

УДК 536.46

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ПЛАМЕНИ СИНТЕЗ-ГАЗА H_2/CO ПРИ ДАВЛЕНИИ $1 \div 10$ АТМ

Д. А. Князьков^{1,2}, Т. А. Большова¹, А. М. Дмитриев^{1,3}, А. Г. Шмаков^{1,3},
О. П. Коробейничев¹

¹Институт химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского СО РАН, 630090 Новосибирск
knyazkov@kinetics.nsc.ru

²Дальневосточный федеральный университет, 690950 Владивосток

³Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск

Экспериментально и методом численного моделирования исследована структура предварительно перемешанного пламени синтез-газа ($H_2/CO/O_2/Ar = 0.0667/0.0667/0.0667/0.8$) стехиометрического состава, стабилизированного на плоской горелке при давлении 5 атм. Методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии измерены профили молярной доли реагентов (H_2 , CO , O_2), основных (H_2O , CO_2) и промежуточных (O , OH , HO_2 , H_2O_2) продуктов горения. Полученные экспериментальные данные сопоставлены с рассчитанными с использованием трех детальных химико-кинетических механизмов окисления смеси H_2/CO , предложенных в литературе. Установлено хорошее согласие между результатами эксперимента и моделирования. С целью установления влияния давления на кинетику химических реакций в пламени синтез-газа проведены расчеты структуры пламени того же состава при давлении 1 и 10 атм. Кинетический анализ механизмов позволил объяснить полученные закономерности.

Ключевые слова: синтез-газ, молекулярно-пучковая масс-спектрометрия, пламя предварительно перемешанной смеси, численное моделирование, высокое давление.

DOI 10.15372/FGV20170402

ВВЕДЕНИЕ

Синтез-газ используется достаточно давно в промышленности и рассматривается как возможная альтернатива традиционным топливам. Синтез-газ — смесь газов, главными компонентами которой являются CO и H_2 . Термин «синтез-газ» исторически связан с синтезом Фишера — Тропша (1923 г.), когда исходный для него газ получали газификацией каменного угля. В химических производствах очищенный синтез-газ перерабатывается в дизельное топливо, бензин, имеются методы получения смеси низших спиртов, которые тоже могут использоваться в качестве моторных топлив или химического сырья. Существуют разработки [1–4], позволяющие произво-

дить конверсию углеводородных топлив в синтез-газ непосредственно на борту транспортного средства. Испытания показали, что при использовании синтез-газа в качестве моторного топлива количество выбросов в отработанных газах уменьшается примерно в $20 \div 30$ раз по оксидам азота и углерода, что соответствует уровню $300 \div 400$ ppm по оксиду углерода и $20 \div 30$ ppm по оксидам азота.

Синтез-газ может эффективно использоваться в энергетике для получения тепла и электроэнергии в газотурбинных и парогазовых установках [5]. Одним из перспективных направлений признано применение синтез-газа в качестве непосредственного топлива для тепловых электростанций комбинированного цикла с интегрированной газификацией. Усовершенствование системы газификации угольных электростанций позволяет не только значительно понизить экологическое воздействие на окружающую среду по сравнению с традиционными угольными электростанциями, но и повысить их эффективность. Поскольку сжига-

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке СО РАН в рамках комплексной программы фундаментальных исследований по химическим наукам № П.2. Д. А. Князьков благодарит за финансовую поддержку Министерство образования и науки Российской Федерации (грант № 14.Y26.31.0003).

© Князьков Д. А., Большова Т. А., Дмитриев А. М., Шмаков А. Г., Коробейничев О. П., 2017.

ние в энергетических установках происходит при повышенном давлении, необходима информация о химических процессах именно в этих условиях.

Несмотря на большое количество работ, особенно в последнее время, по определению характеристик горения синтез-газа при высоком давлении, экспериментальные данные по структуре пламени синтез-газа при повышенном давлении отсутствуют. В ряде работ определялись скорость распространения пламен синтез-газа различного состава [6–13] и время задержки воспламенения [14, 15]. Работ по изучению структуры пламени синтез-газа катастрофически мало. Исследователями группы Вандоорена была изучена структура пламен $\text{CO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ [16] и $\text{CO}/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ [17] при низком давлении, авторы измерили не только профили основных стабильных компонентов пламени, но и радикалов H , O , OH , в том числе HO_2 . Полученные данные [16] позволили оценить константу скорости реакции $\text{CO} + \text{OH} = \text{CO}_2 + \text{H}$ в температурном диапазоне $1\,000 \div 1\,800$ К.

Механизм горения синтез-газа входит в состав всех механизмов окисления углеводородов. В иерархической структуре механизмов окисления сложных углеводородов он является промежуточным между простейшей системой H_2/O_2 и более сложным механизмом горения формальдегида. Несмотря на кажущуюся изученность и простоту системы, имеются экспериментальные исследования, которые сложно описать существующими кинетическими моделями. Значительные различия между экспериментальными данными по скорости распространения пламени в смесях $\text{H}_2/\text{CO}/\text{O}_2/\text{Ar}$ при высоком давлении и результатами моделирования по известным механизмам обнаружены в работе [9]. В этой работе показано, что с повышением давления скорость рекомбинации радикалов возрастает сильнее, чем это предсказывают модели, и что введение в механизм реакции $\text{O} + \text{OH} + \text{M} = \text{HO}_2 + \text{M}$, которая не включена во многие водородные механизмы, позволяет более корректно описать процесс горения бедных смесей при высоком давлении.

Таким образом, экспериментальные исследования, которые могут обеспечить более глубокое понимание кинетики превращений и других фундаментальных особенностей горения смесей синтез-газа, представляются очень важными. В настоящей работе применена зондо-

вая молекулярно-пучковая масс-спектрометрия для измерения профилей концентрации различных соединений в пламени предварительно перемешанной смеси $\text{H}_2/\text{CO}/\text{O}_2/\text{Ar}$, стабилизированном на плоской горелке при давлении 5 атм. Экспериментальные данные сопоставлены с результатами численного моделирования с применением трех различных детальных химико-кинетических механизмов, предложенных в литературе. Проведен кинетический анализ механизмов с целью установления кинетических особенностей горения синтез-газа (смеси H_2/CO) при повышенном давлении.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пламя стехиометрической смеси $\text{H}_2/\text{CO}/\text{O}_2/\text{Ar}$ стабилизировалось на специально сконструированной плоской горелке при давлении 5 атм. Горелка представляла собой перфорированный латунный диск диаметром 6 мм, толщиной 2 мм (диаметр отверстий 0.2 мм с шагом 0.26 мм), который был припаян к торцу медной трубки с внутренним диаметром 6 мм. Медная трубка была обернута другой медной трубкой меньшего диаметра, через которую подавалась вода для термостатирования поверхности. Хороший тепловой контакт между основной трубкой и трубкой охлаждения обеспечивался пайкой. Температура воды поддерживалась равной 333 К. На рис. 1 показана фотография поверхности горелки.

