

КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ВОЛН ФИЛЬТРАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ ГАЗОВ УЛЬТРАБОГАТЫХ СОСТАВОВ

С. И. Футько

Институт тепло- и массообмена НАН Беларуси, 220072 Минск, Беларусь, foutko@itmo.by

С использованием скелетных схем и анализа чувствительности исследована структура тепловыделения, динамика образования радикалов и окисления метана в волне фильтрационного горения газов ультрабогатых метановоздушных составов. В зависимости от тепловыделения волна разбивается на зону предварительного подогрева, экзотермическую область, характеризующую парциальным окислением метана в реакции $\text{CH}_4 + 0,5\text{O}_2 = \text{CO} + 2\text{H}_2$, а также эндотермическую область с процессами конверсии $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ и $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$. Показано, что состав продуктов во фронте волны существенно неравновесный. С точки зрения преобладающих реакций образования основных радикалов в волне также выделено несколько характерных зон. Так, в области «низких» температур доминирующим механизмом разветвления цепей является реакция $\text{CH}_3 + \text{O}_2 = \text{CH}_3\text{O} + \text{O}$, в «промежуточной» области — $\text{H}_2\text{O}_2(+\text{M}) = 2\text{OH}(+\text{M})$ и $\text{HO}_2 + \text{CH}_3 = \text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$, а в зоне «высоких» температур — $\text{H} + \text{O}_2 = \text{O} + \text{OH}$. Две первые области соответствуют зоне предварительного подогрева, а последняя — экзотермическому пику волны фильтрационного горения газов.

Ключевые слова: окисление метана, богатые смеси, сверхадиабатический эффект, тепловая волна, фильтрационное горение, химическая структура, кинетический анализ.

Фильтрационное горение газов (ФГГ) в режиме низких скоростей (РНС) характеризуется расширенными пределами горения [1]. Это позволяет осуществлять передовые газовые технологии по конверсии исходных топлив в целевые продукты (например, в производстве синтез-газа) [2–4]. В соответствии с недавними экспериментальными работами максимальное эквивалентное отношение (коэффициент избытка топлива) может достигать при этом значений $\Phi_{\text{max}} \cong 15$ [3] (для смеси метан — воздух).

Несмотря на то, что фильтрационному горению газов посвящено значительное количество работ (см. обзор [1]), лишь недавно математическое описание процессов ФГГ стало выходить за рамки преимущественно качественных моделей, благодаря введению детальных кинетических схем химических процессов [5, 6]. В работах [4, 7–9] показано, что использование достаточно подробных и хорошо протестированных детальных кинетических механизмов (например, GRI-Mech 3.0 [10] для смеси метан — воздух) позволяет с хорошей точностью моделировать основные макрохарактеристики волн ФГГ в широком диапазоне составов ($\Phi = 0,2 \div 2,6$) и адекватно предсказывать выход продуктов [7, 9]. Однако детального анализа химической структуры волн ФГГ при этом не прово-

дилось. Подобный анализ приобретает особую важность в связи с тем, что неинтрузивные способы измерения концентрационных полей в волне ФГГ на практике естественным образом затруднены.

В данной работе приведены результаты детального кинетического анализа, включающего обсуждение структуры тепловыделения, динамики формирования радикалов и процессов конверсии метана в условиях волны ФГГ ультрабогатых метановоздушных составов ($\Phi \geq 2,0$). Результаты анализа схематически представлены на рис. 1.

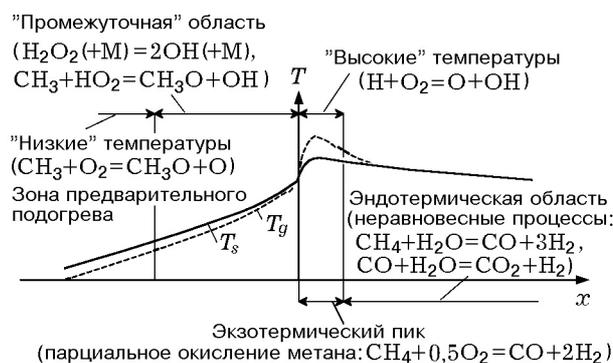


Рис. 1. Схема химической структуры волны ФГГ ультрабогатых составов

Источник данных	Состав (сухой) продуктов ($\Phi = 2,58$) на выходе из реактора, %						
	H ₂	CH ₄	CO	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	CO ₂	N ₂
Эксперимент [9]	17	2,8	13,2	2,1	0	1,8	63,1
Модель	18,6	2	12,2	2,8	0,024	1,7	63,1
Равновесные значения*	28	0	17	0	0	1,4	53,5

Примечание. *Оценка при $T_{s,max} = 1695$ К [9].

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Распространение волны ФГГ в инертной пористой среде в системе координат, движущейся вместе с фронтом горения с постоянной скоростью, описывается следующей системой уравнений [5–9]:

$$c_{p,g}G \frac{dT_g}{dx} - \frac{d}{dx} \left(\varepsilon \lambda_g \frac{dT_g}{dx} \right) + \sum_{k=1}^K \varepsilon \dot{\omega}_k h_k W_k - \alpha_V (T_s - T_g) = 0, \quad (1)$$

$$-(1 - \varepsilon) c_s \rho_s u_w \frac{dT_s}{dx} = (1 - \varepsilon) \frac{d}{dx} \lambda_s \frac{dT_s}{dx} - \alpha_V (T_s - T_g), \quad (2)$$

$$G \frac{dY_k}{dx} + \varepsilon \frac{d}{dx} (\rho_g Y_k V_k) - \varepsilon \dot{\omega}_k W_k = 0. \quad (3)$$

Здесь T — температура; $c_{p,g}$ — удельная теплоемкость газа при постоянном давлении; c_s — удельная теплоемкость каркаса; G — массовый расход; u_g — скорость фильтрации; u_w — скорость фронта горения; ρ — плотность; ε — пористость; Y_k , W_k — массовая доля и молярная масса k -го компонента; $\dot{\omega}_k$, V_k — скорость образования и диффузионная скорость k -го компонента; h_k — удельная энтальпия k -го компонента; λ — теплопроводность; α_V — коэффициент межфазного теплообмена; индексы: g — газ, s — каркас. В уравнениях (1)–(3) предполагалось, что скорость распространения фронта волны мала ($u_w \ll u_g$), а газовая фаза стационарна по отношению к каркасу. Смесь поступала в систему с постоянным массовым расходом $G = \varepsilon \rho_g u_g$.

Для расчета концентрационных полей в волне ФГГ систему уравнений (1)–(3) интегрировали с помощью пакета программ CHEMKIN-II [11]. При этом газофазным переносом пренебрегали, а вместо уравнения (2) использовали измеренный в эксперименте температурный профиль каркаса $T_s(x)$. В качестве кинетического механизма окисления метана взят достаточно полный и хорошо протестированный в широком диапазоне экспериментальных условий набор элементарных реакций GRI-Mech 3.0 [10], состоящий из 53 компонентов и 325 обратимых реакций.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В расчетах использовались результаты экспериментов по исследованию распространения волн ФГГ в широком диапазоне составов [7, 9]. Измерения проводились в реакторе, состоящем из кварцевой трубы (длина 45 см, внутренний радиус 38 мм) с засыпкой (пористость $\varepsilon = 0,4$) из шариков алюминия диаметром $d = 5,6$ мм. Для снижения теплопотерь трубу помещали в оболочку из каолиновой ваты толщиной 30 мм. Расход газа поддерживался постоянным и равным $0,12$ кг/(м² · с), а эквивалентное отношение метановоздушной смеси задавалось в диапазоне $\Phi = 0,2 \div 2,6$.

