветвления цепи  $\text{O} + \text{H}_2 = \text{OH} + \text{H}$  и обрыва цепи  $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{HO}_2 + \text{M}$ . Заметную роль играют реакции продолжения цепи  $\text{H}_2 + \text{OH} = \text{H} + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO} + \text{OH} = \text{H} + \text{CO}_2$  и  $\text{HCO} + \text{O}_2 = \text{HO}_2 + \text{CO}$ . При невысоких температурах ( $T_0 < 1100 \text{ K}$ ) важны также реакции образования и распада  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Как и для скорости распространения пламени, роль различных реакций меняется в зависимости от соотношения между  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  в самом синтез-газе. Несмотря на весьма высокую прогностическую способность современных кинетических моделей, существует целый ряд экспериментов, выполненных при относительно низких температурах ( $T_0 \leq 970 \text{ K}$ ) и высоких давлениях ( $p_0 > 5 \text{ атм}$ ) в ударных трубах, в проточном реакторе и в машинах быстрого сжатия, результаты которых современные модели описать не могут. Поэтому необходимы дальнейшие теоретические и экспериментальные исследования кинетических и газодинамических особенностей процесса воспламенения в этой области параметров газа.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Wilhelm D. J., Simbeck D. R., Karp A. D., Dickenson R. L.** Syngas production for gas-to-liquids applications: technologies, issues and outlook // *Fuel Process. Technol.* — 2001. — V. 71. — P. 139–148.
2. **Mueller M. A., Kim T. J., Yetter R. A., Dryer F. L.** Flow reactor studies and kinetic modeling of the  $\text{H}_2/\text{O}_2$  reaction // *Intern. J. Chem. Kinet.* — 1999. — V. 31, N 10. — P. 113–125.
3. **Li J., Zhao Z., Kazakov A., Dryer F. L.** An updated comprehensive kinetic model of hydrogen combustion // *Intern. J. Chem. Kinet.* — 2004. — V. 36. — P. 566–575.
4. **O’Conaire M., Curran H. J., Simmie J. M., Pitz W. J., Westbrook C. K.** A comprehensive modeling study of hydrogen oxidation // *Ibid.* — P. 603–622.
5. **Konnov A. A.** Remaining uncertainties in the kinetic mechanism of hydrogen combustion // *Combust. and Flame.* — 2008. — V. 152. — P. 507–528.
6. **Starik A. M., Titova N. S., Bezgin L. V., Kopchenov V. I.** The promotion of ignition in a supersonic  $\text{H}_2$ —air mixing layer by laser-induced excitation of  $\text{O}_2$  molecules: Numerical study // *Combust. and Flame.* — 2009. — V. 156, N 8. — P. 1641–1652.
7. **Yetter R. A., Dryer F. L., Rabitz H.** A comprehensive reaction mechanism for carbon monoxide/hydrogen/oxygen kinetics // *Combust. Sci. and Technol.* — 1991. — V. 79. — P. 97–128.
8. **Saxena P., Williams F. A.** Testing a small detailed chemical-kinetic mechanism for the combustion of hydrogen and carbon monoxide // *Combust. and Flame.* — 2006. — V. 145. — P. 316–323.
9. **Chaos M., Dryer F. L.** Syngas combustion kinetics and applications // *Combust. Sci. and Technol.* — 2008. — V. 180. — P. 1053–1096.
10. **Pang G. A., Davidson D. F., Hanson R. K.** Experimental study and modeling of shock tube ignition delay times for hydrogen — oxygen — argon mixtures at low temperatures // *Proc. Combust. Inst.* — 2009. — V. 32. — P. 181–188.
11. **Mittal G., Sung C. J., Fairweather M., Tomlin A. S., Griffiths J. F., Hughes K. J.** Significance of the  $\text{HO}_2 + \text{CO}$  reaction during the combustion of  $\text{CO} + \text{H}_2$  mixtures at high pressures // *Proc. Combust. Inst.* — 2007. — V. 31. — P. 419–427.
12. **Walton S. M., He X., Zigler B. T., Wooldridge M. S.** An experimental investigation of the ignition properties of hydrogen and carbon monoxide mixtures for syngas turbine applications // *Proc. Combust. Inst.* — 2007. — V. 31. — P. 3147–3154.
13. **Dryer F. L., Chaos M.** Ignition of syngas/air and hydrogen/air mixtures at low temperatures and high pressures: Experimental data interpretation and kinetic modeling implications // *Combust. and Flame.* — 2007. — V. 152. — P. 293–299.
14. **Bradley D., Lawes M., Liu K., Verhelst S., Woolley R.** Laminar burning velocities of lean hydrogen — air mixtures at pressures up to 1.0 Mpa // *Combust. and Flame.* — 2007. — V. 149. — P. 162–172.
