

УДК 541.126

ВОСПЛАМЕНЕНИЕ СМЕСЕЙ МЕТАНА С ОКСИДОМ УГЛЕРОДА

К. Я. Трошин¹, А. А. Беляев¹, А. В. Арутюнов^{1,2}, В. С. Арутюнов^{1,3}¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, 119991 Москва, belyaevIHF@yandex.ru²Shenzhen MSU-BIT University, 518172 Shenzhen, China³Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, 142432 Черноголовка

Экспериментальные исследования и кинетический анализ воспламенения в воздухе стехиометрических смесей метана с оксидом углерода в области температур ниже 1000 К и давлений $1 \div 15$ атм показали сложный характер влияния состава смеси, температуры и давления на задержку воспламенения. Для смесей с различным содержанием оксида углерода давление по-разному влияет на воспламенение, и значения эффективной энергии задержки воспламенения этих смесей сильно различаются, что указывает на серьезные изменения в механизме процесса при изменении всех указанных выше параметров. Наиболее очевидные изменения связаны с влиянием этих параметров на реакции образования и последующую кинетику гидропероксидных радикалов HO_2^{\cdot} , в том числе роль их взаимодействия с оксидом углерода. Также нужно учитывать вклад высокоэкзотермических процессов с участием оксида углерода в тепловой баланс процесса воспламенения таких смесей. Информация о влиянии основных параметров на воспламенение смесей метана с оксидом углерода в области низких температур необходима для обеспечения безопасности технологических процессов получения и использования синтез-газа и водорода, эксплуатации угольных шахт, а также оптимизации детальных кинетических механизмов окисления легких углеводородов.

Ключевые слова: метан, оксид углерода, задержка воспламенения, кинетическое моделирование.

DOI 10.15372/FGV2023.9320
EDN GQXEIA

ВВЕДЕНИЕ

Оксид углерода, наряду с углеводородами и водородом, является одним из основных реагентов разнообразных промышленных газохимических процессов, связанных с производством таких крупнотоннажных продуктов, как аммиак, метанол, синтетические жидкие углеводороды, продукты карбонилирования и ряд других. Поэтому исследование условий, при которых происходит самовоспламенение смесей оксида углерода с углеводородами, прежде всего с метаном, необходимо для обеспечения безопасности этих процессов. Это также важно для обеспечения пожарной безопасности угольных шахт. Неизбежное проникновение СО при пожарах в еще не воспламенившуюся горючую смесь может повлиять на ее способность к воспламенению и распространению пламени. Экспериментальная информация о задержках воспламенения смесей метана с оксидом углерода

необходима также для совершенствования детальных кинетических механизмов окисления углеводородов, заметную роль в которых играют реакции с участием оксида углерода.

Особенности воспламенения оксида углерода привлекали внимание еще на заре становления кинетики, сделав его одним из ее модельных объектов [1]. Абсолютно чистая смесь СО/воздух в стандартных условиях не воспламеняется из-за отсутствия носителей цепи и, соответственно, реакций их разветвления, необходимых для распространения пламени. Однако присутствие любых небольших примесей, содержащих водород, например паров воды, обеспечивает условия для образования носителей цепи, причем водород и водяной пар примерно одинаково влияют на процесс окисления СО.

Поскольку оксид углерода — один из основных промежуточных продуктов горения практически всех углеводородов и образуется уже на самых ранних стадиях периода индукции наряду с такими радикалами, как H^{\cdot} , OH^{\cdot} ,

$O^{\bullet\bullet}$, HO_2^{\bullet} , CH_3^{\bullet} и другие, он является участником многих важных элементарных реакций механизма окисления углеводородов. Его присутствие может существенно влиять на их воспламенение, особенно в низкотемпературной области, в которой ярко проявляются особенности окисления, связанные с образованием относительно стабильных пероксидных соединений. Добавки СО к углеводородному топливу могут также влиять на роль тех или иных элементарных стадий за счет изменения соотношения скорости их прямых и обратных реакций.

В литературе представлены обширные экспериментальные данные о воспламенении как самого СО [2, 3], так и смесей СО—Н₂ (синтез-газа) [4–6]. Однако авторам не удалось найти сколько-нибудь систематизированную информацию о влиянии добавок оксида углерода на задержку воспламенения даже простейшего представителя алканов — метана. Имеются публикации [7, 8], в которых с использованием машин быстрого сжатия при относительно невысоких температурах, вплоть до 860 К, рассматривали воспламенение смесей, содержащих одновременно СН₄ и СО. Однако в них приведена информация лишь о единичных экспериментах с небольшими, до 20 %, добавками СО при высоких, 20 атм и выше, давлениях, на основании которых сделан вывод о незначительном влиянии СО на воспламенение метана. Цель настоящей работы — систематическое исследование влияния состава смесей СН₄ и СО на их воспламенение при нормальном и повышенном давлении в области относительно низких температур, ниже 1000 К.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальное определение температурной зависимости задержки самовоспламенения в воздухе стехиометрических смесей метана и оксида углерода проводили в цилиндрическом реакторе постоянного объема из нержавеющей стали в статической установке перепускного типа, подробно описанной в работе [9]. Диапазон исследуемых температур $T = 830 \div 1000$ К при давлении $p = 1.0 \div 1.2$ атм. Топливовоздушные смеси заданного состава готовили в стальных баллонах высокого давления емкостью 5 л по парциальным давлениям компонентов. Готовые смеси выдерживали не менее 48 ч для достижения полной однородности смеси в баллоне. Состав готовых смесей проверяли хроматографическим анализом.

Исследуемую смесь подавали под давлением в откачанный перепускной сосуд. В ходе экспериментов смесь из перепускного сосуда через электромагнитный клапан поступала в нагретый до заданной температуры и откачанный реактор. Время перепуска не превышало 0.2 с. Время задержки воспламенения определяли по осциллограммам давления как интервал от момента выравнивания давления после перепуска и прогрева смеси до момента резкого скачка давления. Регистрацию давления проводили датчиком давления «Курант ДИ» с записью в память компьютера. Учитывая опыт предыдущих исследований других авторов, посвященных изучению воспламенения оксида углерода [1, 2], перед проведением каждой серии экспериментов реактор не менее 15 раз обрабатывали вспышками исследуемой смеси.

Применение перепускной методики связано с вполне определенными погрешностями, подробно обсуждавшимися нами в работе [9]. Из-за принципиально стохастического характера процесса воспламенения, довольно сложной газодинамики процесса напуска и неизбежного изменения состояния поверхности реактора в ходе экспериментов наблюдается вполне заметный разброс измерений задержки воспламенения в отдельных экспериментах при одинаковых условиях. Величина такого разброса по нашим оценкам, основанным на результатах большого числа экспериментов, находится в пределах 30 % измеряемой задержки. При последующем переходе к аррениусовским координатам и определении параметров температурной зависимости по результатам серии экспериментов это дает вполне адекватную информацию, позволяющую идентифицировать достаточно тонкие эффекты температурной зависимости задержки воспламенения.