Горелка размещалась внутри камеры высокого давления (рис. 2) в латунном корпусе,

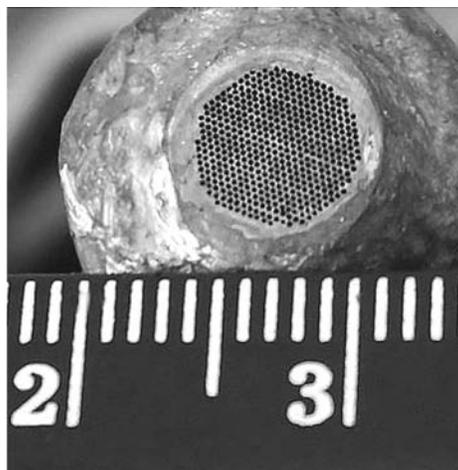


Рис. 1. Фотография поверхности горелки для стабилизации пламен при давлении 5 атм

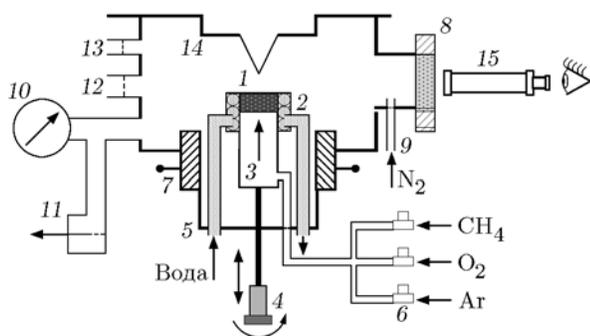


Рис. 2. Схема камеры высокого давления экспериментальной установки:

1 — пористая матрица, 2 — водяная рубашка, 3 — медная трубка, 4 — микрометрический винт, 5 — латунный корпус, 6 — контроллеры массового расхода горючей смеси, 7 — резьбовое крепление, 8 — окно для наблюдения, 9 — ввод для подачи азота, 10 — манометр, 11 — линия сброса с регулятором давления, 12 — предохранительный клапан, 13 — вывод проводов термопары, 14 — фланец пробоотборника, 15 — катетометр

оборудованном микровинтом и вводами для подачи воды и горючей смеси. Микровинт позволял передвигать горелку в вертикальном направлении относительно неподвижного латунного корпуса. Медные трубки, подводящие воду и горючую смесь к горелке, были свернуты внутри корпуса в спираль, чтобы при перемещении горелки относительно корпуса не допустить их перегиба или поломки. Латунный корпус с помощью легко разъединяемого резьбового крепления герметично фиксировался на нижней части камеры высокого давления. Камера высокого давления была рассчитана на работу при давлении до 1 МПа. Она оборудована боковым фланцем с окном для наблюдения и измерения положения горелки относительно зонда. Подача азота для создания давления в камере производилась через ввод в этом фланце, с тем чтобы предотвратить конденсацию паров воды на стекле и сохранить его прозрачность. Давление в камере регулировалось при помощи диафрагменного регулятора в линии сброса и поддерживалось на заданном уровне с точностью до 1 %. Камера также была оснащена предохранительным клапаном, чтобы обеспечить аварийный сброс давления, и манометром.

Верхний фланец камеры высокого давления крепился к фланцу пробоотборника масс-спектрометрической установки. Установка подробно описана в предыдущих работах авторов

по исследованию структуры пламен при атмосферном и повышенном давлении (см., например, [18–20]). Установка представляет собой систему с трехступенчатой дифференциальной откачкой с вертикальным вводом молекулярного пучка, ее основными частями являются кварцевый пробоотборник, скиммер, коллиматор и квадрупольный масс-спектрометр с мягкой ионизацией электронным ударом. При расширении газа внутри пробоотборника формируется молекулярный пучок, который, прежде чем попасть в зону мягкой ионизации электронами (разброс по энергии ионизирующих электронов ± 0.25 эВ), проходит через скиммер, модулятор и коллиматор. Состав образовавшихся ионов анализировался с помощью масс-спектрометра. Применение мягкой ионизации позволяет исключить вклады фрагментированных ионов в различные пики масс, значительно облегчая идентификацию продуктов горения. Значения энергии ионизирующих электронов подбирались индивидуально для каждого анализируемого соединения таким образом, чтобы иметь достаточно высокое соотношение сигнал/шум для соответствующего пика массы (как правило, материнского) и при этом не вносить в этот пик вкладов от фрагментированных ионов других соединений. Расчет молярных долей промежуточных соединений из значений интенсивности соответствующих массовых пиков осуществлялся методами, описанными в предыдущих работах авторов [18–20].

В отличие от экспериментов при атмосферном давлении, в которых использовался кварцевый зонд с отверстием диаметром 80 мкм и углом раствора 40° , в этой работе (при давлении 5 атм) применялся пробоотборный зонд с тем же углом раствора (40°) и отверстием диаметром 40 мкм. Толщина стенки вблизи кончика зонда составляла 80 мкм, ближе к основанию зонда она увеличивалась и в основании равнялась 2 мм. Кварцевый зонд, геометрия которого описана выше, может выдерживать перепад давления не менее 10 атм. Высота пробоотборника от основания до кончика 18 мм. Массовый расход через отверстие пробоотборника при давлении 5 атм был лишь на 20 % больше, чем через отверстие диаметром 80 мкм при давлении 1 атм (в наших предыдущих экспериментальных условиях — при атмосферном давлении). Благодаря высокой скорости откачки первой ступени МПМС-установки (вакуумная камера между пробоотборником и

скиммером), которая обеспечивалась диффузионным насосом производительностью 1 100 л/с, указанное увеличение расхода газа через зонд не приводило к росту давления в камере ионизации и не влияло на условия формирования молекулярного пучка и, таким образом, на работу всей МПМС-установки. Расположение горелки относительно кончика зонда во время эксперимента контролировалось с помощью катетометра (15 на рис. 2).

