

УДК 536.461.536.462

О МЕХАНИЗМЕ ПРОМОТИРОВАНИЯ ПРОЦЕССА САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ БОГАТЫХ СМЕСЕЙ МЕТАНОЛА С ВОЗДУХОМ НЕБОЛЬШИМИ ДОБАВКАМИ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА

В. А. Бунев

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

Методом меченых атомов численно исследован механизм промотирования процесса самовоспламенения богатых смесей метанола с воздухом малыми добавками перекиси водорода. Показано, что при добавках перекиси водорода реакция окисления метанола кислородом воздуха начинается с образования гидроксила из перекиси с последующим его взаимодействием с метанолом, образованием CH_3O , CH_2OH и далее HO_2 и H_2O_2 . Коэффициент разветвления для гидроксила при добавке перекиси выше, чем без добавки перекиси.

Ключевые слова: самовоспламенение, метанол, перекись водорода, период индукции, метод меченых атомов, численное моделирование, промотирование.

DOI 10.15372/FGV20230302

ВВЕДЕНИЕ

Проблема декарбонизации обсуждается в последнее время достаточно активно [1–3]. Предлагаются различные пути ее решения. Считается [1], что надо отдавать приоритет использованию в качестве топлива метанола и аммиака. В свою очередь, метиловый спирт можно получать из углекислого газа различного происхождения и водорода, используя излишки возобновляемой энергии. Поэтому исследователи активно изучают различные аспекты использования метанола в качестве синтетического топлива [1–6]. Процесс самовоспламенения смесей метилового спирта с воздухом без добавок и с различными добавками исследовался в работах [4, 5]. Численным моделированием было показано, что среди добавок перекиси водорода, формальдегида, паров воды, метана, этилового спирта, CNOCHO и CH_3CNO наибольшей способностью уменьшать период индукции обладает перекись водорода. Добавки формальдегида в меньшей степени снижают период индукции. Предложенный в [4] механизм действия перекиси водорода на период индукции сводится к тому, что перекись эффективно снижает значение эквивалентного отношения, а формальдегид нет. То есть снижение эквивалентного отношения при обеднении смеси метанолом приводит к уменьшению периода индукции самовоспламенения.

Однако те же авторы в работах [4, 5] утверждают, что период индукции снижается с увеличением эквивалентного соотношения. Такой же результат ранее экспериментально был получен в [3]. Авторы [4] также считают, что в присутствии добавки H_2O_2 реакции, которые продуцируют гидроксил, не являются особо необходимыми. Другими словами, по мнению авторов [4], радикалов OH , образующихся при распаде H_2O_2 , настолько много, что радикалы OH , образующиеся в реакциях с метанолом или с участием его фрагментов, не вносят существенного вклада в значение периода индукции. На самом деле это утверждение относится к случаю очень больших добавок перекиси. Для малых добавок это утверждение не очевидно. Надо отметить, что согласно данным работы [4] действие малых и больших количеств добавок перекиси существенно различается. Малые добавки действуют достаточно эффективно, в то время как увеличение количества при больших концентрациях добавок менее эффективно. Механизм действия малых добавок перекиси не совсем понятен. Ясно, что при малых добавках перекиси водорода эквивалентное отношение практически не меняется, а период индукции уменьшается существенно. Чтобы выяснить, как малые добавки перекиси способны уменьшать период индукции, необходимо показать, как перекись водорода в малых количествах может стимулировать образование OH в реакциях метанола. А для этого необходимо от-

делить ОН, продуцируемый в реакции разложения добавленной перекиси, от ОН, продуцируемого реакциями с участием частиц исходного метанола. Метод меченых атомов в численном моделировании позволяет сделать это.

Целью данной работы является численное исследование методом меченых атомов механизма действия малых добавок перекиси водорода на период индукции самовоспламенения богатых смесей метанола с воздухом.