Исследовали топливные смеси состава $\nu\text{CO} + (1 - \nu)\text{CH}_4$, где ν — молярная доля СО в топливной части смеси. Молярная доля оксида углерода ξ_{CO} в стехиометрической смеси такого топлива с воздухом

$$\xi_{\text{CO}} = \frac{\nu}{10.58 - 7.2\nu},$$

а молярная доля метана в этой же смеси

$$\xi_{\text{CH}_4} = \frac{1 - \nu}{10.58 - 7.2\nu}.$$

При составе воздуха 79 % N₂ + 21 % O₂ соответствующие значения концентраций (вы-

раженные в моль/см³) определяются по следующим формулам:

$$[\text{CO}] = \frac{10^{-6}p}{RT} \xi_{\text{CO}},$$

$$[\text{CH}_4] = \frac{10^{-6}p}{RT} \xi_{\text{CH}_4}.$$

В работе исследовали смеси метана и оксида углерода с молярной долей СО в топливной части смеси 0, 0.1, 0.3, 0.4, 0.6, 0.8, 0.95 и 1.0. Использовали чистые баллонные газы: метан, оксид углерода и сжатый атмосферный воздух.

Наряду с экспериментальным изучением самовоспламенения смесей СО—Н₂, проводили кинетическое моделирование этого процесса. Все расчеты выполняли на модели замкнутого гомогенного реактора программного комплекса CHEMKIN, входящего в состав программного пакета ANSYS [10]. Для описания газозависимых химических превращений в исследуемой системе был выбран кинетический механизм [11], содержащий 11 279 элементарных реакций с участием 2746 химических компонентов, показавший высокую достоверность описания кинетики процессов с участием легких углеводородов при $T < 1000$ К.

ЗАВИСИМОСТЬ ЗАДЕРЖКИ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ СМЕСЕЙ CH₄—СО ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Предварительно были сделаны попытки определить задержку воспламенения стехиометрических смесей оксида углерода с воздухом ($\nu = 1.0$). Однако, как и следовало ожидать, в исследуемом диапазоне температур такие смеси в течение 20 с после напуска в нагретый реактор не воспламеняются. Увеличение времени наблюдения за процессом не имеет смысла, поскольку в этом случае начинается сказываться взаимодействие активных центров со стенками реактора, приводящее к изменению состава смеси, а также сказывается отвод в стенки медленно выделяющегося тепла реакции.

Результаты экспериментов по определению задержки воспламенения стехиометрических воздушных смесей метана с различным содержанием оксида углерода представлены в аррениусовских координатах на рис. 1 наряду с их линейной аппроксимацией. Они хорошо описываются аррениусовской зависимостью

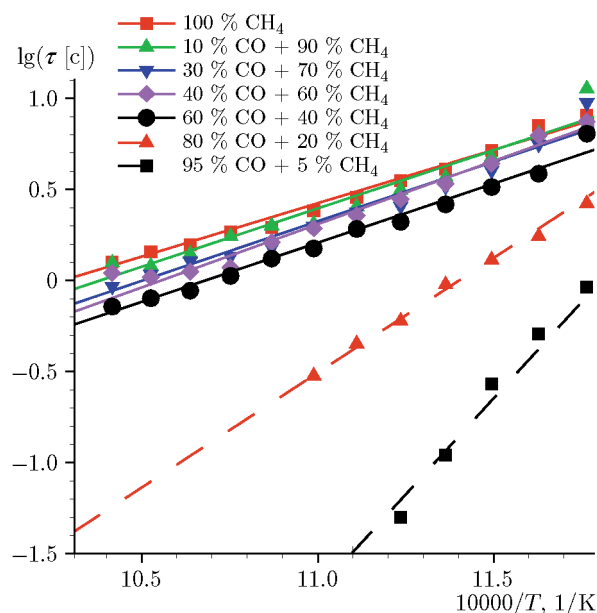


Рис. 1. Экспериментальная зависимость задержки воспламенения в воздухе стехиометрических смесей метана и оксида углерода разного состава от температуры ($p_0 = 1$ атм):

линии — аппроксимация по уравнению $\tau = A \exp(E_{ef}/RT)$

$$\tau = A \exp(E_{ef}/RT),$$

где τ — задержка воспламенения, A — предэкспоненциальный множитель, E_{ef} — эффективная энергия активации, R — универсальная газовая постоянная, T — температура.

Полученная экспериментальная температурная зависимость задержки воспламенения стехиометрических смесей метана и оксида углерода с воздухом (см. рис. 1) показывает, что оксид углерода при концентрации в смеси до 60 % оказывает слабое промотирующее влияние на воспламенение метана, незначительно снижая время его задержки. Но при дальнейшем увеличении концентрации СО в топливной части смеси задержка воспламенения начинает уменьшаться более резко. Это сопровождается почти пятикратным увеличением эффективной энергии активации задержки воспламенения смеси E_{ef} (рис. 2), что однозначно свидетельствует о глубоких изменениях в механизме процесса. При этом увеличение энергии активации задержки воспламенения сопровождается столь же резким снижением значения предэкспоненциального множителя A .

Такое влияние концентрации СО на задержку самовоспламенения его смесей с мета-

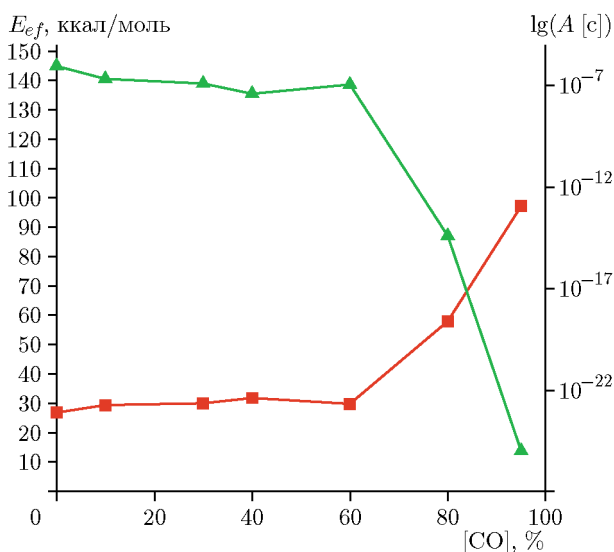


Рис. 2. Зависимости экспериментальной эффективной энергии активации E_{ef} (■) и предэкспоненциального множителя A (▲) от объемной концентрации оксида углерода в его стехиометрических топливных смесях с метаном и воздухом ($p_0 = 1$ атм)

ном аналогично влиянию концентрации водорода на воспламенение метановодородных смесей [12–14], когда в определенном диапазоне условий повышение концентрации водорода также приводит примерно к пятикратному повышению эффективной энергии активации задержки самовоспламенения при компенсирующем снижении значения предэкспоненциального множителя. В случае смесей метана с водородом это связано с серьезными изменениями в механизмах окисления обоих компонентов [12–14]. Поэтому и для смесей оксида углерода с метаном можно предполагать столь же глубокие изменения в механизме их окисления.