Потоки отдельных компонентов смеси (H_2 , CO , O_2 и Ar) регулировались калиброванными регуляторами массового расхода газов (MKS Instruments Inc.). Смесь H_2/CO в молярном соотношении 1 : 1 была приготовлена в баллоне заранее. Известно, что CO слабо реагирует с материалом стенок стального баллона, образуя небольшое количество пентакарбонила железа. Во избежание попадания паров этого соединения в горючую смесь линия подвода смеси H_2/CO была оснащена охлаждаемой ловушкой, представляющей собой змеевик, погруженный в сосуд с жидким азотом.

Состав горючей смеси и ее поток через горелку выбирали исходя из следующих соображений. Во-первых, температура пламени должна быть не выше температуры размягчения кварца (материала, из которого сделан пробоотборник). Во-вторых, линейная скорость потока горючей смеси на выходе из горелки должна быть, с одной стороны, не слишком высокой и не превышающей скорость свободного распространения пламени, чтобы обеспечить стабилизацию пламени и его плоский фронт, с другой стороны, быть не слишком низкой. При слишком низкой скорости потока горючей смеси пламя очень близко прижимается к поверхности горелки, что приводит к сильному отводу тепла в горелку. Молярный состав исследуемой газовой смеси следующий: $H_2/CO/O_2/Ar = 0.0667/0.0667/0.0667/0.8$. Соотношение H_2/CO , как видно, выбрано равным 1 : 1, а содержание аргона — 80 %. Линейная скорость газа на выходе из горелки при температуре 333 К (температура поверхности горелки) и давлении 5 атм равнялась 21.2 см/с. Массовый расход горючей смеси через горелку составлял 0.148 г/(см² · с).

Для стабилизации пламени на горелке при давлении 5 атм выполнялась следующая процедура. Перед началом эксперимента латунный корпус с закрепленной в нем горелкой был отстыкован от камеры высокого давления. Затем

через горелку, находящуюся в условиях атмосферного давления, подавалась горючая смесь и поджигалось пламя. Поскольку поток и состав смеси соответствовали выбранным для условий повышенного давления, светящаяся зона пламени в условиях атмосферного давления выглядела искривленной и находящейся на расстоянии $x \approx 1 \div 2$ мм от поверхности горелки. После этого латунный корпус вместе с горелкой при помощи резьбового соединителя состыковывался с камерой высокого давления. Давление внутри этой камеры постепенно увеличивалось до необходимого путем подачи в нее азота. Пламя при этом прижималось ближе к поверхности горелки и приобретало плоскую форму. Такой подход для установления пламени выбран как из соображений безопасности, так и с целью не повредить пробоотборник в момент зажигания пламени внутри камеры из-за возможного скачка давления.

МОДЕЛИРОВАНИЕ

Численное моделирование пламени выполнялось с помощью кода PREMIX из пакета CHEMKIN-II [21]. В последнее время в связи с ростом числа исследований и появлением новых экспериментальных данных кинетическая модель синтез-газа активно развивалась [11–13, 22–27]. В настоящей работе для моделирования использовались три современные кинетические модели. Модель 1 — кинетический механизм Госвами [11], который включает в себя 52 реакции для 16 компонентов пламени (в том числе разбавители Ar , He , N_2). Авторы [11] измерили скорость распространения бедных и стехиометрических смесей синтез-газа при давлении 1 ÷ 8 атм. Предложенную кинетическую модель они применили для описания своих экспериментальных данных и результатов, полученных в работе [6]. Модель 2 — механизм GRI-Mech 3.0 [28], адаптированный для моделирования горения метановоздушных смесей. Модель 3 — кинетическая модель USC-II [27], которая представляет собой модифицированный механизм [25] с уточненными константами скоростей реакций $CO + OH = CO_2 + H$ и $CO + HO_2 = CO_2 + OH$. Авторы работы [25] предложили кинетическую модель и оптимизировали ее таким образом, чтобы она описывала скорость распространения пламен бедных смесей $H_2/CO/CO_2$ при повышенной температуре (до 700 К) и давлении 1 ÷ 5 атм.

Расчеты проводили с двумя вариантами задания условий на границе, соответствующей свежей горючей смеси. Один из них соответствовал пламени, стабилизированному на плоской горелке (заданы расход свежей смеси и температура на поверхности горелки), а другой — свободному распространению пламени (заданы нулевой градиент температуры в свежей смеси и ее температура). Состав свежей смеси в обоих случаях соответствовал условиям эксперимента. Размер расчетной области при моделировании свободного распространения находился в диапазоне $-5 \div 10$ см при 1 атм и $-1 \div 5$ см при более высоком давлении. Окончательные решения получены при значениях параметров GRAD и CURV, равных 0.1 и 0.2 соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Список соединений, профили молярной доли которых были измерены в этой работе, приведены в табл. 1. В таблицу включены также значения энергии ионизации этих соединений, энергии ионизирующих электронов и метод калибровки. Молярные доли реагентов (H_2 , CO, O_2), основных продуктов горения (CO_2 , H_2O), а также перекиси водорода (H_2O_2) были определены с использованием калибровочных коэф-

фициентов (по отношению к аргону), полученных из прямых калибровочных экспериментов с газовыми смесями известного состава. Для калибровок по H_2O_2 и H_2O смесь насыщенных паров $H_2O_2/H_2O/Ar$ была получена пропусканьем потока аргона через термостатируемый барботер, содержащий 35%-й (по массе) раствор перекиси водорода в воде. Молярная доля паров H_2O_2 и H_2O в калибровочной смеси определялась с использованием значений давления паров перекиси водорода и воды над раствором при данной температуре, аналогично тому, как это было сделано в работе [29]. Молярные доли CO_2 и H_2O в конечной зоне пламени и, следовательно, калибровочные коэффициенты для них были оценены с помощью уравнения материального баланса для элементов C, O и H. Получено хорошее согласие с результатами прямых калибровок.

Расчет молярных долей промежуточных соединений, таких как O, OH, HCO, HO_2 , из значений интенсивности соответствующих пиков масс осуществлялся методом отношения сечений ионизации, предложенным в работе [30]. Эта процедура детально описана в ряде наших предыдущих работ [18–20, 31], поэтому ниже приведено только ее краткое описание. Интенсивность сигнала (I) и молярная доля (X) каждого компонента при данной температуре связаны простым соотношением с помощью коэффициента чувствительности (S): $I = SX$. Коэффициент S пропорционален $\sigma(E)$ — сечению ионизации данного компонента электроном с энергией E . Таким образом, молярную долю i -го промежуточного соединения X_i можно вычислить из следующего соотношения: $I_i/I_S = [\sigma_i(E_i)/\sigma_S(E_S)][X_i/X_S]$, где индекс S соответствует ближайшему по отношению m/z компоненту с известной молярной долей. Значения сечений ионизации при заданной энергии электронов для O и HO_2 взяты из базы данных NIST [32], а для радикала OH — из работы [33]. Калибровочные коэффициенты для радикалов O и OH, полученные в этой работе, оказались в хорошем согласии с результатами нашего предыдущего исследования [20].