Результаты расчетов для смесей с $\Phi \cong 2,0 \div 3,0$ оказались близки, поэтому рассмотренные ниже кинетические данные для состава с $\Phi = 2,58$ можно считать типичными для ультрабогатых смесей из этого диапазона при $G \cong 0,1 \div 0,5$ кг/(м² · с), $d \cong 3 \div 6$ мм.

Отметим, что адиабатическая температура горения метановоздушной смеси с $\Phi = 2,58$ составляет $T_{ad} \cong 1220$ К, а волна ФГГ с данным составом реагентов характеризуется максимальной температурой каркаса $T_{s,max} \cong 1695$ К и скоростью распространения фронта волны $u_w \cong 3,3 \cdot 10^{-5}$ м/с [7, 9]. Так как в этом случае $u_w > 0$ и $T_{s,max} > T_{ad}$, то такой режим

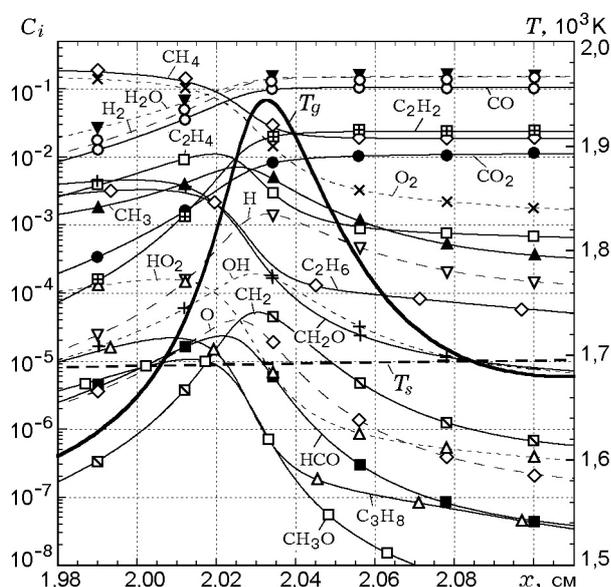


Рис. 2. Распределение концентраций (мольные доли) компонентов во фронте волны ФГГ ($\Phi = 2,58$)

распространения волны ФГГ является «спутным», а следовательно, и сверхадиабатическим [12]. Подчеркнем, что ультрабогатая смесь с $\Phi = 2,58$ находится за концентрационными пределами распространения ламинарного пламени, а стабильное самоподдерживающееся горение данного состава в волне ФГГ реализуется благодаря конвективно-кондуктивному тепловому рекуперативному циклу с конвективным потоком, обусловленным движением твердой фазы относительно реакционного фронта волны [12].

Ввиду сильной зависимости конечных концентраций продуктов горения от максимальной температуры газа $T_{g,max}$ [13], а также из-за сложной внутрипоровой структуры газового потока в зоне реакции коэффициент межфазного теплообмена α_V считался неизвестным [5, 6] и определялся путем согласования расчетных выходных концентраций H_2 с газохроматографическими данными [7, 9]. Результаты представлены в таблице. Точность согласования находится в пределах $10 \div 15 \%$, что соответствует точности газохроматографических измерений. Таким образом было получено значение коэффициента межфазного теплообмена $\alpha_V = 10^6 \text{ Вт}/(\text{м}^3 \cdot \text{К})$, которое далее использовалось при интегрировании уравнений (1), (3). В этом случае достигается хорошее соответствие расчетов с газохроматографически-

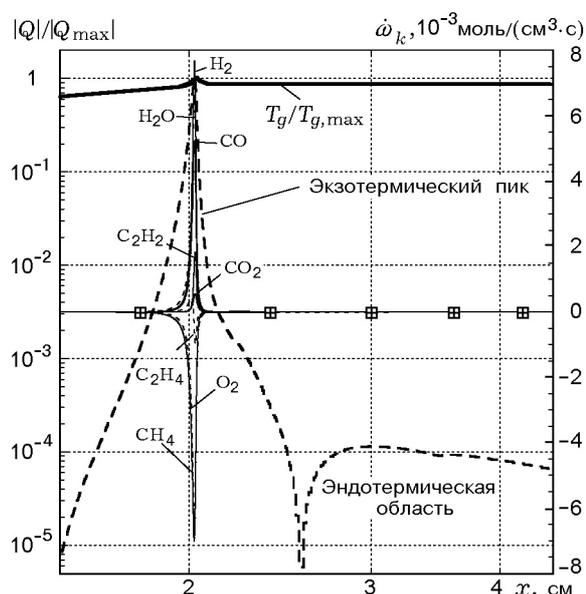


Рис. 3. Структура выделения, а также поглощения тепла в волне ФГГ ультрабогатых составов ($\Phi = 2,58$):

штриховая линия — $|Q|/|Q_{max}|$, тонкие линии — скорости образования компонентов, дающих наибольший вклад в тепловыделение

ми данными и для других стабильных компонентов. В таблице приведен также состав продуктов, соответствующий химическому равновесию при $T_g = T_{s,max} = 1695 \text{ К}$. Отсюда приходим к выводу, что процессы во фронте волны ФГГ ультрабогатых составов существенно неравновесны и, следовательно, определяются кинетикой протекающих реакций (подробнее см. ниже). Отметим, что значительная неравновесность состава продуктов в зоне реакции является известной отличительной чертой горения богатых смесей [14].

На рис. 2 представлены профили концентраций основных компонентов во фронте волны ФГГ ($\Phi = 2,58$).

Структура тепловыделения в волне ФГГ ультрабогатых составов

На рис. 3 приведены результаты расчета тепловыделения по соотношению $Q = -\varepsilon \sum_{k=1}^K \dot{w}_k h_k W_k$. В зависимости от этой величины волна ФГГ ультрабогатого состава качественно разбивается на три области: предварительного подогрева (пренебрежимо малое тепловыделение), экзотермическую (интенсив-

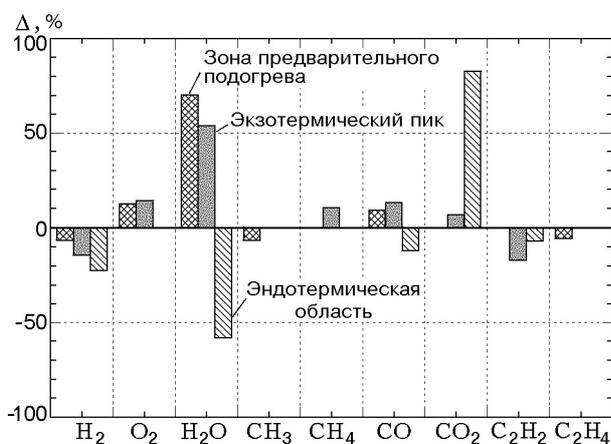


Рис. 4. Диаграмма вкладов образования компонентов в выделение и поглощение тепла:

вклады не менее 5 %

ное выделение тепла) и эндотермическую. Экзотермическая зона характеризуется узким пиком тепловыделения ($Q_{\max} = 5,7 \cdot 10^2$ МВт/м³), в то время как эндотермическая область гораздо более протяженная, имеет максимум поглощения тепла примерно на четыре порядка (по абсолютной величине) меньше, чем экзотермический пик, и находится на расстоянии ≈ 1 см от последнего (см. рис. 3). Наличие эндотермической зоны — характерная особенность горения богатых смесей [14].