Необходимо также учитывать такую особенность смесевых топлив на основе метана и оксида углерода, характерную и для смесей метана с водородом, как значительное, примерно в три раза, различие стехиометрических концентраций этих компонентов топлива в воздухе (примерно 10 % у метана и 30 % у водорода и оксида углерода). По этой причине в зависимости от состава топлива содержание СО в стехиометрической смеси исследуемого состава с воздухом может выходить за концентрационные пределы воспламенения самого СО (см. таблицу), которые лежат в диапазоне $12.5 \div 74.0$ % [15].

Это означает, что вне пределов воспламенения оксида углерода тепла, выделяющегося в

Сравнение молярных долей оксида углерода в топливной части смеси $\text{CO}-\text{CH}_4$ (ν) и в соответствующей стехиометрической смеси с воздухом (ξ)

ν	ξ	ν	ξ
0.1	0.01	0.6	0.096
0.2	0.021	0.7	0.126
0.3	0.035	0.8	0.166
0.4	0.052	0.9	0.219
0.5	0.071	0.95	0.25

результате его окисления, не хватает для воспламенения смеси, следовательно, оксид углерода до определенного уровня его концентрации в топливной смеси можно рассматривать лишь как промотирующую добавку. В отличие от классических промоторов, которые, расходуясь в ходе реакции, поставляют в реагирующую среду активные центры, оксид углерода на начальной стадии процесса не расходуется, а накапливается как промежуточный продукт.

Результаты кинетического моделирования самовоспламенения в воздухе смесей оксида углерода с метаном различного состава и их сопоставление с экспериментальными результатами представлены на рис. 3. При общем каче-

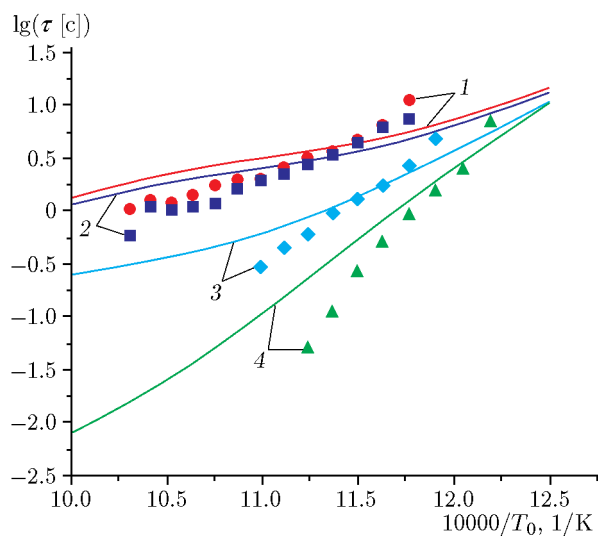


Рис. 3. Сравнение расчетной (линии) и экспериментальной (точки) зависимостей времени задержки самовоспламенения смесей CH_4-CO —воздух от температуры при молярном содержании СО в топливе 10 (1), 40 (2), 80 (3), 95 % (4) ($\phi = 1$, $p_0 = 1$ атм)

ственном совпадении тенденций влияния температуры и концентрации СО на задержку воспламенения следует отметить, что, в отличие от экспериментов, моделирование демонстрирует менее выраженную аррениусовскую зависимость с явной тенденцией к уменьшению энергии активации по мере повышения температуры, особенно заметную при высоком содержании оксида углерода в смеси. Но в целом можно отметить вполне удовлетворительное качественное и даже количественное согласие результатов моделирования с экспериментами. Наблюдаемое же их некоторое расхождение, скорее всего, связано и с погрешностями эксперимента, и с возможными недостатками используемого кинетического механизма. Кроме того, расчет проводился для адиабатических условий, что не вполне соответствует реальной ситуации.

ЗАВИСИМОСТЬ ЗАДЕРЖКИ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ СМЕСЕЙ CH_4 —СО ОТ ДАВЛЕНИЯ

Поскольку имелись серьезные основания предполагать зависимость воспламенения смесей CH_4 —СО от давления, а возможности используемой перепускной установки не позволяли проводить эксперименты при начальных давлениях, заметно превышающих атмосферное, были выполнены кинетические расчеты задержки самовоспламенения стехиометрических смесей CH_4 —СО—воздух при начальном давлении $p_0 = 1, 5, 10$ и 15 атм и доле СО в топливе $20, 30, 80$ и 95% . Начальные температуры по-прежнему были ограничены интервалом $800 \div 1000$ К. На рис. 4 представлена расчетная температурная зависимость задержки самовоспламенения трех составов смеси при разных начальных давлениях, а на рис. 5 для этих же составов смеси показана зависимость задержки самовоспламенения и ее эффективной энергии активации от давления.

Из рис. 4 и 5 видно, что для смесей с различным содержанием оксида углерода давление оказывает сильное влияние на процесс воспламенения. При низком содержании оксида углерода повышение давления существенно сокращает задержку самовоспламенения (рис. 4,а, 5,а), но заметно повышает ее эффективную энергию активации (рис. 5,б). Правда, по мере увеличения давления его влияние становится менее выраженным. Видимо, именно с этим связано то, что в работах [7, 8],

