

УДК 536.461+536.462

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ ХИМИИ ГОРЕНИЯ БОГАТЫХ СМЕСЕЙ МЕТАНОЛА С ВОЗДУХОМ

В. М. Шварцберг, В. А. Бунев

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

Методом численного моделирования и анализа чувствительности изучались процессы цепного разветвления и тепловыделения, их влияние на скорость распространения предварительно перемешанных богатых и околостехиометрических пламен метанола с воздухом. Впервые в данных пламенах обнаружено явление сверхадиабатических температур, обусловленное кинетическим механизмом горения метанола. Сравнение результатов моделирования структуры пламен метанола и формальдегида показало, что образование в пламенах воды в сверхравновесных концентрациях обязательно приводит к сверхадиабатическим температурам, как полагали ранее. Впервые установлено, что уменьшение разбавления горючей смеси  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2/\text{N}_2$  азотом при постоянном коэффициенте избытка горючего способствует увеличению эффекта сверхадиабатических температур. Согласно результатам моделирования, в богатом околопредельном пламени метанола роль реакций цепного разветвления  $\text{H} + \text{O}_2 = \text{O} + \text{OH}$  и  $\text{O} + \text{H}_2 = \text{H} + \text{OH}$  пренебрежимо мала из-за их низкой скорости. В условиях сравнительно низких температур разветвление происходит преимущественно в реакциях с участием пероксидных соединений  $\text{HO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$ , концентрация которых на порядки выше концентрации основных носителей цепи  $\text{H}$ ,  $\text{O}$  и  $\text{OH}$ . Из анализа чувствительности следует, что на скорость пламени метанола положительно влияют преимущественно реакции образования носителей цепи и отрицательно — реакции, в которых носители цепи расходуются. Стадии, вносящие основной вклад в выделение тепла, но не участвующие в образовании и расходовании радикалов, имеют малые значения коэффициентов чувствительности.

Ключевые слова: предел распространения пламени, метанол, формальдегид, сверхадиабатическая температура, цепные разветвленные реакции.

DOI 10.15372/FGV20200101

### ВВЕДЕНИЕ

Метанол ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) является простейшим одноатомным спиртом, широко применяющимся в химической промышленности при синтезе формальдегида, уксусной кислоты, некоторых простых эфиров и в качестве растворителя. Интерес к исследованию горения метанола связан также с ростом популярности его применения в качестве альтернативного моторного топлива (или компонента топлива). Например, в Китае метанол составляет  $6 \div 8$  % потребляемого моторного топлива. С одной стороны, метанол можно получать из растительного сырья, т. е. из возобновляемого источника. С другой стороны, метанол привлекает внимание благодаря высокому октановому числу. Практически во всех условиях, представляю-

щих интерес с практической точки зрения, метильный радикал образуется в пламенах метанола в ничтожно малых концентрациях, благодаря чему образование углеродов  $\text{C}_2$  не происходит. Поэтому при горении метанола сажа не образуется, и с этой точки зрения метанол является экологически чистым топливом.

Изучение горения предварительно перемешанных смесей метанола, включая измерение и моделирование скорости распространения в широком диапазоне условий, в реакторах и ударных трубах ведется интенсивно и довольно давно [1–8]. Богатый предел распространения пламени по смеси метанола с воздухом, по литературным данным, при начальной температуре  $350 \div 363$  К составляет  $36 \div 36.5$  % ( $\phi > 4$ ) [9], а стехиометрическая смесь метанола с воздухом содержит 12.28 %  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Следовательно, в широкой концентрационной области богатых смесей нормальная скорость распростра-

нения пламени должна слабо меняться при низком ее значении, как это было экспериментально показано ранее для других пламен с наличием эффекта сверхадиабатических температур (САТ). Аналогичная зависимость нормальной скорости от концентрации наблюдается и для богатых смесей диметилового эфира, метана и пропана. Для этих веществ такая зависимость обусловлена эффектом САТ в пламени богатых смесей [10]. Можно предполагать, что и в пламени метанола в богатых его смесях с воздухом также будут наблюдаться сверхадиабатические температуры. Необходимость исследовать численными методами данное явление объясняется его сильнейшим влиянием на зависимость богатого предела от давления для пламен метана, этана и пропана.

Явление сверхадиабатических температур, о котором идет речь в данной работе, не имеет никакого отношения к системам с рекуперацией тепла. Суть его заключается в том, что в адиабатическом, предварительно перемешанном пламени достигается температура выше равновесного значения для данной горючей смеси и начальных условий. В этом смысле термин «сверхадиабатическая температура» весьма неудачен и способен ввести в заблуждение. Тем не менее он укоренился в научной литературе и широко используется.

По нашему мнению, механизм этого явления для гомогенных газовых систем обусловлен конкуренцией элементарных химических реакций. Существование сверхадиабатических температур в газовых пламенах было установлено при измерении температуры богатых пламен пропан/воздух с помощью тонких термопар [11]. Позднее в [12] при анализе результатов измерений [11] был сделан вывод, что в околопредельных богатых пламенах пропан/воздух равновесие не устанавливается. Рассчитанное по этим данным превышение максимальной температуры пламени над равновесным значением составило 250 К. В литературе известны и другие доказательства существования эффекта САТ. В работе [13] предложен другой механизм возникновения САТ в пламени, авторы связывают его с «недостатком» атомов водорода. А этот «недостаток» обусловлен диффузией атомов H из высокотемпературной зоны фронта пламени в низкотемпературную область. Однако надо отметить, что «недостаток» атомов H существует и в пламени бедных и богатых смесей водорода с воздухом, в

которых явление САТ не наблюдается. Кроме того, в условиях самовоспламенения диметилового эфира [14], при полном отсутствии диффузионных процессов, САТ имеют место. Поэтому механизм появления САТ, предложенный в [13], явно не обоснован. Природа возникновения сверхадиабатических температур в пламенах мало изучена, несмотря на явное их влияние на характеристики взрывобезопасности. Только благодаря появлению современных, достаточно обоснованных кинетических схем и методов численного моделирования можно исследовать этот вопрос.