На рис. 4 представлены вклады в выделение и поглощение тепла генерации отдельных компонентов в разных областях волны. Так, в зоне предварительного подогрева основной вклад (≈ 70 %) в тепловыделение связан с образованием H_2O в реакции $OH + CH_4 = CH_3 + H_2O$. В отличие от ультрабедных смесей [15] экзотермическая область волны ФГГ ультрабогатых составов состоит только из одного пика. Тепловыделение в нем связано с образованием H_2O (≈ 54 %) и поглощением H_2 (≈ 15 %) преимущественно в реакциях окисления метана $OH + CH_4 = CH_3 + H_2O$ и окисления водорода $OH + H_2 = H + H_2O$. При этом ≈ 40 % выделяющегося тепла поглощается при образовании водорода и ацетилена (см. рис. 4). Контраст с условиями ультрабедных смесей [15] состоит также и в том, что реакция $OH + CO = H + CO_2$ не вносит существенного вклада в результирующее тепловыделение.

В эндотермической зоне поглощение тепла протекает главным образом при расходовании H_2O (≈ 60 %) и образовании H_2 (≈ 20 %) в

реакциях $H + H_2O = OH + H_2$ и $H + CH_4 = CH_3 + H_2$, а также в результате окисления CO (≈ 15 %) в реакции $OH + CO = H + CO_2$.

Из приведенного выше анализа следует, что тепловыделение в волне ФГГ ультрабогатых составов определяется процессами с участием радикалов OH . Поэтому важно подробнее изучить динамику образования радикалов в зависимости от положения элемента газовой фазы в волне. С помощью скелетных схем и анализа чувствительности было выявлено несколько характерных областей в зоне предварительного подогрева, которые вместе с экзотермической и эндотермической зонами подробно рассмотрены ниже.

Область «низких» температур в зоне предварительного подогрева волны

Первые радикалы образуются при достаточно низких температурах ($T_g \leq 900$ К) в реакциях углеводородов с молекулярным кислородом. Поглощение метана начинается с довольно медленной реакции $O_2 + CH_4 = HO_2 + CH_3$ (96 % вклада в распад CH_4). Далее метильный радикал окисляется по каналу $CH_3 + O_2 = OH + CH_2O$ (95 %), формальдегид — в реакции $O_2 + CH_2O = HO_2 + HCO$ (100 %), HCO — в реакции $HCO + O_2 = HO_2 + CO$ (99 %), оксид углерода — в реакциях $O_2 + CO = O + CO_2$ (90 %) и $HO_2 + CO = OH + CO_2$ (10 %). Эти реакции протекают с поглощением энергии, передаваемой из каркаса в газ в результате межфазного теплообмена. Анализ вкладов отдельных компонентов показал, что доминирование эндотермических процессов связано с образованием CH_3 (≈ 70 % вклада в поглощение тепла), HO_2 (≈ 15 %) и поглощения CH_4 (≈ 20 %). Эти процессы соответствуют протеканию реакции окисления метана $O_2 + CH_4 = HO_2 + CH_3$. Наблюдается также и слабое тепловыделение (примерно на порядок меньше) в реакции $OH + CH_4 = CH_3 + H_2O$.

Радикалы H образуются преимущественно термическим разложением CH_3O в реакции $CH_3O(+M) = H + CH_2O(+M)$ (97 %). Радикалы OH образуются в реакции окисления метильного радикала $CH_3 + O_2 = OH + CH_2O$ (95 %). Атомарный кислород генерируется (≈ 95 %) в реакции $CH_3 + O_2 = O + CH_3O$, которая служит также основным (≈ 95 %) источником CH_3O . Радикалы HO_2 интенсивно образуются в реакции $O_2 + CH_4 = HO_2 + CH_3$ (100 %), так что их

генерация примерно в 100 раз превышает поглощение в реакции $\text{HO}_2 + \text{CH}_4 = \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ (99 %), и в результате концентрация HO_2 на $4 \div 5$ порядков превышает концентрации радикалов OH , O и H . Последние же эффективно поглощаются (суммарная генерация всего на $0,1 \div 1$ % больше их расходования). Так, в реакции $\text{OH} + \text{CH}_4 = \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3$ реагируют практически все радикалы OH , внося при этом лишь небольшой (≈ 3 %) вклад в распад метана. Атомарный кислород также в основном полностью уходит на разложение CH_4 по каналу $\text{O} + \text{CH}_4 = \text{OH} + \text{CH}_3$. Реакции с радикалами H протекают таким образом, что разветвление цепей в реакции $\text{H} + \text{O}_2 = \text{O} + \text{OH}$ (9 %) фактически подавлено конкурирующей реакцией с метаном: $\text{H} + \text{CH}_4 = \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3$ (54 %), константа скорости которой во всем диапазоне температур примерно на порядок больше, чем у указанной реакции разветвления цепей. Реакция радикалов H с CH_4 доминирует даже над тримолекулярными процессами $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{HO}_2 + \text{M}$ (вклад ≈ 36 % в поглощение H), которые являются основным механизмом обрыва цепей при «низких» температурах в случае бедных составов [16].

Таким образом, в низкотемпературных условиях доминирующим механизмом разветвления цепей является реакция $\text{CH}_3 + \text{O}_2 = \text{O} + \text{CH}_3\text{O}$ (с учетом быстрой термической декомпозиции CH_3O). Этим фактом, например, объясняется и сильная положительная чувствительность концентрации радикалов H по отношению к константе скорости данной реакции. На рис. 5 представлены результаты такого анализа чувствительности концентрации атомарного водорода в основных характерных областях волны, который отражает соответствующие изменения в механизме образования радикалов H . Коэффициенты чувствительности определялись соотношением $\beta_{i,j} = (\partial Z_i / \partial A_j) / (\max_j \partial Z_i / \partial A_j)$, где Z_i — концентрации компонентов, A_j — предэкспоненциальные множители элементарных реакций. Анализ чувствительности является важным инструментом определения лимитирующих стадий кинетического механизма по принципу отбора реакций: «наиболее медленных среди последовательных и наиболее быстрых среди параллельных» [16]. Сильную положительную чувствительность имеют также реакция 118 поглощения метана и реакция 57 термического разложения CH_3O (см.

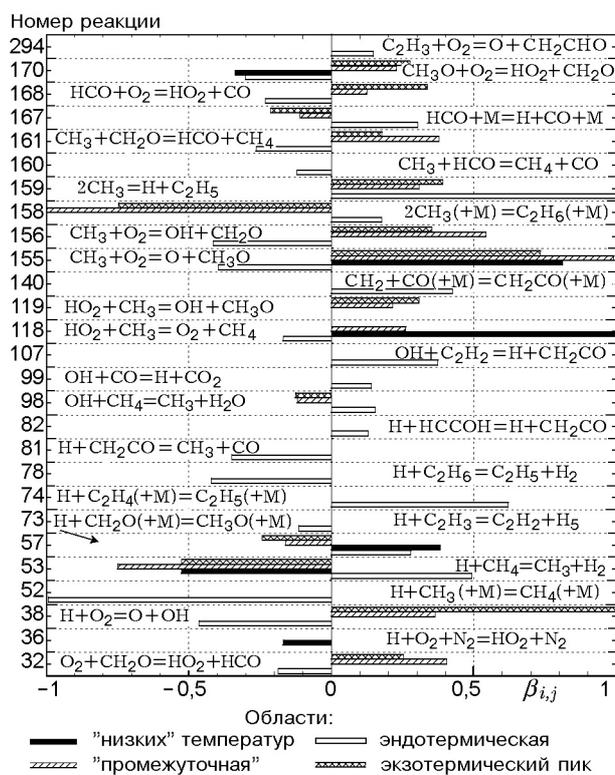


Рис. 5. Коэффициенты чувствительности концентрации H по отношению к константам скоростей реакций:

коэффициенты не менее 0,1

рис. 5). Здесь и далее нумерация реакций совпадает с выходными данными интерпретатора CHEMKIN-II. Значительная отрицательная чувствительность характерна для доминирующих каналов обрыва цепей — реакций 53 и 36.