МОДЕЛИРОВАНИЕ

Для достижения поставленной цели использовалась программа [7] с кинетической схемой окисления метилового спирта [8]. Эта схема выбрана для численного моделирования, поскольку она хорошо описывает экспериментальные зависимости нормальной скорости распространения пламени от концентрации спирта в смеси и периодов индукции при самовоспламенении. Для того чтобы узнать результат участия добавленной перекиси водорода в реакциях при самовоспламенении метанола, необходимо исходную схему реакций модифицировать, поставив метку на атомы водорода. Модификация выполнялась по методу меченых атомов в численном моделировании, предложенному в [9]. При помещении метки на атом водорода число реагентов увеличивается с 19 до 68, а число реакций — с 89 до 821. Для термодинамических параметров частиц с меткой учитывалось изменение числа симметрии молекулы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Численное моделирование проводилось для богатой смеси 50 % CH_3OH с воздухом при начальном давлении $p_0 = 0.12$ МПа, начальной температуре $T_0 = 900$ К и постоянном объеме V (смеси 50 % CH_3OH /воздух; 50 % CH_3OH /воздух/ H_2^*O_2 ; 50 % CH_3OH /воздух/ CH_2^*O ; 50 % CH_3OH /воздух/ H_2^* ; 50 % CH_3OH /воздух/ H_2^*O ; 50 % CH_3OH /воздух/ N_2). Моделирование для смесей 50 % CH_3OH /воздух; 50 % CH_3OH /воздух/ H_2^*O_2 отличалось тем, что в исходную смесь добавлялась или не добавлялась перекись и использовалась модифицированная кинетическая схема. При отсутствии перекиси в исходной смеси она, естественно, не участвовала в реакциях, хотя и входит в перечень модифицированной кинетической схемы.

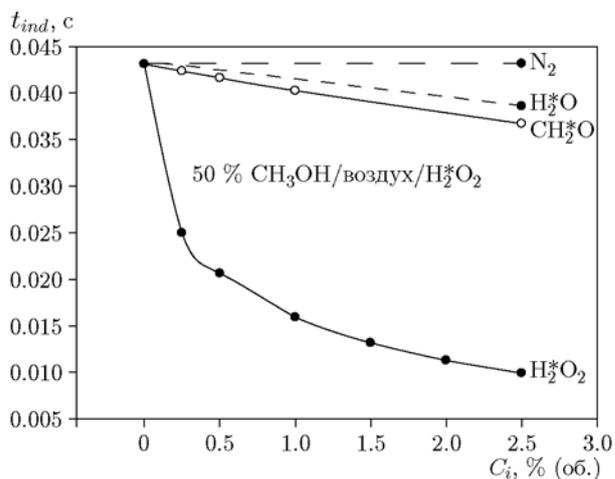


Рис. 1. Зависимость периода индукции самовоспламенения смесей 50 % метанола с воздухом от концентрации добавок H_2^*O_2 , CH_2^*O , H_2 , N_2 ($T_0 = 900$ К, $p_0 = 0.12$ МПа, $V = \text{const}$)

Зависимости, приведенные на рис. 1, показывают, что добавки в малых количествах формальдегида, паров воды и азота существенно в меньшей степени влияют на период индукции самовоспламенения богатой смеси метанол — воздух, чем добавки перекиси водорода. При этом уже малые добавки перекиси действуют достаточно эффективно. При увеличении концентрации добавки перекиси ее эффективность падает. Этот результат согласуется с выводами работы [3].

Наличие метки на атомах водорода в молекуле пероксида водорода позволяет уже на ранних стадиях самовоспламенения узнать, в какие продукты эти атомы переходят и в каком количестве. На рис. 2 приведены зависимости концентраций OH^* и OH от времени для богатой смеси 50 % CH_3OH с воздухом без добавки H_2^*O_2 и с добавкой 0.5 % H_2^*O_2 . Уже к моменту $t = 10^{-7}$ с концентрация гидроксила OH^* достигает достаточно высокого уровня, в то время как концентрация OH без метки находится на нулевом уровне. Из рис. 2 наглядно видно, что добавка перекиси водорода стимулирует образование гидроксила OH без метки на атоме водорода. Соответственно, такая стимуляция должна существенно уменьшить период индукции самовоспламенения. Добавка H_2^*O_2 приводит к тому, что гидроксил OH^* появляется практически в начале процесса в реакции $\text{H}_2^*\text{O}_2 + \text{M} = \text{OH}^* + \text{OH}^*$. Именно OH^* стимулирует образование гидроксила без метки на