В ходе исследования горения метанола был предложен ряд кинетических механизмов его окисления. В первую очередь следует упомянуть модель [1], применимость которой была проверена путем сопоставления результатов моделирования с экспериментальными данными по скоростям распространения пламен, по низкотемпературному окислению и задержкам воспламенения. Механизм горения CO, CH<sub>2</sub>O и CH<sub>3</sub>OH [15] опубликован на девять лет позднее модели [1], и его применимость была проверена сопоставлением с довольно старыми экспериментальными данными [2, 16–18]. Однако авторы [15] уточнили значение и температурную зависимость целого ряда констант ключевых реакций, что позволило им добиться лучшего согласия результатов эксперимента и моделирования.

Новейший механизм горения метанола был разработан в [19] для смесей с высоким содержанием диоксида углерода CO<sub>2</sub>, который использовался в качестве заменителя азота (oxy-fuel combustion). Методом нулевого потока тепла в горелку были измерены скорости ламинарных пламен CH<sub>3</sub>OH/O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> в сравнительно широком диапазоне коэффициентов избытка горючего ( $\phi = 0.8 \div 1.5$ ) и при различных начальных температурах (308 ÷ 358 К). Взяв за основу кинетическую модель [15], авторы [19] изменяли ее, опираясь на данные [20, 21], и в результате предложили три механизма, которые предсказывали завышенные скорости пламен. И только модификация констант скорости взаимодействия метанола с O<sub>2</sub> и некоторыми радикалами, а также эффективность воды как третьего тела в реакции HCO + M = H + CO + M позволили создать модель, хорошо предсказывающую скорость воздушных пламен и пламен CH<sub>3</sub>OH/O<sub>2</sub> с CO<sub>2</sub> в качестве разбавителя.

По данным нашего моделирования широ-

кая область распространения пламени объясняется для некоторых веществ эффектом САТ, который особенно выражен в богатых смесях. Поэтому изучение химии богатых пламен метанола представляет большой интерес для фундаментальной науки. Кроме того, изучение адиабатических богатых околопредельных пламен позволяет приблизиться к пониманию механизма процессов, происходящих на богатом концентрационном пределе.

Цель настоящей работы заключается в численном исследовании особенностей химии горения метанола в стехиометрических и богатых пламенах, включая процессы разветвления и тепловыделения и их влияние на скорость распространения, а также явление сверхадиабатических температур при различных степенях разбавления азотом богатых смесей.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ

Скорость распространения и структура пламен метанол/воздух рассчитывалась с использованием механизма [15], состоящего из 93 реакций с участием 21 соединения. Анализ чувствительности и расчет профилей результирующих скоростей реакций и образования отдельных компонентов пламени были выполнены с помощью программы KINALC [22], представляющей собой постпроцессор выходных файлов программы PREMIX из программного пакета CHEMKIN II. Поскольку для применения программы KINALC [22] механизм должен состоять только из необратимых реакций, исходный механизм [15] был предварительно трансформирован в схему из необратимых реакций по программе MECHEM [23]. Следует иметь в виду, что, несмотря на использование в расчетах необратимых реакций, в статье приведены результирующие скорости образования, т. е. учтены прямые и обратные реакции.

Применялось дифференцирование вверх по потоку при уточнении параметров GRAD и CURV до значений 0.1 и 0.2 соответственно (параметры программы PREMIX, управляющие числом точек и кривизной профилей решения). Эти значения GRAD и CURV обеспечивают достаточное уточнение координатной сетки, при которой рассчитанная скорость распространения пламени не зависит от числа точек решения. В процессе моделирования решалось уравнение сохранения энергии при учете термической и многокомпонентной диффузии.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Сверхадиабатическая температура и сверхравновесные концентрации продуктов сгорания

На рис. 1 приведены рассчитанные профили температуры богатого (35 %  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\phi = 3.86$ ) и околостехиометрического (13 %  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\phi = 1.07$ ) пламен в сравнении с термодинамически равновесными значениями температуры для каждой смеси. Скорости распространения составляют 5.27 и 65.68 см/с соответственно. Результаты моделирования структуры обоих пламен впервые показали, что в них наблюдаются сверхадиабатические температуры. Максимальное превышение температуры пламени над равновесным значением для смеси метанол/воздух (35 : 65) составляет 120 К, а для смеси с 13 % метанола — около 2 К. Важнейшим в этой связи является вопрос о корреляции САТ с отклонениями молярных долей основных экзотермических продуктов горения ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ) и водорода, образующегося в богатом пламени в больших концентрациях.

Ранее авторы [10] предположили, что дефицит кислорода при горении приводит к конкуренции за недостающий кислород между основными продуктами окисления. При этом на образование одного моля  $\text{H}_2\text{O}$  в расчете на один моль  $\text{O}_2$  выделяется больше тепла, чем при об-

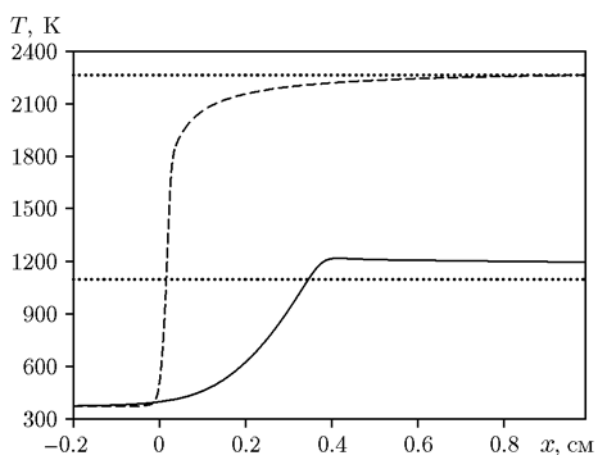


Рис. 1. Профили температуры в адиабатических пламенах  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{воздух}$  ( $T_0 = 373$  К, давление 0.1 МПа):

штриховая линия — пламя, содержащее 13 % метанола, сплошная — 35 % метанола; пунктирные прямые — равновесные значения температуры обоих пламен

разовании одного моля  $\text{CO}_2$  и двух молей  $\text{CO}$ . В результате образование воды в сверхравновесной концентрации приводит к возникновению сверхадиабатических температур.