«Промежуточная» область в зоне предварительного подогрева

С увеличением температуры элемента газовой фазы преобладающий механизм разветвления цепей меняется. Изменения носят поэтапный характер и соответствуют «переключению» с одного канала на другой в зависимости от текущей температуры газа и концентрации радикалов. На рис. 6 показана эволюция основных каналов образования радикалов OH по мере увеличения локальной температуры газа в волне (вплоть до $T_g = T_{g,\text{max}}$). Поскольку диапазону $T_g \cong 900 \div 1750$ К соответствует изменение механизма образования радикалов OH с «низкотемпературного» канала $\text{CH}_3 + \text{O}_2 = \text{O} + \text{CH}_3\text{O}$ ($T_g \leq 900$ К) до преимущественно «высокотемпературного»

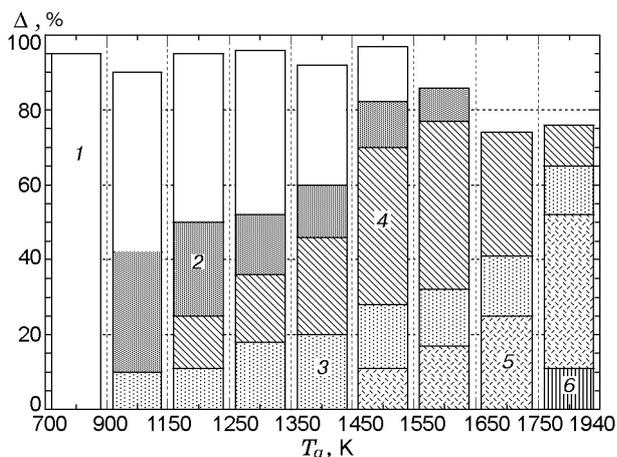


Рис. 6. Изменение основных каналов образования радикалов OH в зависимости от температуры смеси в волне ФГГ ($\Phi = 2,58$):

вклады не менее 10 %; 1 — $\text{CH}_3 + \text{O}_2 = \text{OH} + \text{CH}_2\text{O}$, 2 — $\text{H}_2\text{O}_2(+\text{M}) = 2\text{OH}(+\text{M})$, 3 — $\text{O} + \text{CH}_4 = \text{OH} + \text{CH}_3$, 4 — $\text{HO}_2 + \text{CH}_3 = \text{OH} + \text{CH}_3\text{O}$, 5 — $\text{H} + \text{O}_2 = \text{O} + \text{OH}$, 6 — $\text{O} + \text{H}_2 = \text{H} + \text{OH}$

$\text{H} + \text{O}_2 = \text{OH} + \text{O}$ ($T_g \geq 1750$ K), данный интервал температур можно назвать «промежуточным». Отметим, что конец рассматриваемой области примерно соответствует завершению зоны предварительного подогрева.

Сразу за «низкотемпературной» областью ($T_g \cong 900 \div 1350$ K, рис. 6) заметный вклад ($d \approx 30$ %) в образование радикалов OH начинает вносить канал термического разложения $\text{H}_2\text{O}_2(+\text{M}) = 2\text{OH}(+\text{M})$ (≈ 100 % поглощения H_2O_2). Перекись водорода образуется (≈ 100 %) в реакции $\text{HO}_2 + \text{CH}_4 = \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$. Повышенный вклад реакции $\text{H}_2\text{O}_2(+\text{M}) = 2\text{OH}(+\text{M})$ в образование OH в ультрабогатых составах (по сравнению с ультрабедными [15]) обусловлен относительно большей генерацией CH_3 и HO_2 в условиях избытка CH_4 .

Ближе к концу «промежуточной» зоны доминирующим каналом образования радикалов OH становится реакция $\text{HO}_2 + \text{CH}_3 = \text{OH} + \text{CH}_3\text{O}$, которая из-за очень быстрого термического распада CH_3O является и основным механизмом разветвления цепей. При этом существенные вклады в образование OH вносят и реакции с участием O, H и CH_3 (см. рис. 6).

Динамика образования радикалов представлена на рис. 7, где показаны наиболее существенные каналы образования и поглощения основных радикалов O, H, OH и HO_2 в «промежуточной» области зоны предварительного

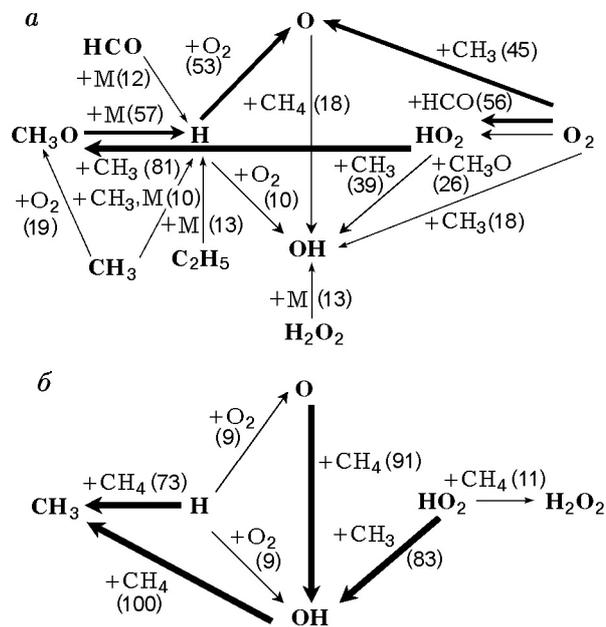


Рис. 7. Скелетная схема каналов образования (а) и поглощения (б) основных радикалов в зоне предварительного подогрева волны ФГГ ($\Phi = 2,58$):

вклады не менее 10 %; \rightarrow менее 40 %, \Rightarrow 40 ÷ 70 %; \Rightarrow более 70 %

подогрева волны. На рис. 7 использован вариант скелетной схемы, предложенный в [17]. Эта схема показывает вклады каналов образования/поглощения (в процентах от суммарной скорости) соответствующих компонентов по интегрально-осредненным данным в рассматриваемой области. Например, обозначение +OH соответствует элементарной обратимой реакции с участием радикалов OH, а числа в скобках показывают относительный вклад соответствующего канала. Так, радикалы H образуются в реакциях термического разложения CH_3O (вклад 57 %), C_2H_5 (13 %), HCO (12 %) и рекомбинацией CH_3 по каналу $2\text{CH}_3 = \text{H} + \text{C}_2\text{H}_5(+\text{M})$ (10 %). Атомарный кислород образуется в реакциях $\text{H} + \text{O}_2 = \text{O} + \text{OH}$ (53 %) и $\text{CH}_3 + \text{O}_2 = \text{O} + \text{CH}_3\text{O}$ (45 %). Радикалы O расходуется в основном (≈ 90 %) на окисление метана по каналу $\text{O} + \text{CH}_4 = \text{CH}_3 + \text{OH}$. Радикалы HO_2 образуются в реакциях окисления HCO и CH_3O молекулярным кислородом: $\text{HCO} + \text{O}_2 = \text{HO}_2 + \text{CO}$ (56 %) и $\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2 = \text{HO}_2 + \text{CH}_2\text{O}$ (26 %). Высокая концентрация HO_2 (примерно на 2 ÷ 3 порядка больше, чем O, H или OH) обуславливает канал поглощения CH_3 , $\text{HO}_2 + \text{CH}_3 = \text{OH} + \text{CH}_3\text{O}$, в котором и потребляется основная часть HO_2 (≈ 80 %).