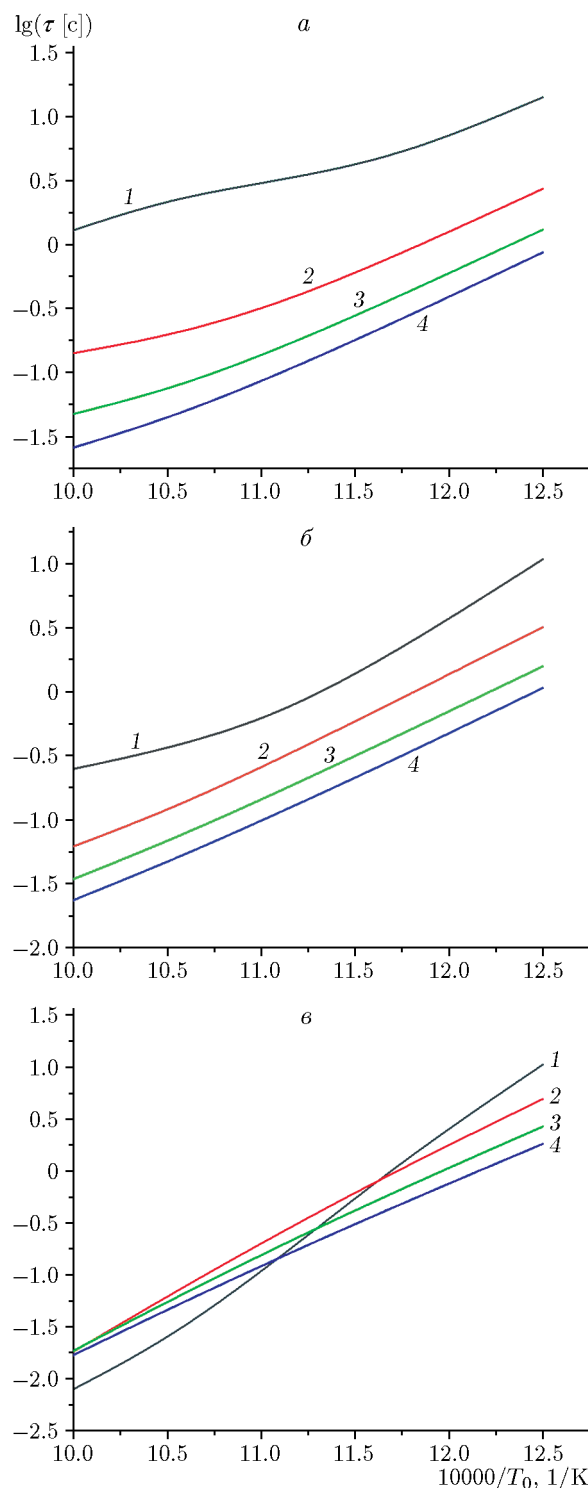


Рис. 4. Расчетная зависимость задержки самовоспламенения смесей CH_4 —СО—воздух при содержании СО в топливе 20 (а), 80 (б), 95% (в) от температуры при начальном давлении $p_0 = 1$ (1), 5 (2), 10 (3), 15 атм (4)

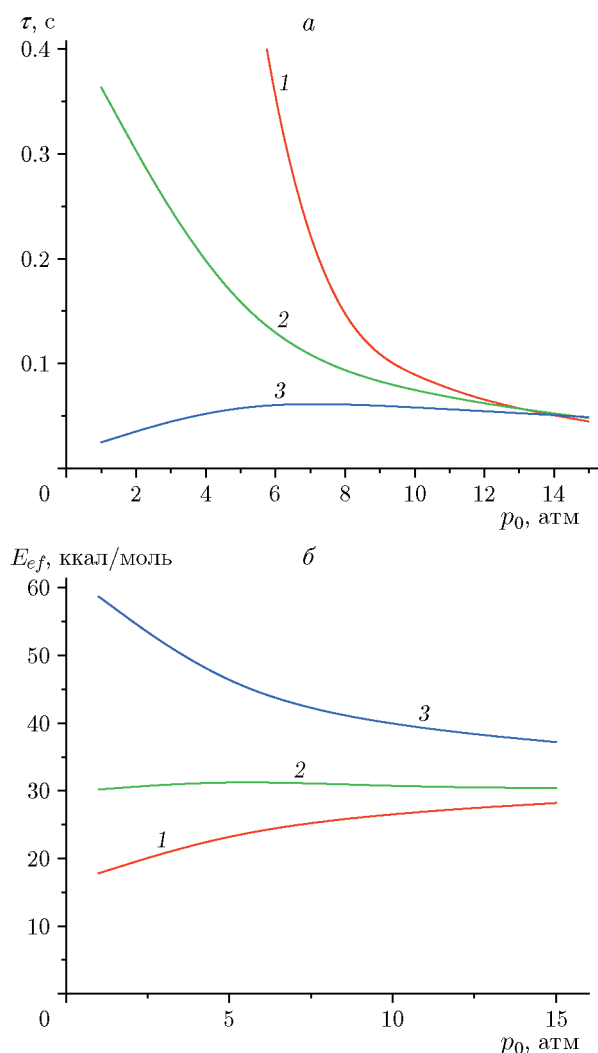


Рис. 5. Расчетная зависимость задержки самовоспламенения смесей CH_4 —CO—воздух (а) и эффективной энергии активации задержки (б) от давления при содержании СО в топливе 20 (1), 80 (2) и 95 % (3) ($\phi = 1$, $T_0 = 950$ K)

проведенных при давлениях 20 атм и выше по методике машины быстрого сжатия, было отмечено лишь незначительное влияние небольших, ≈ 20 %, добавок СО на воспламенение метана, что полностью соответствует результатам данной работы.

При $p_0 = 1$ атм на температурной зависимости задержки воспламенения при $T \approx 850$ и 950 K наблюдаются определенные особенности (перегибы), кинетическую природу которых еще предстоит установить. При более высоких давлениях эти особенности уже не проявляются, но при $T > 900$ K эффективная

энергия активации задержки самовоспламенения заметно снижается с увеличением температуры. Правда, с повышением давления это тоже становится менее выраженным. Возможно, эффект просто сдвигается в сторону более высоких температур.

При концентрации $[\text{CO}] = 80$ % влияние давления на задержку самовоспламенения становится менее резким (рис. 5,а), особенности на температурной зависимости задержки воспламенения, наблюдавшиеся при $p_0 = 1$ атм, исчезают или становятся незаметными (рис. 4,б). При $p_0 \geq 5$ атм в исследуемом диапазоне температур зависимость задержки самовоспламенения от температуры имеет близкий к аррениусовскому вид, однако, судя по заметному снижению с температурой энергии активации при $p = 1$ атм (рис. 4,б, кривая 1), можно предположить, что для более высоких давлений аналогичное снижение энергии активации также возможно, но при больших температурах. Энергия активации задержки самовоспламенения в исследуемом диапазоне температур при этой концентрации оксида углерода почти постоянна (рис. 5,б).

Для смеси, содержащей подавляющую долю $[\text{CO}] = 95$ %, при низком давлении по мере его повышения задержка воспламенения растет до максимального значения при $p \approx 5$ атм, после чего при дальнейшем увеличении давления время задержки плавно сокращается (рис. 5,а). При этом по мере повышения давления энергия активации задержки воспламенения смеси с такой концентрацией оксида углерода достаточно сильно снижается (рис. 5,б).