На рис. 2 показаны профили температуры и молярных долей основных стабильных продуктов горения, нормированных на термодинамически равновесные концентрации этих же компонентов в богатых пламенах метанол/воздух (35 : 65) и формальдегид/воздух (60 : 40). Однако в богатых пламенах формальдегида, как показали результаты моделирования, САТ не наблюдается. Поскольку экспериментально процессы горения формальдегида изучены мало, достоверность механизма его горения была проверена на минимальном количестве экспериментальных данных. Моделирова-

ние пламени  $\text{CH}_2\text{O}/\text{воздух}$  (60 : 40) с применением более сложного и современного механизма ARAMCO 1.3 [24] показало, что структура пламени несколько отличается от предсказаний модели [15], но качественно повторяет полученные ранее результаты. Однако для окончательного прояснения данного вопроса необходима экспериментальная проверка результатов моделирования.

Для удобства сравнения в табл. 1 показаны отклонения концентраций  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  от равновесных значений  $\Delta C = C_f - C_{eq}$  в богатых пламенах метанола и формальдегида с воздухом. Здесь  $C_f$  — молярная доля продукта в точке пламени с максимальной температурой,  $C_{eq}$  — равновесная молярная доля продукта в пламени. Значения  $C_f$  в пламени метанола взяты в точке с максимальной температурой, а в пламени  $\text{CH}_2\text{O}$  — в точке с максимальной концентрацией воды, поскольку максимум температуры в этом пламени достигается на правой границе расчетной области. Как видно из табл. 1, концентрация воды в обоих пламенах превышает равновесное значение. Следовательно, по данным наших расчетов наличие сверхравновесных концентраций  $\text{H}_2\text{O}$  не коррелирует с возникновением сверхравновесной температуры. Полученный результат ставит под сомнение предположение [10] о том, что явление САТ объясняется сверхравновесной концентрацией воды. Однако нельзя игнорировать ранее сделанные расчеты, показывающие, что в пламенах метана, пропана и диметилового эфира САТ сопровождается образованием  $\text{H}_2\text{O}$  в сверхравновесных концентрациях [10].

Сравнение отклонений концентраций  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  от равновесных значений в пламенах метанола и формальдегида (см. табл. 1) показывает, что сверхравновесные концентрации воды образуются в основном за счет кислорода, «недополученного» углекислым газом. Наиболее существенные отличия отклоне-

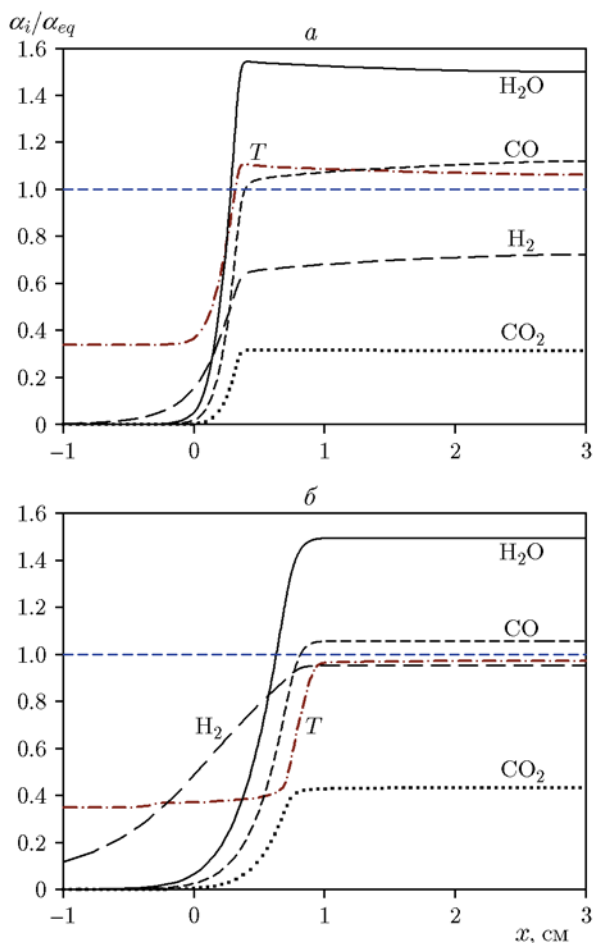


Рис. 2. Профили нормированных на равновесное значение концентраций основных стабильных продуктов горения смесей  $\text{CH}_3\text{OH}$  (35 %)/воздух (а) и  $\text{CH}_2\text{O}$  (60 %)/воздух (б) ( $T_0 = 373 \text{ K}$ , атмосферное давление)

Таблица 1

Отклонение концентраций основных продуктов горения в пламенах  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{воздух}$  и  $\text{CH}_2\text{O}/\text{воздух}$  от равновесных значений

Пламя	$\text{H}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{CO}$	$\text{CO}_2$
35 % $\text{CH}_3\text{OH}$	-0.119	0.063	-0.001	-0.040
60 % $\text{CH}_2\text{O}$	-0.017	0.022	0.021	-0.024

ний концентраций продуктов горения от равновесных значений в данных пламенах наблюдаются для  $H_2$  и  $CO$ . Связать эти отличия с отсутствием или наличием САТ на основании полученных результатов невозможно.

### Влияние степени разбавления исходной смеси на эффект САТ

При изучении химии и механизма горения азида водорода ( $HN_3$ ) как монотоплива авторы [25] обнаружили в этих пламенах явление сверхадиабатических температур, обусловленное образованием сверхравновесных концентраций молекулярного водорода. При этом по данным моделирования превышение температуры пламени над равновесным значением сильно зависит от степени разбавления азидом водорода инертным газом (азотом). Например, при горении смеси 25 %  $HN_3$  + 75 %  $N_2$  превышение максимальной температуры пламени над равновесной температурой составляло 25 К, в то время как при горении чистого азидом водорода разница равнялась 941 К. Результаты работы [25] стали для нас мотивом исследовать влияние степени разбавления предварительно перемешанных адиабатических пламен  $CH_3OH/O_2/N_2$  с  $\phi = 3.85$  на величину сверхадиабатического эффекта. В настоящей работе были изучены пламена со степенью разбавления  $D = 79, 70$  и  $60$  %. Степень разбавления представляет собой отношение молярных долей азота  $C_{N_2}$  и кислорода  $C_{O_2}$  в горючей смеси:  $D = C_{N_2}/(C_{O_2} + C_{N_2}) \cdot 100$  %. В табл. 2 приведен состав пламен с различными степенями разбавления.