Погрешность определения молярных долей реагентов и стабильных продуктов в пламени по оценкам составила $\pm 20\%$ от максимального значения молярной доли. Молярные доли радикалов O, OH и HO_2 были определены с точностью до коэффициента 2.

На рис. 3 сопоставлены эксперименталь-

Таблица 1

Соединения, измеренные в пламени смеси $H_2/CO/O_2/Ar$ при давлении 5 атм

| m/z | Соединение | ЭИ, эВ | ЭИЭ, эВ | Метод калибровки |
|-------|------------|--------|---------|------------------|
| 2 | H_2 | 15.43 | 16.65 | Прямая |
| 16 | O | 13.62 | 16.65 | МОСИ по H_2O |
| 17 | OH | 13.02 | 16.2 | МОСИ по H_2O |
| 18 | H_2O | 12.62 | 15.4 | Прямая |
| 28 | CO | 14.01 | 15.4 | Прямая |
| 32 | O_2 | 12.07 | 14.35 | Прямая |
| 33 | HO_2 | 11.35 | 16.65 | МОСИ по H_2O_2 |
| 34 | H_2O_2 | 10.58 | 14.35 | Прямая |
| 40 | Ar | 15.76 | 16.2 | Прямая |
| 44 | CO_2 | 13.80 | 15.4 | Прямая |

Примечание. ЭИ — энергия ионизации, ЭИЭ — энергия ионизирующих электронов, МОСИ — метод отношения сечений ионизации.

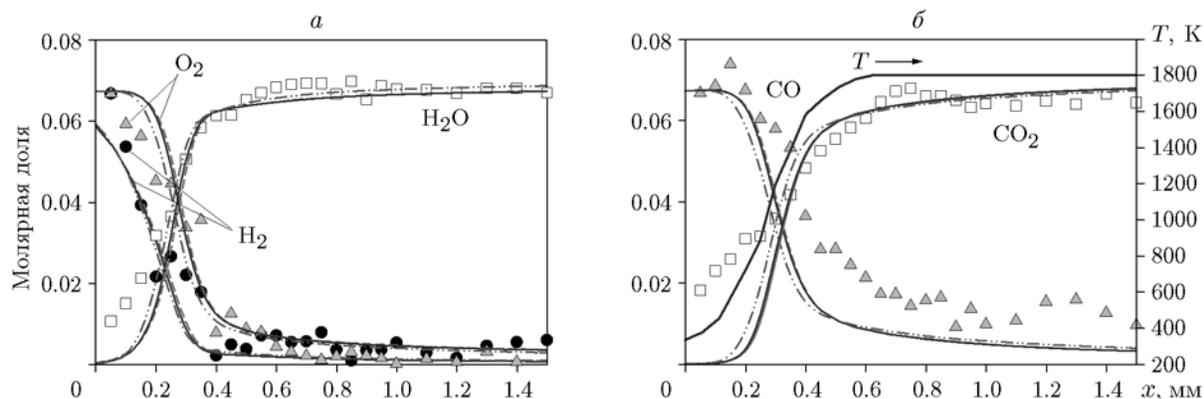


Рис. 3. Профили молярной доли реагентов и основных продуктов горения и профиль температуры в пламени предварительно перемешанной смеси $H_2/CO/O_2/Ar$ при давлении 5 атм:

значки — эксперимент; линии — моделирование: штрихпунктирные — механизм Госвами [11] (модель 1), штриховые — GRI-Mech 3.0 [28] (модель 2), сплошные — механизм USC-II [27] (модель 3)

ные и рассчитанные профили молярных долей реагентов и основных продуктов горения (H_2O и CO_2). Результаты расчета получены для условий стабилизации пламени на горелке по фиксированному температурному профилю (с использованием ключа TGIV в программе PREMIX). Применяемый в расчетах профиль температуры приведен на рис. 3, б. Обычно в своих работах мы используем профиль, измеренный термопарой, расположенной вблизи кончика зонда [19, 20], т. е. с учетом тепловых возмущений, вносимых пробоотборником в пламя. При этом для сопоставления результатов расчета и экспериментов мы сдвигаем экспериментальные профили молярной доли по направлению к горелке на расстояние, равное нескольким диаметрам отверстий зонда, и тем самым компенсируем газодинамические возмущения, вносимые в пламя пробоотборником. В настоящей работе мы применили несколько иной подход, основанный на том, что в пламенах водорода и метана, а также ряда других углеводородов профиль температуры и профиль молярной доли воды подобны. Необходимо лишь определить температуру в зоне конечных продуктов горения и получить зависимость температуры от высоты над горелкой путем нормирования молярной доли воды на разных высотах от горелки на значение конечной температуры. Данный подход, тем не менее, требует определить температуру газа в области конечных продуктов горения вблизи пробоотборника независимым образом. Мы предположили, что эта температура будет на-

ходиться в диапазоне $1500 \div 2000$ К (температура конечных продуктов в разбавленных аргонном и стабилизированных на плоской горелке пламенах водорода и метана в аналогичных условиях [19, 20]), и провели моделирование структуры пламени с использованием температурных профилей, построенных по различным значениям температуры в области конечных продуктов горения в указанном выше температурном диапазоне (с шагом 100 К). Моделирование с использованием температурного профиля с температурой 1800 К в области конечных продуктов горения обеспечило лучшее согласие с экспериментальными данными по профилям молярных долей основных соединений (см. рис. 3). Варьирование температуры пламени в области конечных продуктов горения в диапазоне $1500 \div 2000$ К не приводит к существенным изменениям в расчетных профилях молярных долей большинства промежуточных соединений. Это позволило нам сделать заключение, что описанный выше подход определения температурного профиля и проведение моделирования структуры пламени с этим профилем могут быть использованы, по крайней мере в наших экспериментальных условиях, для проверки примененных кинетических механизмов.