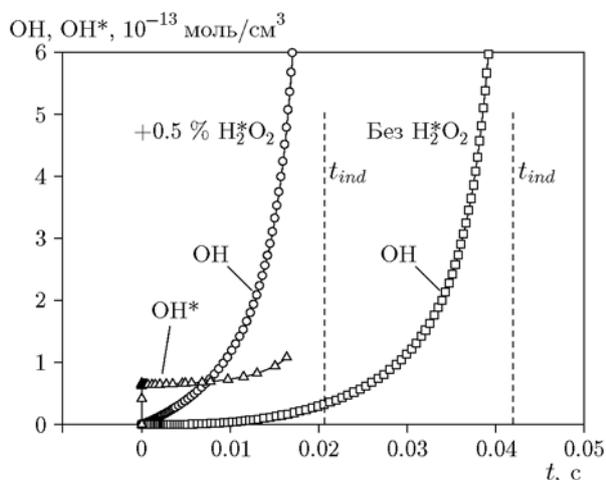


Рис. 2. Зависимости концентрации OH , OH^* от времени в смесях без добавки перекиси водорода и с добавкой 0.5 % H_2O_2^* ($T_0 = 900 \text{ K}$, $p_0 = 0.12 \text{ МПа}$, $V = \text{const}$)

атоме водорода Н. Образование OH без метки на атоме Н происходит существенно медленнее в отсутствие перекиси водорода в исходной смеси. В результате образования OH^* начинается реакция метанола с OH^* с образованием в продуктах H_2O , CH_2OH и CH_3O .

Из данных, представленных на рис. 2, видно, что рост концентрации OH без метки в обоих случаях (с добавкой перекиси и без ее добавки) происходит по экспоненциальному закону. Коэффициенты разветвления можно получить, построив зависимости производных концентраций по времени от самих концентраций. Эти зависимости представлены на рис. 3. Видно, что коэффициенты разветвления зависят от концентрации OH , однако при больших концентрациях гидроксила наблюдается линейный ход зависимостей. На этих участках коэффициенты разветвления равны 962 с^{-1} (с добавкой перекиси) и 926 с^{-1} (без добавки перекиси). Это говорит о том, что добавленная перекись водорода вносит вклад в коэффициент разветвления OH практически во время всего периода индукции.

Результаты моделирования показали, что при добавлении H_2O_2^* в смесь первым шагом является образование гидроксила OH^* из перекиси при ее разложении. При этом концентрация OH^* становится значительной за очень короткое время 10^{-7} с . За такое же время образуются и значительные концентрации CH_3O (рис. 4). Это говорит о том, что за это

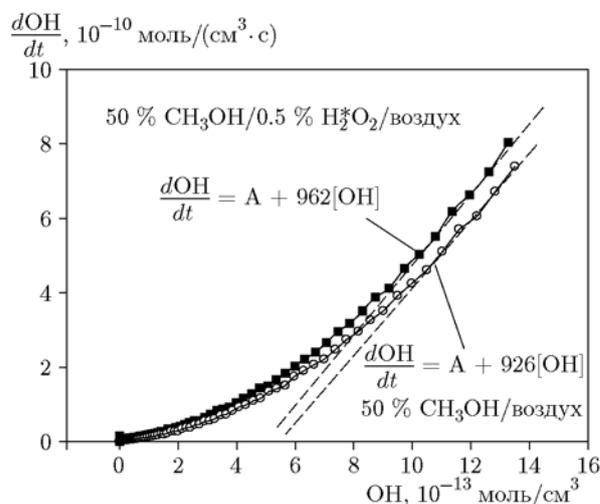


Рис. 3. Зависимости $\frac{d\text{OH}}{dt}$ от концентрации OH в смесях без добавки перекиси водорода и с добавкой 0.5 % H_2O_2^* ($T_0 = 900 \text{ K}$, $p_0 = 0.12 \text{ МПа}$, $V = \text{const}$)

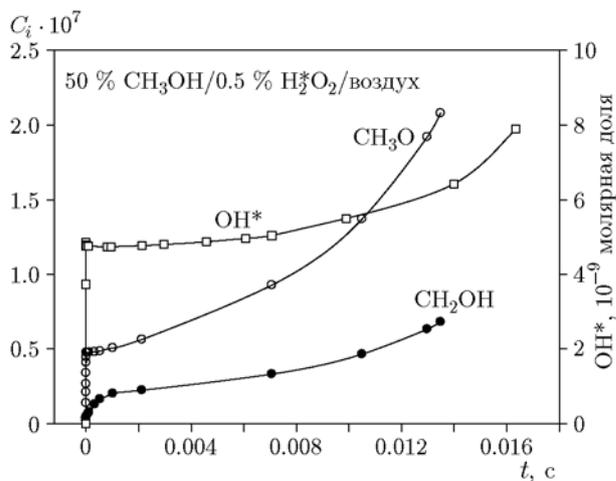


Рис. 4. Зависимости молярной концентрации OH^* , CH_3O и CH_2OH от времени в смесях с добавкой 0.5 % H_2O_2^* ($T_0 = 900 \text{ K}$, $p_0 = 0.12 \text{ МПа}$, $V = \text{const}$)

же время происходит реакция $\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH}^*$ с образованием $\text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O}$. В меньшей степени в последней реакции образуется CH_2OH с H_2O . Частица HO_2 образуется в реакции $\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2$ ($\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$) и в реакции $\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2$ ($\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$). И далее следует реакция $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HO}_2 = \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$. В последней реакции образуется перекись водорода, что и приводит к появлению гидроксила OH без метки на атоме водорода.