На рис. 3 показано увеличение разности максимальной температуры пламени и равновесной температуры в зависимости от степени разбавления. Видно, что с уменьшением разбавления разность температур  $T_{max} - T_{eq}$  воз-

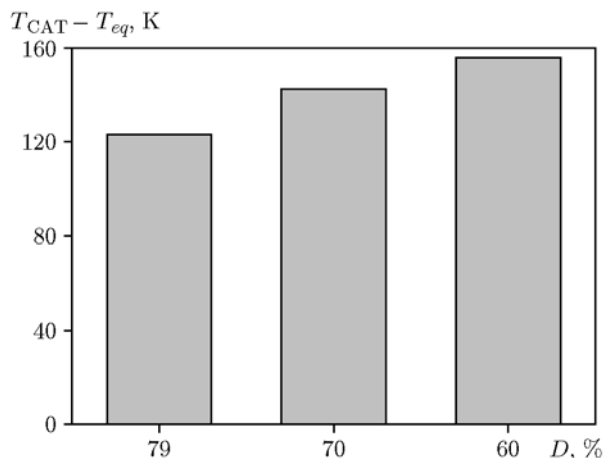


Рис. 3. Разность максимальной и равновесной температур пламени смеси  $CH_3OH/O_2/N_2$  в зависимости от степени разбавления

растает. Данный результат свидетельствует о том, что концентрация инертного разбавителя в горючей смеси влияет на величину сверхадиабатического эффекта не только в пламенах монотоплива (азид водорода), но в пламенах горючего и окислителя (кислорода). Этот результат предоставляет возможность управления САТ, что может быть использовано на практике.

В связи с полученным результатом необходимо понять, как влияет разбавление на соотношение концентраций основных экзотермических продуктов горения, которое, несомненно, связано с САТ. На рис. 4 показаны изменения молярных долей в точке пламени с максимальной температурой и равновесных молярных долей водорода, воды, монооксида и диоксида углерода в пламенах с различным разбавлением. Логично было бы предположить, что с уменьшением разбавления и ростом сверхадиабатического эффекта будет возрастать сверхравновесная концентрация воды, которая согласно представлениям [10] ответственна за явление САТ. Как видно на рис. 4, молярная доля воды действительно растет относительно своего равновесного значения. Одновременно с уменьшением степени разбавления растет  $\Delta C$  водорода и монооксида углерода, удаляясь от равновесия. Аналогичным образом ведет себя  $CO_2$ , но его  $\Delta C$  меняется совсем мало. Единственным продуктом горения, концентрация которого возрастает, удаляясь от равновесного значения с уменьшением разбавления, является вода. Таким образом, ясно, что при уменьше-

Таблица 2

Состав (молярные доли), коэффициент избытка горючего и скорость распространения пламен горючих смесей с различными степенями разбавления

D, %	Состав горючих смесей			$\phi$	$S_u$ , см/с
	$CH_3OH$	$O_2$	$N_2$		
79	0.35	0.1365	0.5135	3.85	5.49
70	0.4348	0.1696	0.3956	3.85	10.12
60	0.5063	0.1975	0.2962	3.85	14.23

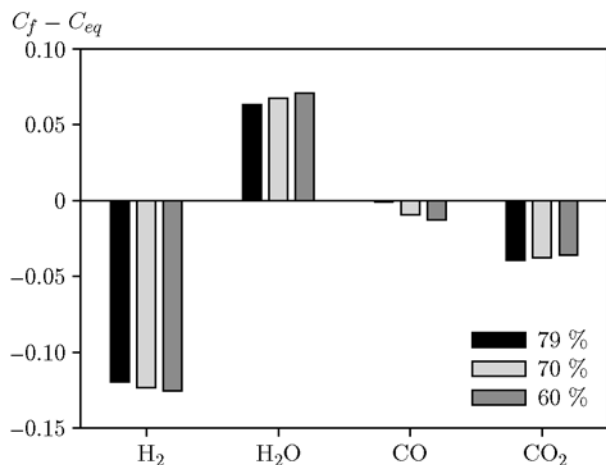


Рис. 4. Разности максимальных и равновесных молярных долей основных продуктов — водорода, воды, монооксида углерода и диоксида углерода в пламенах горючих смесей с различными степенями разбавления

нии разбавления горючей смеси часть водорода идет на повышение концентрации H<sub>2</sub>O.

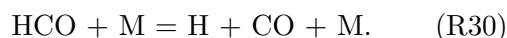
Интересно отметить, что по данным наших расчетов, выполненных методом меченых атомов в численном моделировании [26] для пламени 35 % CH<sub>3</sub>O\*H, более 98 % монооксида углерода в координате с максимальной температурой имеет форму CO\*, т. е. образуется только из молекул CH<sub>3</sub>O\*H (меченый атом O\* находится в молекуле CH<sub>3</sub>O\*H). Соответственно, кислород воздуха практически не участвует в образовании монооксида углерода.

#### Роль цепных процессов разветвления при горении метанола

Традиционно считается, что при горении смесей водорода и углеводородов с кислородом роль цепных разветвленных процессов является определяющей. Однако химия горения смесей с большим избытком горючего, в которых температура пламени невелика, но превышает термодинамически равновесное значение, изучена мало. В частности неясно, как в низкотемпературных пламенах происходит квадратичное разветвление, поскольку реакции разветвления имеют высокую энергию активации. Кроме высокого активационного барьера стадии квадратичного разветвления, низкая концентрация носителей цепи в таких пламенах также снижает скорость этих процессов (см. ниже).