15. **Petersen E. L., Kalitan D. M., Barrett A. B., Reehal S. C., Mertens J. D., Beer D. J., Hack R. L., McDonnell V. G.** New syngas/air ignition data at lower temperature and

- elevated pressure and comparison to current kinetics models // *Ibid.* — P. 244–247.
16. **Sun H., Yang S. I., Jomaas G., Law C. K.** High-pressure laminar flame speeds and kinetic modeling of carbon monoxide/hydrogen combustion // *Proc. Combust. Inst.* — 2007. — V. 31. — P. 439–446.
  17. **Davis S. G., Joshi A. V., Wang H., Ego-fopoulos F.** An optimized kinetic model of H<sub>2</sub>/CO combustion // *Proc. Combust. Inst.* — 2005. — V. 30. — P. 1283–1292.
  18. **Li J., Zhao Z., Kazakov A., Chaos M., Dryer F. L., Scire J. J.** A comprehensive kinetic mechanism for CO, CH<sub>2</sub>O, and CH<sub>3</sub>OH combustion // *Intern. J. Chem. Kinet.* — 2007. — V. 39. — P. 109–136.
  19. **Старик А. М., Луховицкий Б. И., Титова Н. С.** О механизмах инициирования горения в смесях CH<sub>4</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)/воздух/O<sub>3</sub> при возбуждении молекул O<sub>3</sub> лазерным излучением // *Кинетика и катализ.* — 2007. — Т. 48, № 3. — С. 368–387.
  20. **Michael J. V., Sutherland J. W., Harding L. B., Wagner A. F.** Initiation in H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>: rate constants for H<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> → H + HO<sub>2</sub> at high temperature // *Proc. Combust. Inst.* — 2000. — V. 28. — P. 1471–1478.
  21. **Pirraglia A. N., Michael J. V., Sutherland J. W., Klemm R. B.** Rate coefficient of the O + H<sub>2</sub> = OH + H reaction determined via shock tube-laser absorption spectroscopy // *J. Phys. Chem.* — 1989. — V. 93. — P. 282.
  22. **Baulch D. L., Bowman C. T., Cobos C. J., Cox R. A., Just Th., Kerr J. A., Pilling M. J., Stocker D., Troe J., Tsang W., Walker R. W., Warnatz J.** Evaluated kinetic data for combustion modeling // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* — 2005. — V. 34, N 3. — P. 757–1397.
  23. **You X., Wang H., Goos E., Sung C. J., Klippenstein S. J.** Reaction kinetics of CO + HO<sub>2</sub> → products: ab initio transition state theory study with master equation modeling // *J. Phys. Chem. A.* — 2007. — V. 111. — P. 4031–4042.
  24. **Гурвич Л. В., Хачкурузов Г. А., Медведев В. А. и др.** Термодинамические свойства индивидуальных веществ / под ред. В. П. Глушко. — М.: Наука, 1978.
  25. **Burcat A., Ruscic B.** Third millennium ideal gas and condensed phase thermochemical database for combustion with updates from active thermochemical tables // ANL-05/20 and TAE 960 Technion-IIT, Aerospace Engineering, and Argonne National Laboratory, Chemistry Division, September 2005.
  26. **Herbon J. T., Hanson R. K., Golden D. M., Bowman C. T.** A shock tube study of the enthalpy of formation of OH // *Proc. Combust. Inst.* — 2002. — V. 29. — P. 1201–1208.
  27. **Yetter R. A., Dryer F. L., Rabitz H.** Flow reactor studies of carbon monoxide/hydrogen/oxygen kinetics // *Combust. Sci. and Technol.* — 1991. — V. 79. — P. 129–140.
  28. **Lyon R. K., Hardy J. E., Holt W. V.** Oxidation kinetics of wet CO in trace concentrations // *Combust. and Flame.* — 1985. — V. 61. — P. 79–86.
  29. **Craig R. R.** A shock tube study of the ignition delay of hydrogen-air mixtures near the second explosion limit // *Report AFAPL-TR-66-74.* — 1966.
  30. **Snyder A. D., Robertson J., Zanders D. L., Skinner G. B.** Shock tube studies of fuel-air ignition characteristics // *Report AFAPL-TR-65-93.* — 1965.
  31. **Slack M., Grillo A.** Investigation of hydrogen-air ignition sensitized by nitric oxide and nitrogen dioxide // *NASA Report CR-2896.* — 1977.
  32. **Schultz E., Shepherd J.** Validation of Detailed Reaction mechanisms for detonation simulation // *Cal. Inst. of Tech. Graduate Aeronautical Lab.* — *Tech. Rep. FM 99-5:* 230. — 2000.
  33. **Bhaskaran K. A., Gupta M. C., Just Th.** Shock tube study of the effect of unsymmetric dimethyl hydrazine on the ignition characteristics of hydrogen-air mixtures // *Combust. and Flame.* — 1973. — V. 21. — P. 45–48.