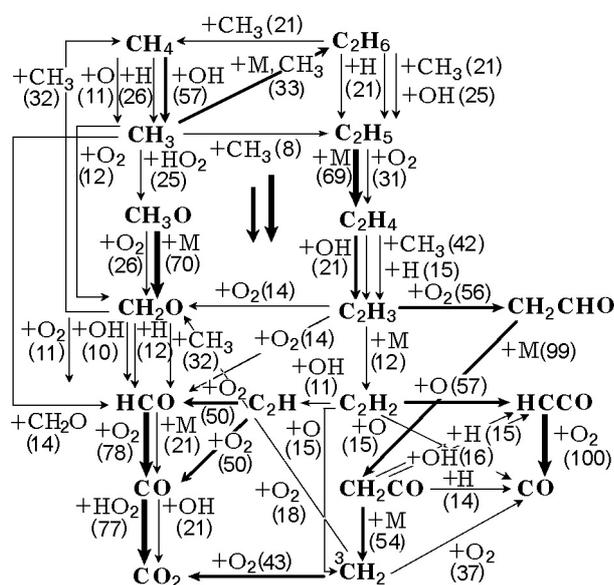


Рис. 8. Скелетная схема каналов окисления метана в зоне предварительного подогрева волны ФГГ ($\Phi = 2,58$):

вклады не менее 10 %; \rightarrow менее 40 %, \rightarrow 40 ÷ 70 %; \rightarrow более 70 %

Из рис. 6 видно, что в этом случае лишь небольшая часть ($\approx 20\%$) радикалов Н идет на разветвление цепей в реакции $\text{H} + \text{O}_2 = \text{O} + \text{OH}$, при этом в поглощении атомарного водорода доминирует конкурирующий процесс $\text{H} + \text{CH}_4 = \text{CH}_3 + \text{H}_2$ (вклад $\approx 70\%$), приводящий к обрыву цепей. Это обуславливает значительно более низкие концентрации радикалов О, ОН и Н по сравнению с бедными составами. Последнее же приводит к существенному увеличению протяженности зоны предварительного подогрева в волне ФГГ ультрабогатых составов, максимальной температуры каркаса и скорости распространения фронта волны по отношению к ультрабедным составам [13].

Скелетная схема окисления метана в зоне предварительного подогрева волны представлена на рис. 8. Поглощение CH_4 инициируется реакциями с участием радикалов ОН, О и Н. Распад CH_3O , C_2H_5 и CH_2CHO происходит в основном в результате термического разложения (при этом конкурирующие реакции с O_2 тоже вносят заметный вклад). Окисление же HCO , C_2H_3 , C_2H , HCCO и триплетного метила $^3\text{CH}_2$ осуществляется главным образом молекулярным кислородом. Значительный вклад ($\approx 40\%$) в поглощение CH_3 дают реакции ре-

комбинации $2\text{CH}_3(+\text{M}) = \text{C}_2\text{H}_6(+\text{M})$ и $2\text{CH}_3 = \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}$, что характерно для богатых составов [16]. Особенностью «промежуточной» области является повышенный вклад реакций рекомбинации $\text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{O} = \text{HCO} + \text{CH}_4$ (14 % поглощения CH_3), $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{CH}_3 = \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_5$ ($\approx 40\%$ поглощения C_2H_6) и $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3 = \text{C}_2\text{H}_3 + \text{CH}_4$ ($\approx 40\%$ поглощения C_2H_4). Ввиду относительного избытка HO_2 характерен для данной области и высокий вклад ($\approx 80\%$) реакции с участием радикалов HO_2 в окисление CO .

Результаты анализа чувствительности (для точки $T_g = T_s$, рис. 5) соответствуют рассмотренным выше особенностям образования радикалов и окисления метана в данной зоне волны. Так, значительная положительная чувствительность от реакций 155, 119 и 38 обусловлена тем, что эти реакции — важные каналы разветвления цепей. Кроме того, в реакциях 155 и 119 образуется практически весь CH_3O , термическое разложение которого является основным источником радикалов Н (см. рис. 7, а). Существенная положительная чувствительность от реакций 32, 118, 161, 168 и 170 объясняется их значительным влиянием на образование HO_2 или HCO (последний является предшественником HO_2). Положительная чувствительность от реакции 159 обусловлена тем, что она образует радикалы Н как непосредственно, так и через последующее разложение C_2H_5 . Сильная отрицательная чувствительность характерна для реакций 158 и 53. Это результат того, что канал $2\text{CH}_3(+\text{M}) = \text{C}_2\text{H}_6(+\text{M})$ вследствие значительной рекомбинации CH_3 существенно конкурирует с реакцией 119 за метильные радикалы, а реакция 53 доминирует в поглощении радикалов Н в условиях избытка CH_4 .

Область «высоких» температур

Экзотермический пик. Конец зоны предварительного подогрева ($T_g \cong T_s$) характеризуется началом взрывообразного саморазогрева смеси. В результате температурная эволюция газовой фазы входит в зону экзотермического пика (см. рис. 2, 3). Для осуществления столь интенсивного режима тепловыделения необходима лавинообразная генерация радикалов ОН, что обеспечивается «высокотемпературной» реакцией разветвления цепей $\text{H} + \text{O}_2 = \text{O} + \text{OH}$.

На рис. 9 представлена скелетная схема образования и поглощения радикалов в области экзотермического пика волны. Из рис. 9 видно,

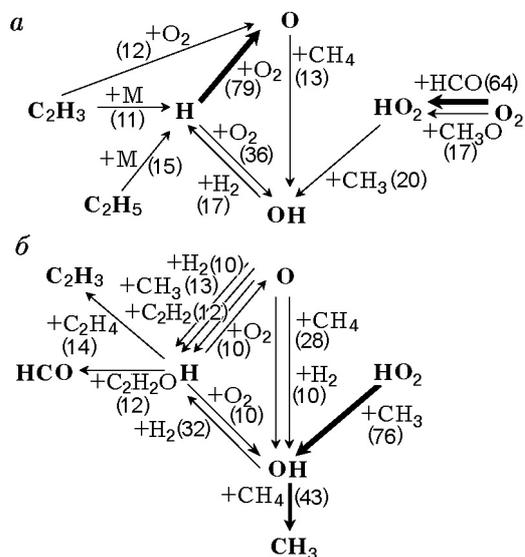


Рис. 9. Скелетная схема каналов образования (а) и поглощения (б) основных радикалов в области экзотермического пика волны ФГГ ($\Phi = 2,58$):

вклады не менее 10 %; \rightarrow менее 40 %, \rightarrow 40 ÷ 70 %; \rightarrow более 70 %