На рис. 5 показаны коэффициенты чувствительности скорости распространения пламени CH<sub>3</sub>OH/воздух к константам скорости ключевых реакций. Приведены только реакции с коэффициентом чувствительности 0.05 и более по абсолютной величине.

В околостехиометрическом пламени смеси, содержащей 13 % CH<sub>3</sub>OH, реакция с максимальным положительным коэффициентом чувствительности — это реакция разветвления H + O<sub>2</sub> = O + OH. Вторая по положительному влиянию на скорость распространения пламени — это реакция термического разложения формильного радикала



Нетрудно заметить, что это эндотермические реакции, идущие с образованием носителей цепи. Несколько меньшее положительное влияние на скорость этого пламени оказывают экзотермические реакции CO + OH = CO<sub>2</sub> + H и CH<sub>3</sub>OH + OH = CH<sub>3</sub>O + H<sub>2</sub>O. Две основные реакции, отрицательно влияющие на скорость распространения околостехиометрического пламени, — это реакции гибели активных центров HO<sub>2</sub> + OH = H<sub>2</sub>O + O<sub>2</sub> и H + OH + M = H<sub>2</sub>O + M. Из результатов анализа чувствительности становится ясно, что в данном пламени определяющую роль играют реакции образования и гибели радикалов. Отдельные экзотермические реакции играют второстепенную роль. Это, по-видимому, объясняется следующим. При стехиометрическом соотношении горючего к окислителю и, следовательно, при высокой температуре пламени (2265 K) скорость пламени малочувствительна к скорости выделения тепла.

Принципиально другая ситуация наблюдается в богатом пламени, содержащем 35 % CH<sub>3</sub>OH. Максимальная сверхравновесная температура пламени составляет 1219 K, а максимальная молярная доля атомов водорода и гидроксильных очень низка:  $2.78 \cdot 10^{-5}$  и  $6.5 \cdot 10^{-6}$  соответственно. Поэтому неудивительно, что скорость распространения пламени наиболее чувствительна к реакции термического разложения пероксида водорода



Несмотря на эндотермичность и высокую энергию активации этой стадии, ее коэффициент чувствительности положителен. Вторая по значению реакция, положительно влияющая на

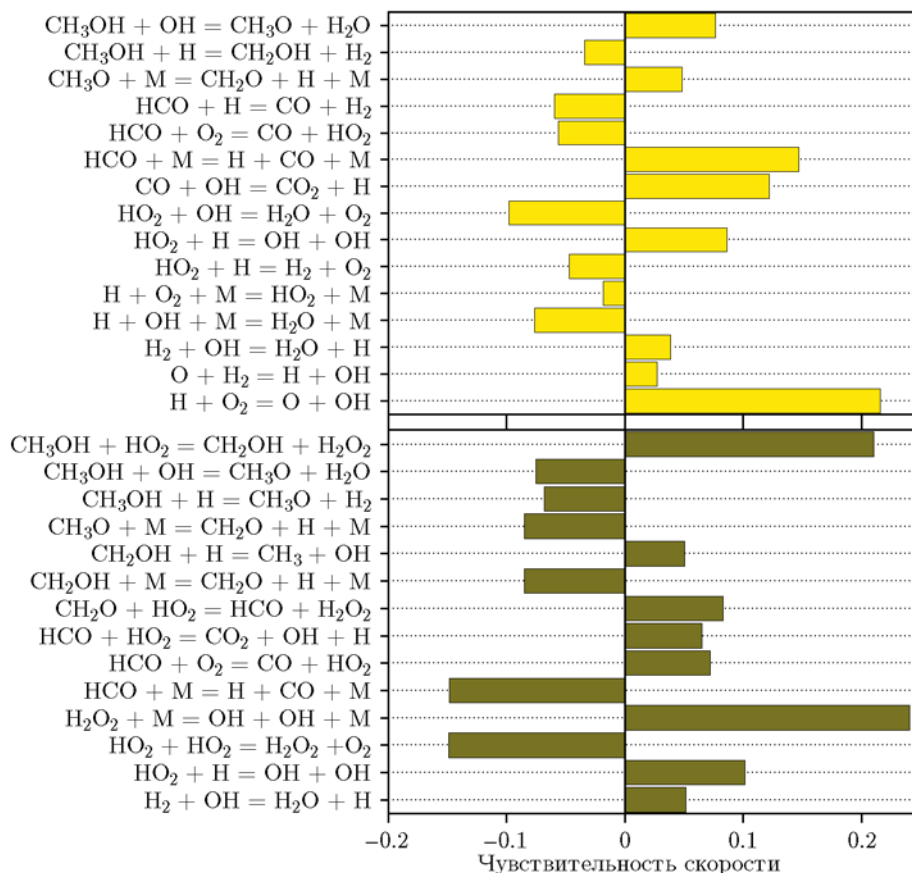


Рис. 5. Коэффициенты чувствительности скорости распространения пламен  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{воздух}$  13 : 87 (вверху) и 35 : 65 (внизу) к константам скорости ключевых реакций

скорость пламени, — это одна из стадий образования пероксида водорода  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HO}_2 = \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$ . Реакция  $\text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2 = \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}_2$ , протекающая с образованием  $\text{H}_2\text{O}_2$ , также положительно влияет на скорость распространения пламени. Следовательно, основными реакциями с положительными коэффициентами чувствительности являются реакции образования  $\text{H}_2\text{O}_2$  и радикалов  $\text{OH}$ , включая и стадию  $\text{HO}_2 + \text{H} = \text{OH} + \text{OH}$ .

Реакции с отрицательными коэффициентами чувствительности — это либо стадии расходования радикала  $\text{HO}_2$  ( $\text{HO}_2 + \text{HO}_2 = \text{H}_2 + 2\text{O}_2$ ), либо эндотермические реакции термического разложения ( $\text{HCO} + \text{M} = \text{CO} + \text{H} + \text{M}$ ,  $\text{CH}_2\text{OH} + \text{M} = \text{CH}_2\text{O} + \text{H} + \text{M}$ ,  $\text{CH}_3\text{O} + \text{M} = \text{CH}_2\text{O} + \text{H} + \text{M}$  и некоторые другие). Важно отметить, что в реакциях термического разложения образуются атомы  $\text{H}$ , но это не оказывает положительного влияния на скорость пламени. В пламени смеси, содержащей 13 %  $\text{CH}_3\text{OH}$ , эти реакции имеют положительные коэффици-

енты чувствительности именно благодаря образованию атомов  $\text{H}$ , а в богатом пламени эти же реакции отрицательно влияют на скорость пламени.