Стоит особо обратить внимание не только на резкое изменение характера зависимости задержки самовоспламенения смесей CH_4 —CO—воздух от давления при различном содержании оксида углерода в смеси (рис. 5,а), но и на столь же резкое изменение характера зависимости эффективной энергии активации задержки воспламенения от давления. При относительно низком содержании оксида углерода энергия активации растет с давлением, при концентрации $[\text{CO}] = 80$ % почти не зависит от давления, а при очень высокой концентрации $[\text{CO}] = 95$ % заметно снижается по мере роста давления (рис. 5,б). Это приводит к тому, что в области выше $T \approx 900$ K при повышении температуры задержка самовоспламенения смеси с концентрацией $[\text{CO}] = 20$ % становится меньше, чем у смесей с его более высоким содержа-

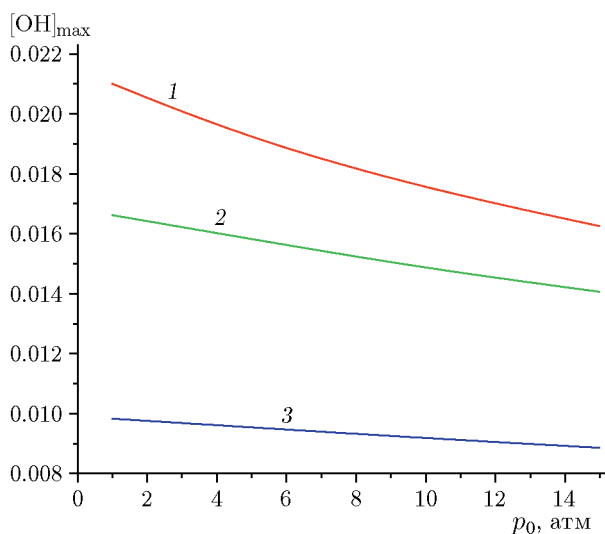


Рис. 6. Зависимость максимальной концентрации радикалов OH^\bullet , достигаемой в момент воспламенения, от давления при молярной концентрации оксида углерода в топливной части смеси 30 (1), 80 (2), 95 % (3) ($\phi = 1$, $T_0 = 950$ K)

нием. То есть формально при этой температуре происходит переход от промотирования воспламенения метана добавками оксида углерода при низкой температуре к ингибированию воспламенения метана добавками оксида углерода при более высоких температурах, $T > 900$ K.

Однако, несмотря на столь сильно различающееся влияние давления на задержку воспламенения смесей CH_4 —CO—воздух разного состава, его влияние на максимальную концентрацию в них основных, ведущих процесс воспламенения радикалов OH^\bullet (рис. 6) и других активных радикалов H^\bullet , O^\bullet , HO_2^\bullet практически одинаково: с повышением давления их максимальная концентрация, достигаемая в момент воспламенения, монотонно снижается. Концентрация радикалов также уменьшается по мере снижения концентрации метана (повышения концентрации оксида углерода) в смеси (см. рис. 6).

КИНЕТИКА ОСНОВНЫХ КОМПОНЕНТОВ ПРИ ВОСПЛАМЕНЕНИИ СМЕСЕЙ CO—CH₄

Расчет кинетики изменения молярной концентрации основных компонентов (CO , OH^\bullet , H^\bullet , O^\bullet , HO_2^\bullet) процесса воспламенения стехиометрических смесей CH_4 —CO—воздух при $T_0 = 950$ K и содержании CO в топливе 5, 30 и 80 % был проведен при начальных давлениях

$p_0 = 1, 5, 10$ и 15 атм. На рис. 7 представлена кинетика изменения концентрации CO , OH^\bullet , H^\bullet и $HO_2^\bullet (\times 10)$ при $p_0 = 1$ атм, а на рис. 8 — кинетика изменения концентрации CO и OH^\bullet при $p_0 = 5, 10$ и 15 атм.

Как видно из представленных данных, достижение высокой концентрации и ее последующий спад таких активных радикалов, как OH^\bullet и H^\bullet (O^\bullet на рисунке не представлен, но ведет себя очень схоже с H^\bullet), определяющих развитие процесса, происходят непосредственно в момент воспламенения, а заметное изменение концентрации оксида углерода растянуто

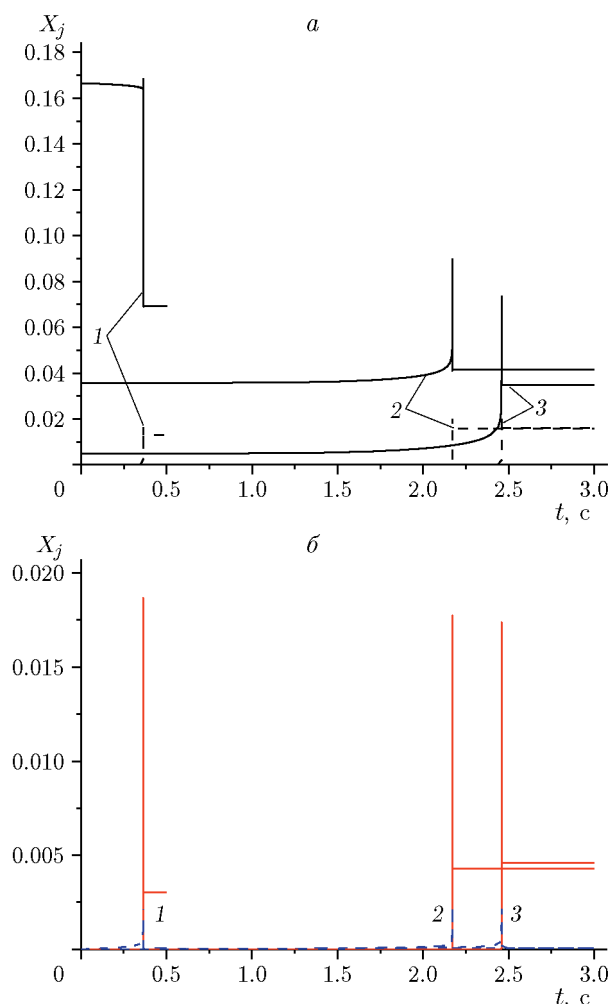


Рис. 7. Кинетика изменения молярной концентрации оксида углерода и радикалов OH^\bullet , H^\bullet , $HO_2^\bullet (\times 10)$ при воспламенении стехиометрических смесей CH_4 —CO—воздух при $p_0 = 1$ атм, $T_0 = 950$ K и молярном содержании CO в топливе 80 (1), 30 (2) и 5 % (3):

а: сплошная линия — CO, штриховая — OH^\bullet ;
б: сплошная линия — H^\bullet , штриховая — $HO_2^\bullet \times 10$