Как видно из рис. 3, все три модели хорошо описывают экспериментальные профили молярной доли реагентов и основных продуктов горения. Ширина зоны пламени при давлении 5 атм очень мала и составляет $\approx 0.3 \div 0.4$ мм, аналогично, как в случае водо-

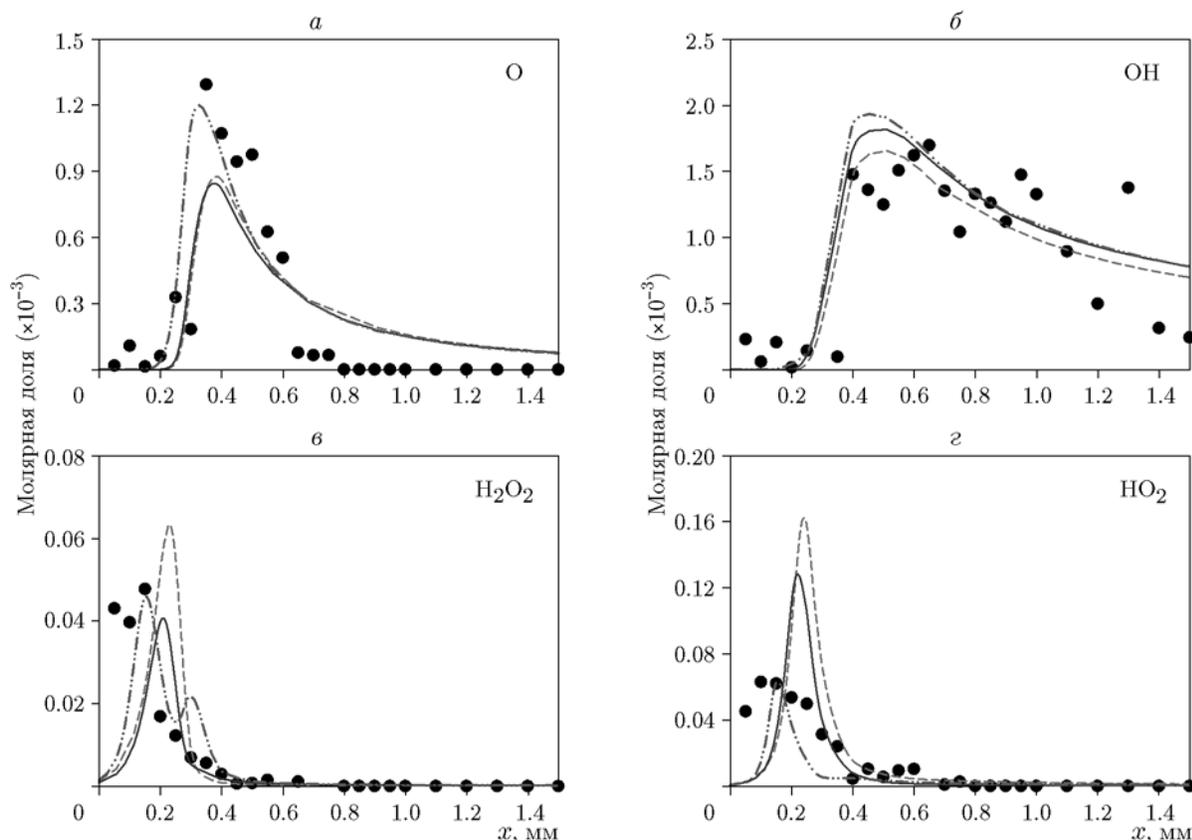


Рис. 4. Профили молярной доли промежуточных соединений в пламени предварительно перемешанной смеси $\text{H}_2/\text{CO}/\text{O}_2/\text{Ar}$ при давлении 5 атм:

значки — эксперимент; линии — моделирование: штрихпунктирные — механизм Госвами [11] (модель 1), штриховые — GRI-Mech 3.0 [28] (модель 2), сплошные — механизм USC-II [27] (модель 3)

родного [20] и метанового [34] пламен при том же давлении. Следует отметить, что, в отличие от водорода, CO не полностью расходуется в зоне основных реакций пламени, его молярная доля в области конечных продуктов горения составляет около 1%. Анализ скоростей реакций, ответственных за расходование и образование CO , показал, что основной реакцией, в которой CO расходуется, является реакция $\text{CO} + \text{OH} = \text{CO}_2 + \text{H}$. Таким образом, концентрация CO в конечной зоне пламени определяется равновесием по этой реакции.

На рис. 4 приведены измеренные в пламени и рассчитанные профили молярной доли промежуточных соединений. Видно, что все три модели удовлетворительно описывают профили для радикалов O , OH и HO_2 . Однако если для радикалов O и OH рассчитанные по разным моделям максимальные молярные доли различаются незначительно, то для HO_2 , как видно, различие становится заметным. Все

три модели удовлетворительно предсказывают максимальную молярную долю перекиси водорода (H_2O_2), однако две из них (модели 2 и 3), как и эксперимент, показывают, что профиль H_2O_2 имеет только один максимум, тогда как модель 3 предсказывает два пика на профиле H_2O_2 . Интересно отметить, что при исследовании структуры пламени водорода [20] мы также обнаружили два максимума на профиле молярной доли H_2O_2 , рассчитанном с применением механизма Коннова [35]. Именно этот механизм позднее был расширен авторами работы [11] для описания горения смеси H_2/CO (модель 1). Проведя анализ путей реакций, ответственных за образование и расходование H_2O_2 , мы пришли к выводу, что во всех используемых механизмах это одни и те же реакции: образование идет в основном по реакции $\text{OH} + \text{OH} + \text{M} = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}$, а расходование — в результате взаимодействия H_2O_2 с радикалами H , O и OH ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} = \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$, $\text{H}_2\text{O}_2 +$

Таблица 2

Максимальные молярные доли радикалов
в пламени $\text{H}_2/\text{CO}/\text{O}_2/\text{Ar}$ (0.0667/0.0667/0.0667/0.8) при различных давлениях (модель 1)

| Давление, атм | H | OH | O | HO ₂ | H ₂ O ₂ | HCO |
|---------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|-------------------------------|----------------------|
| 1 | $7.54 \cdot 10^{-3}$ | $2.08 \cdot 10^{-3}$ | $2.52 \cdot 10^{-3}$ | $4.49 \cdot 10^{-5}$ | $3.78 \cdot 10^{-5}$ | $5.48 \cdot 10^{-7}$ |
| 5 | $2.98 \cdot 10^{-3}$ | $1.61 \cdot 10^{-3}$ | $1.34 \cdot 10^{-3}$ | $8.18 \cdot 10^{-5}$ | $7.48 \cdot 10^{-5}$ | $1.89 \cdot 10^{-6}$ |
| 10 | $1.88 \cdot 10^{-3}$ | $1.34 \cdot 10^{-3}$ | $9.50 \cdot 10^{-4}$ | $9.40 \cdot 10^{-5}$ | $9.53 \cdot 10^{-5}$ | $2.83 \cdot 10^{-6}$ |

$\text{O} = \text{HO}_2 + \text{OH}$ и $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH} = \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$). Однако во всех используемых моделях константы скоростей этих реакций незначительно различаются. В частности, в модели 1 максимум скорости расходования H_2O_2 приходится на область температуры $800 \div 1100$ К, что приводит к падению молярной доли H_2O_2 в этом температурном диапазоне.