В работе [4] в табл. 1 приведены наиболее важные с точки зрения авторов реакции в процессе самовоспламенения смесей метанола с воздухом и добавками перекиси водорода. Среди этих реакций нет тех, в которых бы образовывались частицы HO_2 , CH_3O . Отсутствие этих реакций в списке табл. 1 обусловлено представлениями авторов [4] о том, что в присутствии добавки H_2O_2 реакции, которые продуцируют гидроксил, не являются особо необходимыми. По данным нашего моделирования начальный рост концентрации меченого гидроксила OH обусловлен именно реакциями CH_3OH , CH_3O и CH_2OH с HO_2 с образованием H_2O_2 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, использование метода меченых атомов в численном моделировании позволило показать, что добавление малых количеств перекиси водорода в богатые смеси метанола с воздухом стимулирует образование гидроксила OH в реакциях с участием метанола, которые не включены в перечень наиболее важных реакций в табл. 1 в статье [4]. И существенное сокращение периода индукции самовоспламенения при добавлении малых количеств перекиси водорода происходит практически при постоянном значении эквивалентного отношения. Полученный результат указывает на некорректность утверждения авторов [4] о том, что существенное сокращение периода индукции при добавках перекиси обусловлено эффективным снижением значения эквивалентного отношения.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Cifre P. G., Badr O.** Renewable hydrogen utilization for the production of methanol // *Energy Convers. Manag.* — 2007. — V. 48, N 2. — P. 519–527. — DOI: 10.1016/j.enconman.2006.06.011.
2. **Verhelst S., Turner J. W. G., Sileghem L., Vancoillie J.** Methanol as a fuel for internal combustion engines // *Prog. Energy Combust. Sci.* — 2019. — V. 70. — P. 43–88. — DOI: 10.1016/j.pecs.2018.10.001.
3. **Burke U., Metcalfe W. K., Burke S. M., Heufer K. A., Dagaut P., Curran H. J.** A detailed chemical kinetic modeling, ignition delay time and jet-stirred reactor study of methanol oxidation // *Combust. Flame.* — 2016. — V. 165. — P. 125–136. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2015.11.004.
4. **Manias D. M., Rabbani S., Kyritsis D. C., Goussis D. A.** The effect of fuel additives on the autoignition dynamics of rich methanol/air mixtures // *Fuel.* — 2022. — V. 323. — 124275.
5. **Rabbani S., Manias D. M., Kyritsis D. C., Goussis D. A.** Chemical dynamics of the autoignition of near-stoichiometric and rich methanol/air mixtures // *Combust. Theory Model.* — 2021. — V. 26, N 2. — P. 289–319. — DOI: 10.1080/13647830.2021.2012260.
6. **Шварцберг В. М., Бунев В. А.** Закономерности химии горения богатых смесей метанола с воздухом // *Физика горения и взрыва.* — 2020. — Т. 56, № 1. — С. 3–13. — DOI: 10.15372/FGV20200101.
7. **Kee R. J., Rupley F. M., Miller J. A.** CHEMKIN-II: A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas Phase Chemical Kinetics // *Tech. Rep. SAND 89-8009B.* — Sandia National Laboratories, 1989.
8. **Li J., Zhao Z., Kazakov A., Chaos M., Dryer F. L., Scire J. J., Jr.** A comprehensive kinetic mechanism for CO , CH_2O , CH_3OH combustion // *Int. J. Chem. Kinet.* — 2007. — V. 39, N 3. — P. 109–136. — DOI: 10.1002/kin.20218.
9. **Бунев В. А., Бакланов А. В., Намятов И. Г., Замашников В. В., Бабкин В. С.** Метод меченых атомов в численном моделировании процессов горения // *Физика горения и взрыва.* — 2007. — Т. 43, № 6. — С. 3–12.

Поступила в редакцию 14.07.2022.

После доработки 08.08.2022.

Принята к публикации 07.09.2022.