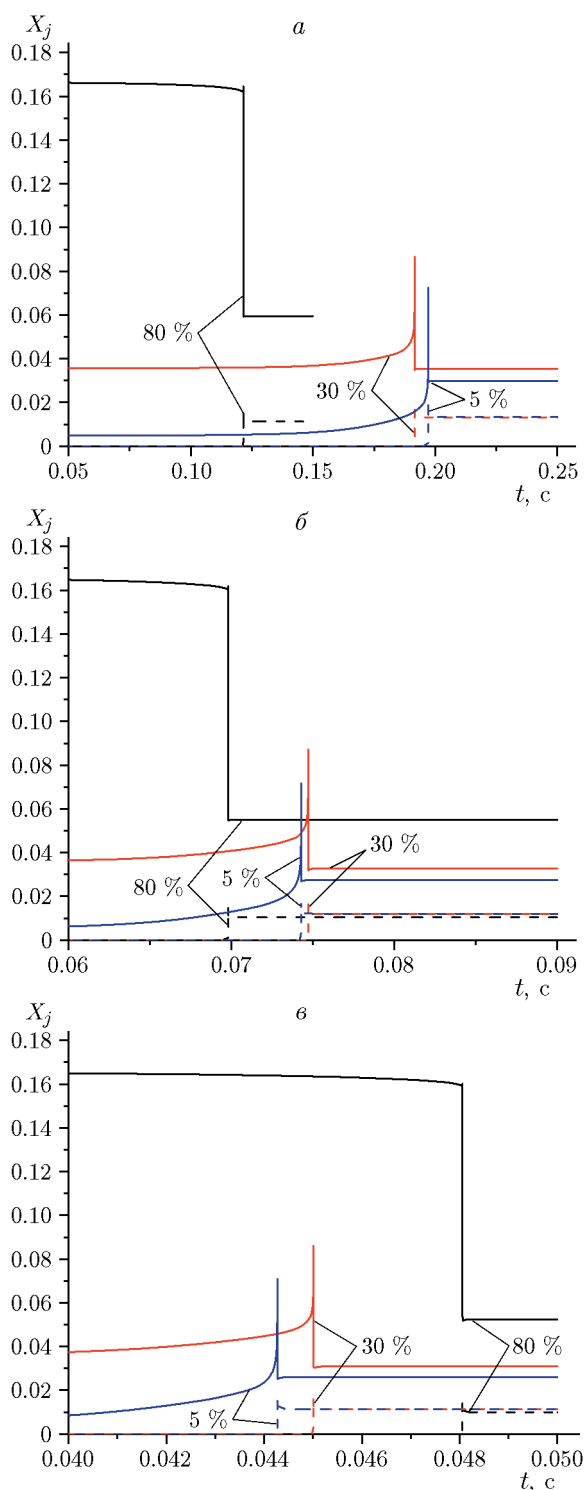


Рис. 8. Кинетика изменения концентрации оксида углерода (сплошная линия) и радикалов OH^* (штриховая линия) при воспламенении стехиометрических смесей $\text{CH}_4\text{--CO--воздух}$ с содержанием CO в топливе 5, 30 и 80 %, $T_0 = 950 \text{ K}$ и $p_0 = 5$ (а), 10 (б), 15 атм (в)

по времени и приходится на весь период индукции. Сразу же после завершения воспламенения и резкого падения концентрации активных радикалов концентрация оксида углерода перестает заметно изменяться и устанавливается ее конечное значение. Это указывает на то, что в течение периода индукции образование оксида углерода идет при непосредственном участии радикалов и прекращается сразу с падением их концентрации. При длительном взаимодействии и невысокой концентрации радикалов, как показывают экспериментальные исследования относительно медленных газофазных процессов парциального окисления метана, этана и других углеводородов, основной вклад в окисление оксида углерода и экспериментально наблюдаемый выход CO_2 дают уже гетерогенные процессы на поверхности реактора, что приводит к значительному занижению его выхода при моделировании в рамках чисто газофазных механизмов [16].

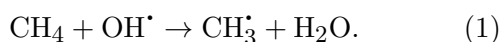
При низком содержании оксида углерода в смеси, когда основным компонентом топлива является метан, в течение периода индукции концентрация CO , как и при воспламенении одного метана, возрастает, а после завершения процесса выходит на стационарное значение, которое слабо зависит от начальной концентрации оксида углерода. При высоком содержании оксида углерода, когда его можно считать основным компонентом топлива, наблюдается небольшое снижение концентрации CO в течение периода индукции с последующим пиковым повышением при воспламенении и выходом на стационарную концентрацию по завершении процесса. Стоит обратить внимание на то, что при широком изменении содержания CO в смеси пиковые и конечные концентрации всех основных активных радикалов, ведущих процесс, изменяются очень слабо, что, видимо, свидетельствует об определяющей роли механизма окисления метана при воспламенении указанных смесей.

Повышение давления (см. рис. 8) приводит к сокращению периода индукции (задержки воспламенения), но все отмеченные закономерности при этом сохраняются. Однако с увеличением давления уменьшается различие в задержке воспламенения между смесями с низким и высоким содержанием оксида углерода. А при $p_0 = 15 \text{ атм}$ (см. рис. 8, в) задержка воспламенения смеси с содержанием $[\text{CO}] = 80 \%$ становится больше, чем у смесей с низким его

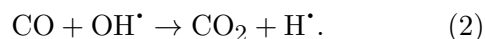
содержанием, т. е. оксид углерода уже ингибирует воспламенение метана.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

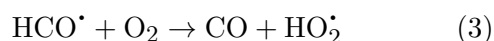
Проведенный анализ кинетики окисления смесей CH_4 — CO в указанном диапазоне температур, давлений и соотношений реагентов показал, что при преобладании метана в смеси CH_4 — CO доминирующим является именно механизм разветвленно-цепного процесса его окисления. На основе анализа чувствительности в отношении конверсии основных реагентов установлено, что, как и практически во всех процессах конверсии метана, основной реакцией его расхода является



Взаимодействие с гидроксильными радикалами во всех случаях является и основным каналом расхода оксида углерода (рис. 9):



Однако при низком содержании оксида углерода в смеси основной вклад в баланс по этому реагенту дает процесс его образования по реакции



(рис. 9, а-з). При высокой концентрации CO эта же реакция является и основным каналом расхода кислорода.