Таким образом, в богатом пламени важную роль играют пероксидные соединения  $\text{HO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Это иллюстрирует необычно высокая молярная доля этих соединений в богатом пламени:  $7.2 \cdot 10^{-4}$  ( $\text{HO}_2$ ) и  $3.37 \cdot 10^{-3}$  ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), что на порядки выше концентрации основных носителей цепи  $\text{H}$  и  $\text{OH}$  (ср.  $2.78 \cdot 10^{-5}$  и  $6.5 \cdot 10^{-6}$ ). Максимальные молярные доли атомов  $\text{H}$  и  $\text{O}$ , радикалов  $\text{OH}$ ,  $\text{HO}_2$  и пероксида водорода в обоих пламенах показаны в табл. 2.

Необходимо отметить, что в богатом пламени (35 %  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) роль стадий квадратичного разветвления  $\text{H} + \text{O}_2 = \text{O} + \text{OH}$  и  $\text{O} + \text{H}_2 = \text{H} + \text{OH}$ , которые являются ключевыми для оклостехиометрического пламени (13 %  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) и большинства оклостехиометрических пламен водорода и углеводородов, пренебрежимо мала. Таким образом, в пламе-

нах  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{воздух}$  с большим избытком горючего в условиях сравнительно низких температур разветвление преимущественно происходит с участием пероксидных соединений.

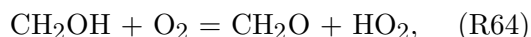
### Скорость тепловыделения в пламени метанол/воздух

Нами были исследованы особенности процессов разветвления в стехиометрическом и богатом пламени метанол/воздух и установлено их влияние на скорость пламени. Для более глубокого понимания механизма горения метанола, особенно его богатых смесей, необходимо определить основные пути выделения тепла в обоих пламенах и установить их влияние на скорость распространения пламени в стехиометрических и богатых смесях.

На рис. 6 показаны профили скорости тепловыделения в основных ключевых реакциях в околостехиометрическом и богатом пламени смеси метанол/воздух. Видно, что в пламени смеси с 13 %  $\text{CH}_3\text{OH}$  вклад в тепловыделение все четыре реакции вносят примерно в равных долях. В первую очередь это стадии рекомбинации радикала  $\text{HO}_2$  с активными радикалами  $\text{H}$  и  $\text{OH}$ :



Несколько меньшая скорость тепловыделения в реакциях



В богатом пламени ключевую роль в тепловыделении играет реакция (R64). По сравнению с ней вклад реакции



почти на 40 % меньше, а вклад стадии (R44) меньше более чем в два раза. Вклад в тепловыделение стадий (R15) и (R17) в богатом пламени пренебрежимо мал: реакция (R15), вносящая заметный вклад в околостехиометрическом пламени, имеет небольшую энергию активации 295 кал/моль, а энергия активации (R17) отрицательна (−497 кал/моль). Поэтому объяснить малую скорость тепловыделения в этих реакциях низкой температурой богатого

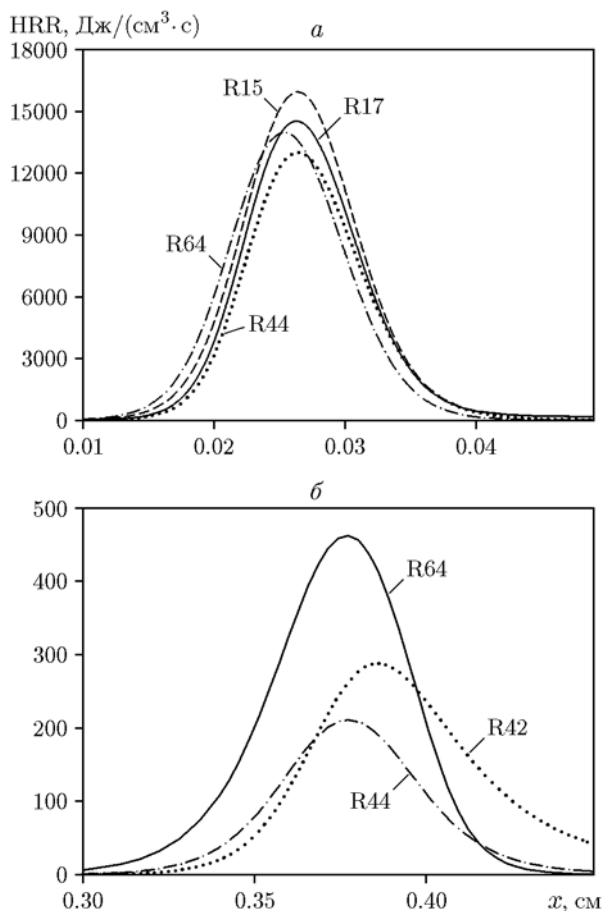


Рис. 6. Профили скоростей тепловыделения (HRR) в ключевых реакциях в околостехиометрическом (13 %  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) (а) и богатом (35 %  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) (б) пламени смеси метанол/воздух

пламени нельзя. Следовательно, это объясняется низкими концентрациями реагентов стадий (R15) и (R17) в богатом пламени. На рис. 7 приведены профили концентраций реагентов стадий, ответственных за выделение тепла, в богатом пламени метанол/воздух.

Из концентрационных профилей на рис. 7 становится понятно, что, несмотря на относительно высокую концентрацию  $\text{HO}_2$  в богатом пламени, произведения концентраций  $\text{HO}_2$  и  $\text{H}$  или  $\text{OH}$  гораздо меньше произведений концентраций формальдегида и атома водорода или гидроксила. Молярная доля кислорода  $\text{O}_2$  в зоне максимальной концентрации радикала  $\text{CH}_2\text{OH}$  в богатом пламени составляет примерно 0.04. Этим объясняется лидирующая роль стадии (R64) в выделении тепла в богатом пламени.