  34. **Slack M. W.** Rate coefficient for H + O<sub>2</sub> + M = HO<sub>2</sub> + M evaluated from shock tube measurements of induction times // *Combust. and Flame.* — 1977. — V. 28. — P. 241–249.
  35. **Dean A. M., Steiner D. C., Wang E. E.** A shock tube study of the H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/CO/Ar and H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O/CO/Ar systems // *Combust. and Flame.* — 1978. — V. 32. — P. 73–83.
  36. **Gardiner W. C., McFarland M., Morinaga K., Takeyama T., Walker B. F.** Ignition delays in H<sub>2</sub>—O<sub>2</sub>—CO—Ar mixtures // *J. Phys. Chem.* — 1971. — V. 75. — P. 1504–1509.
  37. **Petersen E. L., Davidson D. F., Röhrig M., Hanson R. K.** High-pressure shock-tube measurements of ignition times in stoichiometric H<sub>2</sub>—O<sub>2</sub>—Ar mixtures // *Proc. of the 20th Intern. Symp. on Shock Waves, Pasadena.* — 1995. — P. 941–946.
  38. **Peschke W. T., Spadaccini L. J.** Determination of autoignition and flame speed characteristics of coal gases having medium heating values // *Electric Power Research Inst.* — *Report EPRI AP-4291.* — 1985.
  39. **Filatov M., Reckien W., Peyerimhoff S. D., Shaik S.** What are the reasons for the kinetic stability of a mixture of H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>? // *J. Phys. Chem.* — 2000. — V. — 104. — P. 12014–12020.
  40. **Mousavipour S. H., Saheb V.** Theoretical study on the kinetic mechanism of H + HO<sub>2</sub> reaction // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* — 2007. — V. 80, N 10. — P. 1901–1913.
  41. **Tse S. D., Zhu D. L., Law C. K.** Morphology and burning rates of expanding spherical flames in H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/inert mixtures up to 60 atmospheres // *Proc. Combust. Inst.* — 2000. — V. 28. — P. 1793–1800.

42. **Aung K. T., Hassan M. I., Faeth G. M.** Flame stretch interactions of laminar premixed hydrogen/air flames at normal temperature and pressure // *Combust. and Flame.* — 1997. — V. 109. — P. 1–24.
43. **Law C. K.** A compilation of experimental data on laminar burning velocities // *Reduced Kinetic Mechanisms for Applications in Combustion Systems* / N. Peters, B. Rogg (Eds). — Berlin: Springer-Verlag, 1993. — P. 15–26.
44. **Iijima T., Takeno T.** Effects of temperature and pressure on burning velocity // *Combust. and Flame.* — 1986. — V. 65. — P. 35–43.
45. **Takahashi F., Mizomoto M., Ikai S.** Numerical studies on the structure of two-dimensional H<sub>2</sub>/air premixed jet flame // *Alternative Energy Sources III.* — 1983. — V. 5. — P. 447–457.
46. **Wu C. K., Law C. K.** On the determination of laminar flame speeds from stretched flames // *Proc. Combust. Inst.* — 1984. — V. 20. — P. 1941–1949.
47. **Dowdy D. R., Smith D. B., Taylor S. C., Williams A.** The use of expanding spherical flames to determine burning velocities and stretch effects in hydrogen/air mixtures // *Proc. Combust. Inst.* — 1991. — V. 23. — P. 325–332.
48. **Natarjan J., Lieuwen T., Seitzman J.** Laminar flame speeds of H<sub>2</sub>/CO mixtures: effect of CO<sub>2</sub> dilution, preheat temperature, and pressure // *Combust. and Flame.* — 2007. — V. 151. — P. 104–119.
49. **Hassan M. I., Aung K. T., Faeth G. M.** Properties of laminar premixed CO/H<sub>2</sub>/Air flames at various pressures // *J. Propulsion and Power.* — 1997. — V. 13, N 2. — P. 239–245.
50. **McLean I. C., Smith D. B., Taylor S. C.** The use of carbon monoxide/hydrogen burning velocities to examine the rate of the CO + OH reaction // *Proc. Combust. Inst.* — 1994. — V. 25. — P. 749–757.
51. **Kee R. J., Rupley F. M., Miller J. A., Coltrin M. E., Grcar J. F., Meeks E., Moffat H. K., Lutz A. E., Dixon-Lewis G., Smooke M. D., Warnatz J., Evans G. H., Larson R. S., Mitchell R. E., Petzold L. R., Reynolds W. C., Caractsios M., Stewart W. E., Glarborg P., Wang C., Adigun O.** CHEMKIN Collection, Release 3.6. — Reaction Design, Inc., San Diego, CA, 2000.

*Поступила в редакцию 14/X 2009 г.*

---