Необходимо также отметить заметную роль в расходе оксида углерода при низких

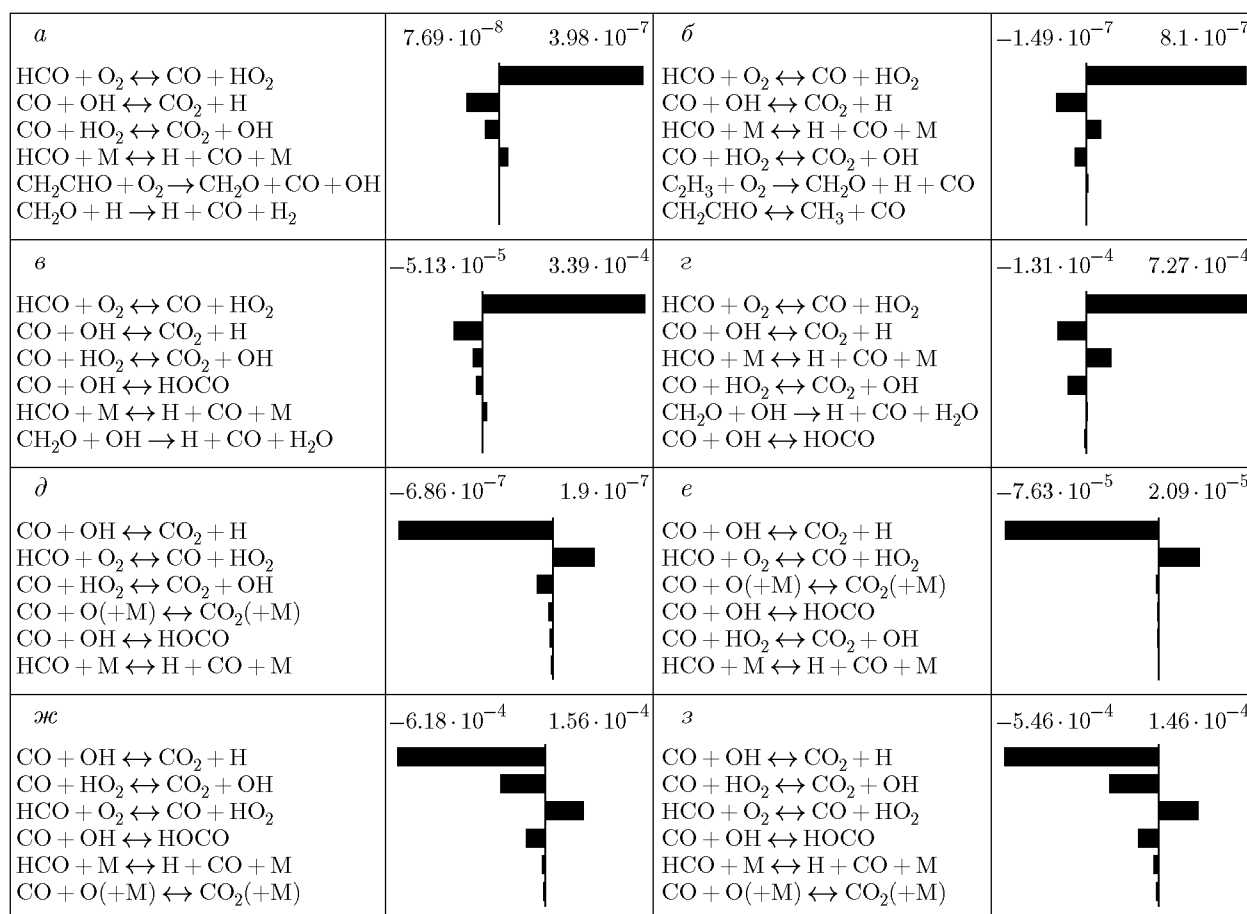
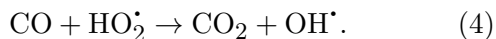


Рис. 9. Вклад различных элементарных процессов в баланс по CO при разных условиях:

а — $[\text{CO}] = 30\%$, $p_0 = 1$ атм, $T = 850$ К; *б* — $[\text{CO}] = 30\%$, $p_0 = 1$ атм, $T = 950$ К; *в* — $[\text{CO}] = 30\%$, $p_0 = 15$ атм, $T = 850$ К; *г* — $[\text{CO}] = 30\%$, $p_0 = 15$ атм, $T = 950$ К; *д* — $[\text{CO}] = 95\%$, $p_0 = 1$ атм, $T = 850$ К; *е* — $[\text{CO}] = 95\%$, $p_0 = 1$ атм, $T = 950$ К; *ж* — $[\text{CO}] = 95\%$, $p_0 = 15$ атм, $T = 850$ К; *з* — $[\text{CO}] = 95\%$, $p_0 = 15$ атм, $T = 950$ К. (Для каждого набора условий представлены шесть наиболее важных элементарных процессов с указанием масштаба скорости реакций)

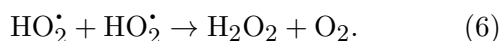
температурах и особенно при высоком давлении реакции



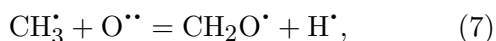
Однако при более высоких температурах ее роль резко снижается, но при высоком давлении все же остается заметной. При доле СО в смеси 95 % с ростом давления от 1 до 5 атм (см. рис. 4,6) ускорение процесса при низких температурах и его замедление при более высоких температурах может быть связано в первую очередь с конкуренцией влияния реакции (4) и нижеприведенной реакции



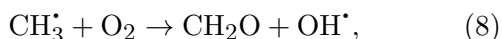
При невысокой начальной температуре и повышенном начальном давлении заметную роль в процессе играет также реакция



Важную роль в процессе воспламенения играет образование формальдегида, которое может происходить не только за счет реакции



но в значительно большей степени за счет сильноэзотермической реакции



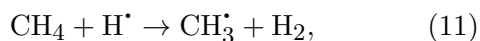
которая вносит заметный вклад в тепловыделение в этом процессе.

Реакции с участием формальдегида



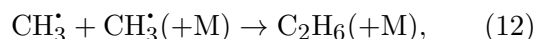
приводят к образованию радикалов HCO^\bullet , обеспечивающих регенерацию СО по реакции (3). Реакция (3) важна по ряду причин. Во-первых, даже при относительно небольшой скорости она вносит заметный вклад в тепловыделение. Во-вторых, именно эта реакция дает основной рост концентрации СО в течение периода задержки воспламенения при не очень высокой его начальной концентрации в смеси (см. рис. 8).

Метан, помимо реакции (1), расходуется также в реакции

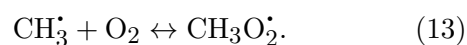


однако основным каналом его увода все же является реакция (1), имеющая меньшую энергию активации. Хотя реакция (1) лишь продолжает цепь, она сопровождается значительным выделением тепла, в то время как реакция (11) слабоэндотермическая.

Помимо реакции обрыва цепей



важную роль в процессе играет реакция



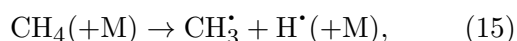
При низких температурах преобладает прямая реакция образования метилпероксидных радикалов $\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet$, что в конечном счете ведет к обрыву цепей из-за их низкой реакционной способности. Но с повышением температуры равновесие сдвигается влево, концентрация метилпероксидных радикалов быстро падает и их роль в процессе становится незначительной [14].