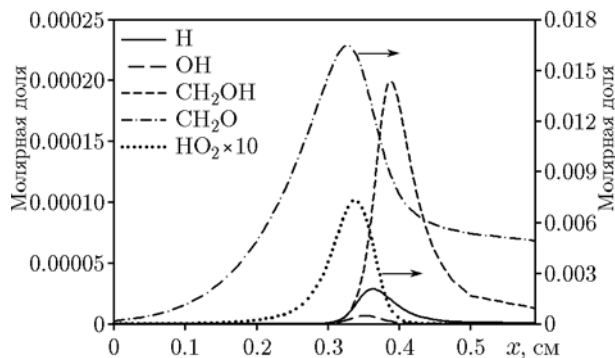


Рис. 7. Профили концентраций реагентов реакций, ответственных за выделение тепла, в богатом пламени (35 %  $\text{CH}_3\text{OH}$ )

При обсуждении процессов выделения тепла в пламенах необходимо также установить реакции, в которых тепло поглощается. Такими являются процессы бимолекулярного термического распада пероксида водорода (R20), формильного радикала (R30) и радикала  $\text{CH}_3\text{O}$  (с образованием формальдегида и атома  $\text{H}$ ). В околостехиометрическом пламени тепло поглощается в реакции квадратичного разветвления  $\text{H} + \text{O}_2 = \text{O} + \text{OH}$ . Как уже упоминалось выше, в богатом пламени эта стадия протекает слишком медленно и, следовательно, ее вклад в поглощение тепла пренебрежимо мал.

Как видно на рис. 5, чувствительность скорости околостехиометрического пламени к константе стадии (R15) положительна, а коэффициент реакции (R17) отрицателен, при этом, как уже было показано выше, обе реакции вносят примерно равный вклад в выделение тепла в пламени метанол/воздух (13 : 87). Коэффициенты чувствительности стадий (R64) и (R44) для околостехиометрического пламени слишком малы и не показаны на рис. 5. Из сказанного выше нетрудно понять, что на скорость пламени положительно влияют преимущественно реакции образования носителей цепи (например, (R15)) и отрицательно реакции, в которых носители цепи расходуются (например, (R17)).

Стадии, вносящие основной вклад в выделение тепла, но не образующие и не расходующие радикалов, имеют малые значения коэффициентов чувствительности (например, (R44) и (R64)).

Аналогичная закономерность наблюдается и для богатого пламени  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{воздух}$  (35 : 65). Разумеется, горение — это по определению экзотермический процесс, и выделение тепла в данном процессе, естественно, играет важнейшую роль. Однако это влияние кинетически опосредовано, и применяемый подход (анализ чувствительности), при котором рассчитываются производные скорости пламени по предэкспоненту констант скорости, его не выявляет.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Численное моделирование показало, что при переходе от горючей смеси, содержащей 13 % метанола, к смеси с 35 % метанола максимальная температура пламени снижается на 1046 К, а максимальные концентрации атома водорода и гидроксила снижаются почти в 300 и 1400 раз соответственно. При этом максимальная концентрация  $\text{HO}_2$  уменьшается всего в три раза, а концентрация  $\text{H}_2\text{O}_2$  возрастет примерно во столько же (табл. 3). Эти изменения приводят к кардинальной перестройке химии горения, и в первую очередь меняются пути разветвления. В богатом пламени скорость основных «классических» путей разветвления ( $\text{H} + \text{O}_2 = \text{O} + \text{OH}$  и  $\text{O} + \text{H}_2 = \text{H} + \text{OH}$ ) снижается настолько, что перестает оказывать сколько-нибудь заметное влияние на скорость пламени, что, очевидно, связано с низкой температурой пламени и низкими концентрациями основных носителей цепи  $\text{H}$ ,  $\text{O}$  и  $\text{OH}$ . В богатом околосреднем пламени основными реакциями разветвления являются стадии  $\text{HCO} + \text{HO}_2 = \text{CO}_2 + \text{OH} + \text{H}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M} = \text{OH} + \text{OH} + \text{M}$  и  $\text{HO}_2 + \text{H} = \text{OH} + \text{OH}$ . Скорость пламени наиболее чувствительна к реакциям образования гидроксидов. Очевидно, что

Таблица 3

Максимальные молярные доли атомов  $\text{H}$  и  $\text{O}$ , радикалов  $\text{OH}$ ,  $\text{HO}_2$  и пероксида водорода в пламенах

Пламя	$\text{H}$	$\text{O}$	$\text{OH}$	$\text{HO}_2$	$\text{H}_2\text{O}_2$
13 % $\text{CH}_3\text{OH}$	$7.879 \cdot 10^{-3}$	$2.964 \cdot 10^{-3}$	$9.530 \cdot 10^{-3}$	$2.303 \cdot 10^{-3}$	$1.3253 \cdot 10^{-3}$
35 % $\text{CH}_3\text{OH}$	$2.781 \cdot 10^{-5}$	$3.352 \cdot 10^{-8}$	$6.497 \cdot 10^{-6}$	$7.207 \cdot 10^{-4}$	$3.366 \cdot 10^{-3}$

HO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> играют значительную роль в механизме горения богатого пламени. Об этом свидетельствует высокая чувствительность скорости распространения пламени к стадиям образования пероксида водорода и радикалов HO<sub>2</sub>.

Показано, что в пламени богатых смесей метанола наблюдается явление САТ, а в пламени формальдегида — нет. Несмотря на это важное отличие, концентрация воды в обоих пламенах превышает равновесные значения. Данное наблюдение нуждается в экспериментальной проверке и дополнительном исследовании.

В настоящей работе впервые продемонстрирована возможность влияния на сверхadiaбатический эффект в пламенах смесей топлива/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> путем изменения разбавления горючей смеси азотом при постоянном коэффициенте избытка горючего. С уменьшением разбавления горючей смеси наблюдается возрастание сверхadiaбатического эффекта. Важно отметить, что с уменьшением разбавления возрастает сверхравновесная концентрация воды, что коррелирует с уменьшением концентрации H<sub>2</sub>.