что реакция $H + O_2 = O + OH$ дает уже основной вклад ($\approx 50\%$) в образование радикалов OH . Заметные вклады по-прежнему вносят и реакции разветвления $HO_2 + CH_3 = OH + CH_3O$ (20 %), $O + H_2 = H + OH$ (9 %) и канал $O + CH_4 = OH + CH_3$ (13 %). Потребляются же радикалы OH в основном при окислении CH_4 ($\approx 50\%$) и H_2 ($\approx 30\%$). Основная часть радикалов H ($\approx 50\%$) образуется путем термического разложения C_2H_5 (15 %), C_2H_3 (11 %), HCO (13 %), CH_3O (8 %) без явного участия атомов или молекул кислорода, а также в реакции окисления H_2 (17 %). Из-за избытка CH_4 и дефицита O_2 большая часть радикалов H ($\approx 70\%$) расходуется на окисление углеводородов, а не на реакцию разветвления цепей $H + O_2 = O + OH$ (в отличие, например, от ультрабедных смесей [15]). На долю последней в этом случае приходится лишь $\approx 20\%$ атомарного водорода. В реакции $H + O_2 = O + OH$ образуется большая часть атомарного кислорода (79 %), заметный вклад ($\approx 12\%$) вносит и канал $C_2H_3 + O_2 = O + CH_2CHO$. Интенсивное поглощение радикалов O осуществляется в реакциях окисления CH_4 ($\approx 30\%$), а также в реакциях с CH_3 , C_2H_2 и H_2 (примерно в равных долях — по $\approx 20\%$). Концентрация HO_2 в этой области значительно падает (примерно

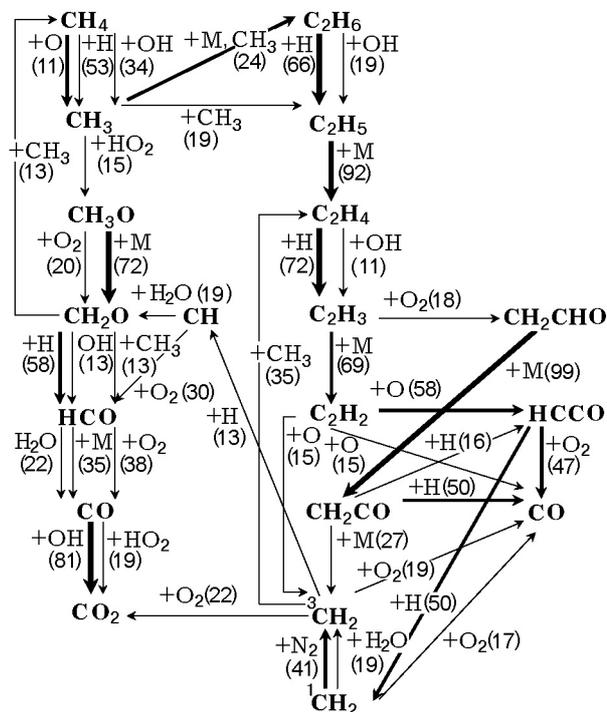


Рис. 10. Скелетная схема каналов окисления метана в экзотермическом пике волны ФГГ ($\Phi = 2,58$): вклады не менее 10 %; \rightarrow менее 40 %, \rightarrow 40 ÷ 70 %; \rightarrow более 70 %

на два порядка, рис. 2) в результате окисления CH_3 ($\approx 80\%$ поглощения HO_2) по каналу $HO_2 + CH_3 = OH + CH_3O$.

Итак, для ультрабедных составов в экзотермической области характерно доминирование атомарного водорода в составе основных радикалов (с концентрацией на 1 ÷ 2 порядка больше, чем для радикалов OH и O , рис. 2), что является следствием интенсивного поглощения радикалов H в реакции с метаном и недостатка O_2 , необходимого для образования радикалов O и OH в реакции $H + O_2 = O + OH$.

На рис. 10 представлена схема окисления метана в области экзотермического пика. Преобладание радикалов H приводит к характерному доминированию каналов с участием атомарного водорода в реакциях окисления углеводородов CH_4 , CH_2O , C_2H_6 и C_2H_4 . Для поглощения метана характерно снижение вклада каналов с участием компонентов O и O_2 и увеличение роли реакций термического разложения CH_3O , HCO , C_2H_5 и C_2H_3 (как результат быстрого поглощения кислорода и сильного повышения температуры в данной зоне волны). Наблюдается также заметное перерас-

пределение каналов рекомбинации CH_3 в C_2H_6 ($\approx 24\%$) в пользу реакции $2\text{CH}_3 = \text{H} + \text{C}_2\text{H}_5$ ($\approx 19\%$), так как константа скорости тримолекулярного канала существенно уменьшается с ростом температуры. Снижение вклада реакций поглощения CH_3 с участием радикалов O_2 и HO_2 компенсируется увеличением доли, приходящейся на небольшие ($< 5\%$) вклады от значительного количества реакций с участием радикалов O , OH , CH_2 , HCO . Последние имеют достаточно высокие константы скоростей (того же порядка, что и реакция $\text{HO}_2 + \text{CH}_3 = \text{OH} + \text{CH}_3\text{O}$), а относительно малые вклады в поглощение метильного радикала обусловлены низкими концентрациями участвующих в этих реакциях радикалов.

Высокие концентрации радикалов H и OH открывают каналы образования электронно-возбужденного (синглетного) метилена $^1\text{CH}_2$: $\text{HCCO} + \text{H} = ^1\text{CH}_2 + \text{CO}$ (36 %) и $\text{CH}_3 + \text{OH} = ^1\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (57 %). При этом основная часть $^1\text{CH}_2$ быстро релаксирует в основное (триплетное) состояние $^3\text{CH}_2$ в реакциях с участием N_2 и H_2O ($\approx 60\%$), а также окисляется кислородом до CO (17 %). $^3\text{CH}_2$ окисляется молекулярным кислородом до CO_2 , рекомбинирует с CH_3 и образует CH (вклад $\approx 90\%$) в реакции $^3\text{CH}_2 + \text{H} = \text{CH} + \text{H}_2$. Эта часть кинетического механизма важна в связи с определяющей ролью радикалов CH в образовании оксидов азота в случае ультрабогатых составов [13].

Результаты анализа чувствительности (см. рис. 5) показывают, что в зоне экзотермического пика лимитирующими являются практически те же реакции, что и в «промежуточной» области.

С целью анализа процесса получения синтез-газа [2–4] рассмотрим детально процесс образования продуктов парциального окисления метана, протекающий в соответствии с глобальной реакцией $\text{CH}_4 + 0,5\text{O}_2 = \text{CO} + 2\text{H}_2$ в области экзотермического пика волны. Молекулярный водород образуется в реакциях $\text{H} + \text{CH}_4 = \text{CH}_3 + \text{H}_2$ (48 %), $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4 = \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2$ (18 %) и $\text{H} + \text{CH}_2\text{O} = \text{HCO} + \text{H}_2$ (16 %), причем его суммарная генерация примерно в три раза превышает поглощение в реакциях $\text{OH} + \text{H}_2 = \text{H} + \text{H}_2\text{O}$ (75 %) и $\text{O} + \text{H}_2 = \text{H} + \text{OH}$ (21 %). CO образуется в реакциях $\text{HCO} + \text{O}_2 = \text{HO}_2 + \text{CO}$ (23 %), $\text{HCO} + \text{M} = \text{H} + \text{CO} + \text{M}$ (21 %) и $\text{HCO} + \text{H}_2\text{O} = \text{H} + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ (13 %),

а окисляется (со скоростью примерно на порядок медленнее скорости образования) в реакциях с участием радикалов OH ($\approx 80\%$) и HO_2 ($\approx 20\%$). При этом в сильноэкзотермических реакциях $\text{OH} + \text{CH}_4 = \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (45 %) и $\text{OH} + \text{H}_2 = \text{H} + \text{H}_2\text{O}$ (33 %) образуется значительное количество воды. Поглощается вода (всего $\approx 1\%$ от суммарной генерации) в реакциях $\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{OH}$ (42 %), $\text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$ (23 %), $\text{CH} + \text{H}_2\text{O} = \text{H} + \text{CH}_2\text{O}$ (15 %) и $^1\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H} + \text{CH}_2\text{OH}$ (11 %).