Согласно расчетам по модели 1 скорость свободного распространения пламени в смеси $\text{H}_2/\text{CO}/\text{O}_2/\text{Ar}$ при давлении 5 атм составляет 25.4 см/с. Как уже упоминалось выше, линейная скорость на выходе из горелки составляет 21.2 см/с, т. е. достаточно лишь незначительного увеличения потока горючей смеси, чтобы пламя «оторвалось» от горелки. Таким образом, мы предполагаем, что условия, в которых удалось стабилизировать исследуемое пламя, соответствуют достаточно малому теплоотводу в горелку, т. е. стабилизированное в наших экспериментах пламя близко к свободно распространяющемуся.

Для того чтобы изучить влияние давления на кинетику превращения H_2 и CO в пламени смеси H_2/CO , были проведены расчеты структуры свободно распространяющегося пламени той же смеси при давлении 1, 5 и 10 атм. В табл. 2 приведены рассчитанные по модели 1 значения максимальных молярных долей радикалов в пламени при различных давлениях. Наибольшую концентрацию имеет атом водорода. Видно, что с ростом давления падают молярные доли H, OH и O, причем значительнее всего (в четыре раза при росте давления от 1 до 10 атм) молярная доля H. Как уже отмечалось в наших работах [20, 34], эти уменьшения обусловлены ростом вклада реакции рекомбинации $\text{H} + \text{O}_2 (+\text{M}) = \text{HO}_2 (+\text{M})$ с увеличением давления. В то же время с повышением давления растут молярные доли перекисных соединений (HO_2 , H_2O_2), HCO и их роль в кинетике

превращения топлива. Возрастание роли реакций с участием частиц HO_2 и H_2O_2 также уже отмечалось для водородных [20] и метановых пламен [34]. Из табл. 2 видно, что при повышении давления с 1 до 10 атм молярная доля HCO увеличивается примерно в пять раз. В работе [36] показано, что при горении смесей $\text{H}_2/\text{CO}/\text{воздух}$ с соотношением $\text{H}_2 : \text{CO} = 1 : 1$ при давлении 20 атм 39 % общей скорости расходования CO обеспечивает реакция с образованием HCO ($\text{H} + \text{CO} + \text{M} \rightarrow \text{HCO} + \text{M}$). Кроме того, установлено [36], что частица HCO особенно важна в горении богатых смесей с большим содержанием H_2 ($\text{H}_2/\text{CO} > 1$).

Для ответа на вопрос, с чем связан рост концентрации HCO при повышении давления, проведены вычисления интегральных скоростей образования и расходования HCO по зоне пламени при давлении $1 \div 10$ атм. Описание процедуры вычисления интегрированных по зоне пламени скоростей реакций и их вклада в общую скорость образования или расходования того или иного компонента пламени можно найти, например, в работе [20]. В трех используемых механизмах образование HCO идет по реакции $\text{H} + \text{CO} + \text{M} = \text{HCO} + \text{M}$, скорость которой с повышением давления растет. На рис. 5 представлена диаграмма вкладов различных реакций в расходование HCO (модель 1) при давлении 1 и 10 атм. Видно, что с ростом давления уменьшается вклад реакции $\text{HCO} + \text{H} = \text{CO} + \text{H}_2$ в общую скорость расходования; по-видимому, это связано с уменьшением молярной доли H. При этом незначительно вырос вклад реакций $\text{HCO} + \text{O}$, $\text{HCO} + \text{OH}$ и $\text{HCO} + \text{HO}_2$. Таким образом, рост молярной доли HCO с повышением давления можно объяснить уменьшением молярной доли радикала H, что приводит к увеличению отношения скорости расходования к скорости образования HCO. Следует также отме-

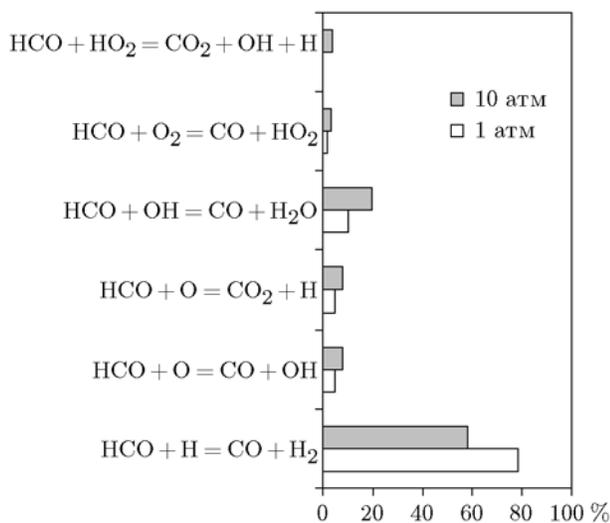


Рис. 5. Вклады интегрированных по зоне пламени скоростей реакций в общую интегральную скорость расходования HCO в свободно распространяющемся пламени $\text{H}_2/\text{CO}/\text{O}_2/\text{Ar}$ при давлении 1 и 10 атм (расчет с применением модели 1)

тить, что на важность частицы HCO в химии горения топлив указывали авторы работы [37]. Они с помощью моделирования показали, что скорость диссоциации HCO существенно влияет на скорость распространения пламени углеводородных (CH_4 , $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$) и кислородсодержащих (CH_3OH и CH_3OCH_3) топлив при давлении 1 атм.