По мере увеличения доли СО в смеси роль реакций, связанных с окислением метана, ослабевает. В то же время усиливается роль реакций окисления оксида углерода (2) и (4). Реакция (2) не только обеспечивает быстрое продолжение цепей, но и вносит значительный вклад в тепловыделение в этом процессе. При низких температурах по мере увеличения доли СО в смеси за счет реакции с его участием (4) повышается роль реакции образования метилпероксидных радикалов



особенно при повышенных давлениях. Эта реакция играет двоякую роль. С одной стороны, она является одним из наиболее сильных источников тепловыделения в ходе этого процесса, а с другой — одним из основных каналов обрыва цепей. Именно конкуренцией реакций (4) и (14) может быть объяснено экспериментально обнаруженное при высокой концентрации СО в смеси ускорение процесса при низких температурах и его замедление при более высоких температурах с ростом давления от 1 до 5 атм (см. рис. 4,6). Реакция (14) с нулевой энергией активации при низких температурах активно ингибирует процесс воспламенения. С повышением температуры растет роль реакции (4), которая, помимо заметного вклада в тепловой эффект процесса, фактически выключает канал обрыва цепей по реакции (14).

Важный вклад в тепловой баланс процесса вносит также экзотермическая реакция (2). Что касается давлений выше 5 атм, то с ростом давления повышается и роль реакции зарождения



обеспечивающей пусть и незначительную, но все же дополнительную генерацию радикалов H^\bullet , способствующую ускорению процесса.

ВЫВОДЫ

Экспериментальное исследование и кинетический анализ воспламенения в воздухе стехиометрических смесей метана и оксида углерода в области температур ниже 1000 К и давлений 1 ÷ 15 атм показали сложный характер влияния состава смеси, температуры и давления на задержку воспламенения таких смесей. Для смесей с различным содержанием оксида углерода давление по-разному влияет на процесс воспламенения и значения эффективной энергии задержки их воспламенения, что указывает на серьезные изменения в механизме процесса при изменении всех указанных выше параметров. Наиболее очевидные изменения связаны с изменением роли реакций образования и последующей кинетики гидропероксидных радикалов HO_2^\bullet , в том числе их взаимодействия с оксидом углерода, а также связаны с вкладом высокоэкзотермических процессов с участием оксида углерода в тепловой баланс процесса воспламенения таких смесей.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Федеральному исследовательскому центру химической физики им. Н. Н. Семенова РАН (номер госрегистрации 122040500068-0).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной статьи заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Семенов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. — М.: Изд-во АН СССР, 1958.
2. Gray P., Griffiths J. F., Scott S. K. Oscillations, glow and ignition in carbon monoxide oxidation in an open system. I. Experimental studies of the ignition diagram and the effects of added hydrogen // *Proc. Roy. Soc. Lond. A.* — 1985. — V. 397, N 1812. — P. 21–44. — DOI: 10.1098/rspa.1985.0002.
3. Carbon monoxide — hydrogen combustion characteristics in severe accident containment conditions. — Nuclear Energy Agency Committee on the Safety of Nuclear Installations, 2000. — Final report. — <https://www.oecd-neo.org/upload/docs/application/pdf/2020-01/csni-r2000-10.pdf>.
4. 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, N 2. — P. 3147–3154. — DOI: 10.1016/j.proci.2006.08.059.
5. Lee H. C., Jiang L. Y., Mohamad A. A. A review on the laminar flame speed and ignition delay time of syngas mixtures // *Int. J. Hydrogen Energy.* — 2014. — V. 39, N 2. — P. 1105–1121. — DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.10.068.
6. Арутюнов А. В., Ахуньянов А. Р., Шубин Г. А., Беляев А. А., Власов П. А., Смирнов В. Н., Трошин К. Я., Арутюнов В. С. Влияние состава синтез-газа на его воспламенение в области температур $T \leq 1000$ К // *Горение и взрыв.* — 2023. — Т. 16, № 2. — С. 3–14. — DOI: 10.30826/CE23160201. — EDN: ZJWVQJ.
7. Gersen S., Darneveil H., Levinsky H. The effects of CO addition on the autoignition of H_2 , CH_4 and CH_4/H_2 fuels at high pressure in an RCM // *Combust. Flame.* — 2012. — V. 159, N 12. — P. 3472–3475. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2012.06.021.
8. Liu C., Song H., Zhang P., Wang Z., Wooldridge M. S., Xin H., Suo G. A rapid compression machine study of autoignition, spark-ignition and flame propagation characteristics of $\text{H}_2/\text{CH}_4/\text{CO}/\text{air}$ mixtures // *Combust. Flame.* — 2018. — V. 188. — P. 150–161. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2017.09.031.
9. Трошин К. Я., Никитин А. В., Беляев А. А., Арутюнов А. В., Кирюшин А. А., Арутюнов В. С. Экспериментальное определение задержки самовоспламенения смесей метана с легкими алканами // *Физика горения и взрыва.* — 2019. — Т. 55, № 5. — С. 17–24. — DOI: 10.15372/FGV20190502. — EDN: PEEKJO.
10. ANSYS Academic Research CFD. CHEMKIN-Pro 15112 // *Reaction Design*, CK-TUT-10112-1112-UG-1, 2011.
11. NUIGMech1.1 [Электронный ресурс]. — Nat. Univ. of Ireland Galway, 2020. —

- <https://www.universityofgalway.ie/combustionchemistrycentre/mechanismdownloads/>.
12. **Арутюнов В. С., Беляев А. А., Арутюнов А. В., Трошин К. Я., Царенко А. А., Никитин А. В.** Об использовании метан-водородных смесей в двигателях внутреннего сгорания // Нефтегазохимия. — 2019. — № 3-4. — С. 5–17. — DOI: 10.24411/2310-8266-2019-10401.
 13. **Арутюнов В. С., Трошин К. Я., Беляев А. А., Арутюнов А. В., Никитин А. В., Стрекова Л. Н.** Влияние состава газовых смесей на задержку их самовоспламенения и нормальную скорость пламени // Горение и плазмохимия. — 2020. — Т. 18, № 2. — С. 61–80.
 14. **Arutyunov V., Belyaev A., Arutyunov A., Troshin K., Nikitin A.** Autoignition of methane-hydrogen mixtures below 1000 K // Processes. — 2022. — V. 10, N 11. — 2177. — DOI: 10.3390/pr10112177.
 15. **Бесчастнов М. В.** Промышленные взрывы, оценка и предупреждение. — М.: Химия, 1991.
 16. **Брюков М. Г., Паланкеева А. С., Беляев А. А., Арутюнов В. С.** Парциальное окисление этана в диапазоне температур 773–1023 K // Кинетика и катализ. — 2021. — Т. 62, № 6. — С. 666–677. — DOI: 10.31857/S0453881121060022. — EDN: YFLUKS.

Поступила в редакцию 10.03.2023.

После доработки 10.04.2023.

Принята к публикации 24.05.2023.