Из других возможных целевых продуктов конверсии метана в наибольшем количестве образуются ацетилен и этилен (см. рис. 2). C_2H_2 генерируется преимущественно ($\approx 85\%$) в реакции термического разложения $\text{C}_2\text{H}_3(+\text{M}) = \text{H} + \text{C}_2\text{H}_2(+\text{M})$, а поглощается в реакциях с участием радикалов O : $\text{O} + \text{C}_2\text{H}_2 = \text{H} + \text{HCCO}$ (58 %) и $\text{O} + \text{C}_2\text{H}_2 = \text{CO} + \text{CH}_2$ (30 %). Последние, ввиду низких концентраций атомарного кислорода, слабо (примерно в три раза меньше генерации) поглощают C_2H_2 , что обуславливает образование ацетилена в заметных количествах (см. рис. 2). Этилен образуется в реакции термического разложения $\text{C}_2\text{H}_5(+\text{M}) = \text{H} + \text{C}_2\text{H}_4(+\text{M})$ (79 %), а также в реакции $\text{CH}_2 + \text{CH}_3 = \text{H} + \text{C}_2\text{H}_4$ (13 %). При высоких концентрациях радикалов H происходит быстрое поглощение ($\approx 99\%$) C_2H_4 в реакциях $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4 = \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2$ (72 %) и $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_4 = \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (11 %), что приводит к незначительным выходным концентрациям этилена (см. рис. 2).

Механизм GRI-Mech 3.0 [10] позволяет упрощенно рассчитывать и генерацию пропана (см. рис. 2). Так, образование ($\approx 100\%$) C_3H_8 определяется глобальной реакцией $\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5(+\text{M}) = \text{C}_3\text{H}_8(+\text{M})$, а поглощение происходит в реакциях $\text{H} + \text{C}_3\text{H}_8 = \text{C}_3\text{H}_7 + \text{H}_2$ (69 %) и $\text{OH} + \text{C}_3\text{H}_8 = \text{C}_3\text{H}_7 + \text{H}_2\text{O}$ (12 %). Адекватность такого механизма генерации C_3H_8 трудно оценить, так как в работах [7, 9], данные которых анализируются, газохроматографических измерений концентрации пропана не проводилось.

Эндотермическая зона. Так как практически весь O_2 поглощается в экзотермическом пике, эндотермическая область волны характеризуется резким снижением концентраций радикалов OH и O (см. рис. 2, 3). При этом определяющее влияние на характер протекающих процессов оказывает и высокий уровень концентраций продуктов H_2 , CO и H_2O , образовавшихся в экзотермической зоне. Анализ кинети-

ки показывает, что основная часть радикалов OH образуется в реакциях $\text{H} + \text{H}_2\text{O} = \text{OH} + \text{H}_2$ ($\approx 90\%$) и $\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{OH} + \text{CH}_4$ ($\approx 6\%$). Характерно, что обе реакции идут в противоположном направлении по сравнению с зоной экзотермического пика. Поглощаются радикалы OH главным образом в реакциях окисления CO и ацетилена: $\text{CO} + \text{OH} = \text{CO}_2 + \text{H}$ ($\approx 80\%$), $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_2 = \text{H} + \text{CH}_2\text{CO}$ (11%) и $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_2 = \text{H} + \text{HCSSON}$ (5%). Относительно высокая концентрация атомарного водорода объясняется тем, что вместе с каналом $\text{CO} + \text{OH} = \text{CO}_2 + \text{H}$ (47%) значительная часть радикалов H образуется в реакциях разложения C_2H_5 (15%), C_2H_3 (12%) и рекомбинации $2\text{CH}_3 = \text{H} + \text{C}_2\text{H}_5$ (8%) без участия кислородсодержащих компонентов. Поглощаются же радикалы H в основном в реакции $\text{H} + \text{H}_2\text{O} = \text{OH} + \text{H}_2$ (50%) и при окислении углеводородов CH_4 (23%), C_2H_4 (12%) и C_2H_6 (6%). Низкая концентрация радикалов O обусловлена тем, что в условиях сильного дефицита O_2 основной канал ($\approx 100\%$) образования этих радикалов $\text{H} + \text{O}_2 = \text{OH} + \text{O}$ становится неэффективным. По аналогичной причине реакции с участием HO_2 также несут незначительный вклад в эндотермической области, так как образуются радикалы HO_2 преимущественно ($\approx 70\%$) в тримолекулярных реакциях $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{HO}_2 + \text{M}$. Результаты анализа чувствительности согласуются с рассмотренными выше особенностями эндотермической зоны (см. рис. 5).

На рис. 11 представлена скелетная схема поглощения метана в эндотермической области волны. Видно, что реакции с участием радикалов H и термического разложения являются определяющими (исключение составляют лишь каналы окисления C_2H_2 с участием радикалов OH). Отметим и доминирующий вклад C_2 -каналов окисления метана: на реакции с C_1 -углеводородами приходится лишь $\approx 1\%$ поглощения CH_3 (преимущественно в реакции $\text{OH} + \text{CH}_3 = \text{H} + \text{CH}_2\text{OH}$). В условиях недостатка O_2 окисление метилена сильно затруднено, поэтому активируется альтернативный канал поглощения $^3\text{CH}_2$ через термическое возбуждение в $^1\text{CH}_2$ (последнему благоприятствует также достаточно высокая температура, приблизительно равная $T_{s,\text{max}}$, в эндотермической зоне волны). Далее $^1\text{CH}_2$ окисляется в CH_3 . В целом, каналы окисления метана образуют «петлю» химических превращений, обусловленную медленной конверсией метана в

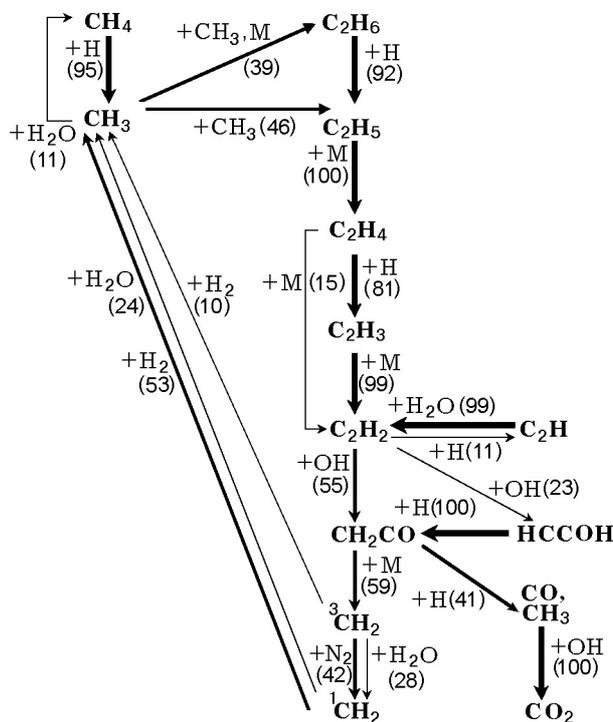


Рис. 11. Скелетная схема каналов окисления метана в эндотермической области волны ФГГ ультрабогатых составов:

вклады не менее 10%; \rightarrow менее 40%; \Rightarrow 40 ÷ 70%; \Rightarrow более 70%

условиях дефицита радикалов. Оценки показывают, что $\approx 40\%$ поглощения CH_3 «возвращается» обратно: $\approx 20\%$ посредством реакции $\text{CH}_2\text{CO} + \text{H} = \text{CH}_3 + \text{CO}$ и столько же через метиленовые каналы: $^1\text{CH}_2 + \text{H}_2 = \text{CH}_3 + \text{H}$ ($\approx 10\%$), $^1\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3 + \text{OH}$ ($\approx 10\%$), $^3\text{CH}_2 + \text{H}_2 = \text{H} + \text{CH}_3$ ($\approx 3\%$).