К сожалению, в рамках данного исследования не удалось с приемлемой точностью измерить абсолютное значение молярной доли HCO. С одной стороны, это может быть связано с тем, что концентрация HCO в пламени ниже порога чувствительности масс-спектрометра, а с другой — с гибелью HCO в процессе формирования молекулярного пучка. Мы предполагаем, что уменьшение размера отверстия пробоотборника до $20 \div 30$ мкм позволит решить эту проблему. Поэтому на данный момент сложно судить о том, корректно ли используемые модели описывают процессы образования HCO в пламени синтез-газа. Таким образом, настоящее исследование можно рассматривать как первый шаг на пути к экспериментальному установлению детальной структуры пламени синтез-газа при повышенном давлении. В дальнейшем мы планируем провести детальные измерения структуры пламени синтез-газа в диапазоне давления $1 \div 5$ атм, чтобы установить,

корректно ли существующие модели горения описывают тенденции в изменении структуры пламени смеси H_2/CO с ростом давления.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами молекулярно-пучковой масс-спектрометрии и численного моделирования изучена структура стехиометрического пламени синтез-газа $\text{H}_2/\text{CO}/\text{O}_2/\text{Ar}$ (0.0667/0.0667/0.0667/0.8) при давлении 5 атм и начальной температуре горючей смеси 333 К. Измерены профили молярной доли реагентов (H_2 , CO , O_2), основных (H_2O , CO_2) и промежуточных продуктов горения (O , OH , HO_2 , H_2O_2). Полученные экспериментальные данные сопоставлены с рассчитанными при использовании трех детальных химико-кинетических механизмов окисления смеси H_2/CO , предложенных в литературе. Показано, что эти механизмы окисления синтез-газа хорошо описывают измеренные профили молярной доли основных и ряда промежуточных компонентов пламени при давлении 5 атм.

Проведенные расчеты структуры свободно распространяющегося пламени того же состава при давлении 1 и 10 атм позволили выявить влияние давления на величину максимальных молярных долей промежуточных компонентов пламени (H , O , OH , HO_2 , H_2O_2 , HCO). Установлено, что, подобно результатам измерения структуры пламени водорода [20] и метана [34], в пламени синтез-газа с ростом давления молярная доля радикалов H , O и OH снижается, а радикала HO_2 и перекиси водорода (H_2O_2) растет. Кроме того, установлено, что с увеличением давления растет максимальная молярная доля радикала HCO. Проведенный кинетический анализ позволил установить реакции, ответственные за эти закономерности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Садыков В. А., Павлова С. Н., Бунина Р. В., Аликина Г. М., Тихов С. Ф., Кузнецова Т. Г., Фролова Ю. В., Лукашевич А. И., Снегуренко О. И., Сазонова Н. Н., Казанцева Е. В., Дятлова Ю. Н., Усольцев В. В., Золотарский И. А., Боброва Л. Н., Кузьмин В. А., Гогин Л. Л., Востриков З. Ю., Потапова Ю. В., Музыкантов В. С., Паукштис Е. А., Бургина Е. Б., Рогов В. А., Собянин В. А., Пармон В. Н. Селективное окисление углеводородов в синтез-газ при малых временах контакта:

- дизайн блочных катализаторов и основные параметры процессов // Кинетика и катализ. — 2005. — Т. 46. — С. 243–268.
2. **Бризицкий О. Ф., Терентьев В. Я., Христоролюбов А. П., Золотарский И. А., Кириллов В. А., Собянин В. А., Садыков В. А.** Разработка компактных устройств для получения синтез-газа из углеводородного топлива на борту автомобиля в целях повышения топливной экономичности и экологических характеристик автомобилей // Альтернативная энергетика и экология. — 2004. — Т. 11. — С. 17–23.
 3. **Попова Н. М., Салахова Р. Х., Досумов К., Тунгатарова С. А., Сасс А. С., Жексенбаева З. Т., Комашко Л. В., Григорьева В. П., Шаповалов А. А.** NiCuCr-катализатор селективного окисления метана в синтез-газ при малых временах контакта // Кинетика и катализ. — 2009. — Т. 50. — С. 588–598.
 4. **Кириллов В. А., Смирнов Е. И., Амосов Ю. И., Бобрин А. С., Беляев В. Д., Собянин В. А.** Восстановление оксидов азота в выхлопных газах дизельных двигателей: перспективы использования синтез-газа // Кинетика и катализ. — 2009. — Т. 50. — С. 22–30.
 5. **Whitty K. J., Zhang H. R., Eddings E. G.** Emissions from syngas combustion // Combust. Sci. Technol. — 2008. — V. 180. — P. 1117–1136.
 6. **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.
 7. **Natarajan J., Kochar Y., Lieuwen T., Seitzman J.** Pressure and preheat dependence of laminar flame speeds of $H_2/CO/CO_2/O_2/He$ mixtures // Proc. Combust. Inst. — 2009. — V. 32. — P. 1261–1268.
 8. **Dong C., Zhou Q., Zhao Q., Zhang Y., Xu T., Hui Sh.** Experimental study on the laminar flame speed of hydrogen/carbon monoxide/air mixtures // Fuel. — 2009. — V. 88. — P. 1858–1863.
 9. **Burke M. P., Chaos M., Dryer F. L., Ju Y.** Negative pressure dependence of mass burning rates of $H_2/CO/O_2$ /diluent flames at low flame temperatures // Combust. Flame. — 2010. — V. 157. — P. 618–631.
 10. **Bouvet N., Chauveau C., Gökalp I., Halter F.** Experimental studies of the fundamental flame speeds of syngas (H_2/CO)/air mixtures // Proc. Combust. Inst. — 2011. — V. 33. — P. 913–920.
 11. **Goswami M., Bastiaans R. J. M., Konnov A. A., De Goey L. P. H.** Laminar burning velocity of lean H_2 -CO mixtures at elevated pressure using the heat flux method // Intern. J. Hydrogen Energy. — 2014. — V. 39. — P. 1485–1498.
 12. **Goswami M., Van Griensven J. G. H., Bastiaans R. J. M., Konnov A. A., De Goey L. P. H.** Experimental and modeling study of the effect of elevated pressure on lean high-hydrogen syngas flames // Proc. Combust. Inst. — 2015. — V. 35. — P. 655–662.
 13. **Sun S., Meng Sh., Zhao Y., Xu H., Guo Y., Qin Y.** Experimental and theoretical studies of laminar flame speed of CO/H_2 in O_2/H_2O atmosphere // Intern. J. Hydrogen Energy. — 2016. — V. 41. — P. 3272–3283.
 14. **Kéromnès A., Metcalfe W. K., Heufer K. A., Donohoe N., Das A. K., Sung C.-J., Herzler J., Naumann C., Peter G., Mathieu O., Krejci M. C., Petersen E. L., Pitz W. J., Curran H. J.** An experimental and detailed chemical kinetic modeling study of hydrogen and syngas mixture oxidation at elevated pressures // Combust. Flame. — 2013. — V. 160. — P. 995–1011.
 15. **Старик А. М., Титова Н. С., Шарипов А. С., Козлов В. Е.** О механизме окисления синтез-газа // Физика горения и взрыва. — 2010. — Т. 46, № 5. — С. 3–19.
 16. **Vandooren J., Pestere J., van Tiggelen P. J.** Rate constant of the elementary reaction of carbon monoxide with hydroxyl radical // Proc. Combust. Inst. — 1975. — V. 15. — P. 745–753.
 17. **Safiah H. Y., Vandooren J., van Tiggelen P. J.** Experimental study of inhibition induced by CF_3Br in a $CO/H_2/O_2/Ar$ flame // Proc. Combust. Inst. — 1982. — V. 19. — P. 117–126.
 18. **Gerasimov I. E., Knyazkov D. A., Yakimov S. A., Bolshova T. A., Shmakov A. G., Korobeinichev O. P.** Structure of atmospheric-pressure fuel-rich premixed ethylene flame with and without ethanol // Combust. Flame. — 2012. — V. 159. — P. 1840–1850.
 19. **Dmitriev A. M., Knyazkov D. A., Bolshova T. A., Shmakov A. G., Korobeinichev O. P.** The effect of methyl pentanoate addition on the structure of premixed fuel-rich n-heptane/toluene flame at atmospheric pressure // Combust. Flame. — 2015. — V. 162. — P. 1964–1975.
 20. **Knyazkov D. A., Dmitriev A. M., Bolshova T. A., Shvartsberg V. M., Shmakov A. G., Korobeinichev O. P.** Structure of premixed $H_2/O_2/Ar$ flames at 1–5 atm studied by molecular beam mass spectrometry and numerical simulation // Proc. Combust. Inst. — 2017. — V. 36. — P. 1233–1240.
 21. **Kee R. J., Rupley F. M., Miller J. A.** Chemkin II: a Fortran chemical kinetics package for the analysis of gas-phase chemical kinetics // Report N SAND89-8009. — Sandia National Laboratories, 1989.
 22. **Frassoldati A., Faravelli T., Ranzi E.** The ignition, combustion and flame structure of carbon