## ЛИТЕРАТУРА

- Held T. J., Dryer F. L. A comprehensive mechanism for methanol oxidation // *Int. J. Chem. Kinet.* — 1998. — V. 30. — P. 805–830.
- Egolfopoulos F. N., Du D. X., Law C. K. A comprehensive study of methanol kinetics in freely-propagating and burner-stabilized flames, flow and static reactors, and shock tube // *Combust. Sci. Technol.* — 1992. — V. 83. — P. 33–75.
- Hirano M., Oda K., Hirano T., Akita K. Burning velocities of methanol-air-water gaseous mixtures // *Combust. Flame.* — 1981. — V. 40. — P. 341–343.
- Koda S., Oda K., Hirano M., Hirano T., Akita K. Burning characteristics of methanol-water-air mixtures in constant volume combustion vessel // *Combust. Flame.* — 1982. — V. 46. — P. 17–28.
- Westbrook C. K., Dryer F. L. Prediction of laminar flame properties of methanol-air mixtures // *Combust. Flame.* — 1980. — V. 37. — P. 171–192.
- Khizer Saeed, Stone C. R. Measurements of the laminar burning velocity for mixtures of methanol and air from a constant-volume vessel using a multizone model // *Combust. Flame.* — 2004. — V. 139. — P. 152–166.
- Veloo P. S., Wang Y. L., Egolfopoulos F. N., Westbrook C. K. A comparative experimental and computational study of methanol, ethanol, and *n*-butanol flames // *Combust. Flame.* — 2010. — V. 157. — P. 1989–2004.
- Zhang Zh., Huang Z., Wang X., Xiang J., Wang X., Miao H. Measurements of laminar burning velocities and Markstein lengths for methanol-air-nitrogen mixtures at elevated pressures and temperatures // *Combust. Flame.* — 2008. — V. 155. — P. 358–368.
- Бунев В. А. О низкотемпературном окислении смесей водород — воздух, метанол — воздух // *Физика горения и взрыва.* — 1972. — Т. 8, № 2. — С. 279–282.
- Бабкин В. С., Бунев В. А., Большова Т. А. Явление сверхadiaбатических температур в процессах горения, обусловленное конкуренцией химических реакций // *Физика горения и взрыва.* — 2015. — Т. 51, № 2. — С. 14–22.
- Singer J. M., Grumer J. Carbon formation in very rich hydrocarbon-air flames — 1. Studies of chemical content, temperature, ionization and particles matter // *Proc. Combust. Inst.* — 1958. — N 7. — P. 559–569.
- Розловский А. И. Тепловой режим горения углеродсодержащих смесей подкритического состава // *Докл. АН СССР.* — 1969. — Т. 186, № 2. — С. 373–376.
- Liu F., Gulder O. L. Effects of H<sub>2</sub> and H preferential diffusion and unity Lewis number on superadiaabatic flame temperatures in rich premixed methane flames // *Combust. Flame.* — 2005. — V. 143. — P. 264–281.
- Bunev V. A., Babkin V. S. Effect of superadiaabatic temperatures in the autoignition of dimethyl ether mixtures // *Mendeleev Commun.* — 2009. — V. 19. — P. 290–291.
- Li J., Zhao Z., Kazakov A., Chaos M., Dryer F. L., Scire Jr., J. J. A comprehensive kinetic mechanism for CO, CH<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>OH combustion // *Int. J. Chem. Kinet.* — 2007. — V. 39. — P. 109–136.
- Aronowitz D., Santoro R. J., Dryer F. L., Glassman I. Kinetics of the oxidation of methanol: Experimental results semi-global modeling and mechanistic concepts // *Proc. Combust. Inst.* — 1979. — V. 17. — P. 633–644.
- Norton T. S., Dryer F. L. Some new observations on methanol oxidation chemistry // *Combust. Sci. Technol.* — 1989. — V. 63. — P. 107–129.
- Bowman C. T. A shock-tube investigation of the high-temperature oxidation of methanol // *Combust. Flame.* — 1975. — V. 25. — P. 343–354.
- Naucier J. D., Sileghem L., Nilsson E. J. K., Verhelst S., Konnov A. A. Performance of methanol kinetic mechanisms at oxy-fuel conditions // *Combust. Flame.* — 2015. — V. 162. — P. 1719–1728.
- Klippenstein S. J., Harding L. B., Davis M. J., Tomlin A. S., Skodje R. T. Uncertainty

- driven theoretical kinetics studies for CH<sub>3</sub>OH ignition: HO<sub>2</sub> + CH<sub>3</sub>OH and O<sub>2</sub> + CH<sub>3</sub>OH // Proc. Combust. Inst. — 2011. — V. 33, N 1. — P. 351–357.
21. **Mittal G., Burke S. M., Davies V. A., Parajuli B., Metcalfe W. K., Curran H. J.** Autoignition of ethanol in a rapid compression machine // Combust. Flame. — 2014. — V. 161, N 5. — P. 1164–1171.
  22. **Turanyi T., Zsely I. G., Frouzakis C.** KINALC: A CHEMKIN based program for kinetic analysis. — Available at <http://www.chem.leeds.ac.uk/Combustion/Combustion.html>.
  23. **Turanyi T.** Mechmod version 1.4: Program, for the transformation of kinetic mechanisms. — Available at <http://www.chem.leeds.ac.uk/>.
  24. **Metcalfe W. K., Burke S. M., Ahmed S. S., Curran H. J.** A hierarchical and comparative kinetic modeling study of C1–C<sub>2</sub> hydrocarbon and oxygenated fuels // Int. J. Chem. Kinet. — 2013. — V. 45. — P. 638–675.
  25. **Большова Т. А., Палецкий А. А., Коробейничев О. П., Князев В. Д.** Многостадийный механизм термического разложения азидов водорода // Физика горения и взрыва. — 2014. — Т. 50, № 1. — С. 13–29.
  26. **Бунев В. А., Бакланов А. В., Намятов И. Г., Замашиков 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 19.11.2018.*

*После доработки 22.04.2019.*

*Принята к публикации 29.05.2019.*

---