Реакция окисления оксида углерода ($\text{CO} + \text{OH} = \text{CO}_2 + \text{H}$) и основной канал образования радикалов OH ($\text{H} + \text{H}_2\text{O} = \text{OH} + \text{H}_2$) составляют глобальную реакцию водяного газа: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ [18]. Схема окисления CH_4 на рис. 11 соответствует глобальным реакциям паровой ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$) и уголекислотной ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$) конверсии метана [18]. Последняя в условиях эндотермической зоны незначительна, так как протекает со скоростью примерно на два порядка ниже, чем скорость реакции паровой конверсии метана. В этих реакциях конверсии уголекислого газа и метана система медленно приходит в состояние химического равновесия, характеризующее почти полной конверсией метана в H_2 и CO (см. таблицу). Ввиду малого резидентно-

го времени ($\approx 0,4$ с) газовой фазы в реакторе столь высокие показатели конверсии на практике не реализуются.

В эндотермической зоне H_2 образуется в основном в реакциях $H + H_2O = OH + H_2$ (52 %), $H + CH_4 = CH_3 + H_2$ (23 %), $H + C_2H_4 = C_2H_3 + H_2$ (12 %), $H + C_2H_6 = C_2H_5 + H_2$ (6 %). Слабое поглощение (примерно на два порядка меньше генерации) молекулярного водорода происходит в реакциях $^1CH_2 + H_2 = CH_3 + H$ (73 %) и $^3CH_2 + H_2 = CH_3 + H$ (14 %). CO генерируется каналами $CH_2CO(+M) = CH_2 + CO(+M)$ (43 %) и $H + CH_2CO = CH_3 + CO$ (30 %), а окисляется радикалами OH в реакции $CO + OH = CO_2 + H$ (≈ 100 %). Поскольку скорость образования H_2 в реакции $CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$ примерно на три порядка меньше, чем в реакции парциального окисления метана $CH_4 + 0,5O_2 = CO + 2H_2$ ($6 \cdot 10^{-6}$ и $8 \cdot 10^{-3}$ моль/(см³·с) соответственно), то основная часть водорода (≥ 90 %) в волне ФГГ ультрабогатых составов образуется в области экзотермического пика.

В заключение подчеркнем, что характерные особенности тепловыделения и динамики окисления метана в волне ФГГ ультрабогатых составов не позволяют «экстраполировать» химическую структуру таких волн к варианту стехиометрических [19] (или бедных) пламен. Последнее, например, было формально сделано в работе [20] для «умеренно» богатых ламинарных метановоздушных пламен ($\Phi \leq 1,4$), распространяющихся в свободном пространстве. Последовательная асимптотическая структура волн ФГГ ультрабогатых составов обязательно должна учитывать доминирование C_2 -реакций окисления метана и существенную неравновесность процессов конверсии, протекающих в эндотермической зоне волны.

ЛИТЕРАТУРА

1. Babkin V. S. Filtrational combustion of gases // Pure and Appl. Chem. 1993. V. 65. P. 335–344.
2. Kennedy L. A., Fridman A. A., Saveliev A. V. Superadiabatic combustion in porous media: wave propagation, instabilities, new type of chemical reactor // Intern. J. Fluid Mech. Res. 1995. V. 2. P. 1–27.
3. Drayton M. K., Saveliev A. V., Kennedy L. A., et al. Superadiabatic partial oxidation of methane in reciprocal and counterflow porous burners // The 27th Symp. (Intern.) on Combustion. Pittsburgh: The Combustion Inst., 1998. P. 1361–1367.
4. Гаврилюк В. В., Дмитренко Ю. М., Жданок С. А. и др. Исследование процесса конверсии метана в водород в режиме одиночной волны фильтрационного горения // Тепло массообмен ММФ-2000. IV Минский междунар. форум. Минск, 2000. Т. 4. С. 21–31.
5. Hsu P. F., Matthews R. D. The necessity of using detailed kinetics in models for premixed combustion within porous media // Combust. Flame. 1993. V. 93. P. 457–466.
6. Howell J. R., Hall M. J., Ellzey J. L. Combustion of hydrocarbon fuels within porous inert media // Prog. Ener. Combust. Sci. 1996. V. 22. P. 121–145.
7. Kennedy L. A., Binqe J. P., Drayton M. K., et al. Chemical structures of filtration combustion waves in a porous media // The 27th Symp. (Intern.) on Combustion: WIP Abstracts. Pittsburgh, 1998. P. 403.
8. Henneke M. R., Ellzey J. L. Modeling of filtration combustion waves in porous media // Combust. Flame. 1999. V. 117. P. 832–840.
9. Kennedy L. A., Binqe J. P., Saveliev A. V., et al. Chemical structures of methane-air filtration combustion waves for fuel-lean and fuel-rich conditions // The 28th Symp. (Intern.) on Combustion. Abstracts of contributed papers. Pittsburgh: The Combustion Inst., 2000. P. 208.
10. Smith G. P., Golden D. M., Frenklach M., et al. GRI-Mech 3.0. http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/
11. Kee R. J., Grcar J. F., Smooke M. D., and Miller J. A. A Fortran chemical kinetics package for the analysis of gas-phase chemical kinetics // Sandia Report SAND85-8240 UC-401, 1985.
12. Лаевский Ю. М., Бабкин В. С. Фильтрационное горение газов // Распространение тепловых волн в гетерогенных средах. Новосибирск: Наука, 1988. С. 118–120.
13. Футько С. И. Влияние кинетических свойств смеси на макрохарактеристики волн фильтрационного горения газов // Физика горения и взрыва. 2003. Т. 39, № 1. С. 15–27.
14. Розловский А. И. Основы техники взрывобезопасности при работе с горючими газами и парами. М.: Химия, 1980. С. 207.
15. Футько С. И. Кинетический анализ химической структуры волн фильтрационного горения газов ультрабедных составов // Физика горения и взрыва. 2003. Т. 39, № 3. С. 23–32.
16. Warnatz J. Resolution of gas phase and surface combustion chemistry into elementary reactions // 24th (Intern.) Symp. on Combustion. Pittsburgh, 1992. P. 553–579.
17. Futko S. I., Saveliev A. V., Kennedy L. A., Zhdanok S. A. Reaction path analysis of the structure of rich methane-air filtration combustion wave // 3rd Intern. School-Seminar: Modern Problems of Combustion and its Applications. Minsk, 1999. P. 31–35.

-
18. **Dicks A. L.** Hydrogen generation from natural gas for the fuel cell systems of tomorrow // J. Power Sources. 1996. V. 61. P. 113–124.
19. **Peters N., Williams F. A.** The asymptotic structure of stoichiometric methane-air flames // Combust. Flame. 1987. V. 68. P. 185–207.
20. **Seshadri K., Bai X. S., Pitsch H., Peters N.** Asymptotic analysis of the structure of moderately rich methane-air flames // Combust. Flame. 1998. V. 113. P. 589–602.

*Поступила в редакцию 22/III 2001 г.,
в окончательном варианте — 7/X 2002 г.*