- monoxide/hydrogen mixtures. Note 1: Detailed kinetic modeling of syngas combustion also in presence of nitrogen compounds // Intern. J. Hydrogen Energy. — 2007. — V. 32. — P. 3471–3485.
23. Li J., Zhao Z. W., Kazakov A., Chaos M., Dryer F. L., Scire J. J. A comprehensive kinetic mechanism for CO, CH₂O, and CH₃OH combustion // Intern. J. Chem. Kinet. — 2007. — V. 39. — P. 109–136.
 24. Natarajan J., Lieuwen T., Seitzman J. Laminar flame speeds of H₂/CO mixtures: Effect of CO₂ dilution, preheat temperature, and pressure // Combust. Flame. — 2007. — V. 151. — P. 104–119.
 25. Davis S. G., Joshi A. V., Wang H., Egolopoulos F. An optimized kinetic model of H₂/CO combustion // Proc. Combust. Inst. — 2005. — V. 30. — P. 1283–1292.
 26. Saxena P., Williams F. A. Testing a small detailed chemical-kinetic mechanism for the combustion of hydrogen and carbon monoxide // Combust. Flame. — 2006. — V. 145. — P. 316–323.
 27. Wang H., You X., Joshi A. V., Davis S. G., Laskin A., Egolopoulos F. N., et al. USC Mech Version II. High-Temperature Combustion Reaction Model of H₂/CO/C1–C4 Compounds. — 2007. — [http://ignis.usc.edu/Mechanisms/USC-Mech %20II/USC-Mech %20II.htm](http://ignis.usc.edu/Mechanisms/USC-Mech%20II/USC-Mech%20II.htm).
 28. Smith G. P., Golden D. M., Frenklach M., Moriarty N. W., Eiteneer B., Goldenberg M., Bowman C. T., Hanson R. K., Song S., Gardiner W. C., Jr, Lissianski V. V., Qin Z. GRI-Mech 3.0. — http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/.
 29. Aul C. J., Crofton M. W., Mertens J. D., Petersen E. L. A diagnostic for measuring H₂O₂ concentration in a shock tube using tunable laser absorption near 7.8 mm // Proc. Combust. Inst. — 2011. — V. 33. — P. 709–716.
 30. Cool T. A., Nakajima K., Taatjes K. A., McIlroy A., Westmoreland P. R., Law M. E., Morel A. Studies of a fuel-rich propane flame with photoionization mass spectrometry // Proc. Combust. Inst. — 2005. — V. 30. — P. 1681–1688.
 31. Князьков Д. А., Славинская Н. А., Дмитриев А. М., Шмаков А. Г., Коробейничев О. П., Ридель У. Исследование структуры пламени топливной смеси *n*-гептан/толуол методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии и компьютерного моделирования // Физика горения и взрыва. — 2016. — Т. 52, № 2. — P. 21–34.
 32. Kim Y.-K., Irikura K. K., Rudd M. E., Ali M. A., Stone P. M., Chang J., Coursey J. S., Dragoset R. A., Kishore A. R., Olsen K. J., Sansonetti A. M., Wiersma G. G., Zucker D. S., Zucker M. A. NIST Standard Reference Database of Total Ionization Cross Sections of Atoms and Molecules by Electron Impact. — 2005. — <http://physics.nist.gov/PhysRefData/Ionization>.
 33. Josphira K. N., Vinodkumar M., Patel U. M. Electron impact total cross sections of CH_x, NH_x and OH radicals vis-a-vis their parent molecules // J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys. — 2001. — V. 34. — P. 509–519.
 34. Dmitriev A. M., Knyazkov D. A., Bolshova T. A., Tereshchenko A. G., Paletsky A. A., Shmakov A. G., Korobeinichev O. P. Structure of CH₄/O₂/Ar flames at elevated pressures studied by flame sampling molecular beam mass spectrometry and numerical simulation // Combust. Flame. — 2015. — V. 162. — P. 3946–3959.
 35. Konnov A. A. Remaining uncertainties in the kinetic mechanism of hydrogen combustion // Combust. Flame. — 2008. — V. 152. — P. 507–528.
 36. Большова Т. А., Шмаков А. Г., Якимов С. А., Князьков Д. А., Коробейничев О. П. Сокращенный кинетический механизм горения синтез-газа при повышенных температурах и высоком давлении // Физика горения и взрыва. — 2012. — Т. 48, № 5. — С. 109–121.
 37. Labbe N. J., Sivaramakrishnan R., Goldsmith C. F., Georgievskii Y., Miller J. A., Klippenstein S. J. Ramifications of including non-equilibrium effects for HCO in flame chemistry // Proc. Combust. Inst. — 2017. — V. 36, N 1. — P. 525–532.

Поступила в редакцию 5/XII 2016 г.