УДК 541.124.7:547.211:542:943

# О РОЛИ ПЕРОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В РАЗОГРЕВЕ ХОЛОДНОЙ ЗОНЫ ВОЛН ГОРЕНИЯ МЕТАНО-ВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

© 2020 г. А.А. Карнаух<sup>а,</sup> \*, А. Н. Иванова<sup>а</sup>

<sup>а</sup>ФГБУН Институт проблем химической физики РАН, просп. Академика Семенова, 1, Черноголовка, 1142432 Россия \*e-mail: karnau@icp.ac.ru Поступила в редакцию 10.09.2019 г. После доработки 20.02.2020 г. Принята к публикации 18.03.2020 г.

Для исследования роли реакций радикалов  $CH_3O_2$  в нестационарном процессе формирования и распространения волн горения метана в воздухе при давлении 1 атм проведено их математическое моделирование с использованием кинетической модели, дополненной блоком этих реакций. Влияние этого блока ограничено реакцией распада  $CH_3O_2 \rightarrow CH_3 + O_2$  (II), поэтому стандартные расчеты в широком диапазоне составов проведены при меньшем значении константы скорости  $k_{2\infty}$  этой реакции, а дополнительные – при большем. Также для смесей, содержавших 5, 9, и 16%  $CH_4$ , проведены расчеты без учета радикалов  $CH_3O_2$ . Все полученные расчетные данные (по скоростям пламен и структуре их зон предразогрева) сравнены между собой и с экспериментальными значениями. По результатам стандартных расчетов для смесей, содержавших 5, 9 и 16%  $CH_4$ , представлены профили температуры и веществ по пространству, а для 9%  $CH_4$  – еще и по времени. Для характеристики структуры волны горения по этим данным выделены две небольшие кинетические схемы, определяемые низкотемпературной кинетикой радикалов  $HO_2$  и  $CH_3O_2$ . На их основе получены аналитические критерии, расчеты по которым температур самовоспламенения с учетом состояния различных точек зоны предразогрева характеризуют изменение активности системы вдоль нее вплоть до ее самой холодной точки.

Ключевые слова: метан, волна горения, зона предразогрева, пероксидный механизм, скорость волны горения, предел самовоспламенения, детерминант матрицы Якоби

DOI: 10.31857/S0453881120040115

## введение

В последние годы набор кинетических механизмов для описания и анализа проблем, связанных с ламинарным распространением пламен, неуклонно растет. Также растет число реакций в этих механизмах – по оценке Law [1] в ~5 раз относительно числа добавляемых веществ. По тем же данным, популярные для метана механизмы (см., например, GRI-Mech 3.0 [2], USC Mech II [3], и AramcoMech 1.3 [4]) не самые обширные из развитых в настоящее время. Но, по-видимому, решение проблемы создания таких моделей, как и в задаче, поставленной в настоящей работе, не может быть ограничено наиболее полным описанием стадии развившегося горения, и необходимо исследовать субмеханизм, по которому происходит предразогрев холодной зоны пламени.

Представления о субмеханизме холодной зоны в водородных пламенах развиты со времен работ Dixon-Lewis' [5, 6] при подробном изучении химических и транспортных свойств участников процесса, где исключительная роль атомов Н, диффундирующих из фронта в холодную зону, связывается с образованием там реакционноспособных радикалов НО2. Эти идеи численно подтверждались и развивались для систем окисления водорода [7-9], где без добавок и с добавками атомов Н отмечалось влияние нелинейных реакций с участием Н и НО<sub>2</sub> как источников тепла и причины изотермического и "горячего" распространения горения. Так складывалось понимание того, что распространение волн горения как водорода, так и углеводородов можно рассматривать как системы с добавками активных центров в холодную свежую смесь (вследствие их диффузии из фронта пламени). С этой позиции полный водородный субмеханизм (гидропероксидный механизм, ГПМ), был исследован Kéromnès [10] на

Сокращения: ГПМ – гидропероксидный механизм, МПМ – метил-пероксидный механизм, ПМ – пероксидный механизм.

чувствительность к скорости распространения горения смесей водород-воздух разного состава. Эти данные можно трактовать так, что ГПМ инициируется ассоциацией с О<sub>2</sub> диффузионных атомов Н, эффективно заменяемых радикалами НО<sub>2</sub>. Но так как линейные реакции Н с исходными реагентами в этих условиях идут слабо, то реализуется пул нелинейных реакций с участием радикалов H и HO<sub>2</sub> - квадратичных и перекрестных. Прололжая и разветвляя цепи и приволя к их гибели (сопровождаемой выделением тепла при образовании молекулярных продуктов), они создают задержку процесса воспламенения и необходимый для него предразогрев. Для моделирования распространения пламен волорол-кислоролных смесей и изучения структуры их зон предразогрева в работе [11] за основу брали тот же ГПМ. Его анализ с привлечением метода получения критерия воспламенения [12] и подстановкой в него данных состояния системы в хололной зоне позволил получить изолированный домен воспламенения (температура-состав), чьи поворотные точки интерпретированы в работах [11, 13] как концентрационные пределы.

В пламенах метана инициирование холодной зоны без сомнения такое же, как в случае водорода, и связано с диффузией туда атомов Н. Но здесь неизбежно необходимо добавление к ГПМ нового субмеханизма, обусловленного появлением радикалов СН<sub>3</sub> в холодной зоне и их эффективной заменой радикалами CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, подобными по поведению НО2. Назовем этот субмеханизм метил-пероксидным (МПМ), а результат сочетания и конкуренции обоих пероксидных механизмов — пероксидным механизмом ( $\Pi M$ ). Заметим, однако, что экспериментальные наблюдения радикалов CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> или продуктов их превращения в зоне предразогрева, которые могли бы подтвердить роль ПМ в процессах распространения метано-воздушных пламен, не учитывались десятки лет изучения последних, в том числе с целью построения их кинетических моделей (см, например, [14-22]). Речь идет как о прямых данных такого рода [18] при низких давлениях (~0.05 атм), так и косвенных [19], связанных с изменением давления. В обоих случаях химическую структуру холодной зоны исследовали масс-спектральным методом. В работе [18] в наиболее холодных точках профиля широкого бедного пламени метана в воздухе были обнаружены радикалы СН<sub>3</sub>О<sub>2</sub> и продукты их нелинейной гибели (СН<sub>3</sub>ОН и  $CH_{2}O$ ). В работе [19] при последовательном росте давления (1. 3 и 5 атм) химическую структуру пламени метана анализировали в стехиометрической смеси, где азот воздуха заменяли аргоном. В этом случае возможность того, что реакции радикалов СН<sub>3</sub>О<sub>2</sub> могут играть какую-либо роль, вообще не рассматривали. Анализ же профилей показал, что как пик мольной доли  $CH_3$  (и  $C_2$ -продуктов), так и скорость пламени (если судить по ширине зоны ро-

ста температуры) имеют максимумы при P = 3 атм. Но, как выяснилось, только при P = 1 атм замедленный режим в зоне предразогрева, заметный по росту Н и ОН при низких температурах, разделяется с зоной роста температуры. Это объяснимо, если в замедлении участвует реакция квадратичной гибели радикалов СН<sub>3</sub>О<sub>2</sub>, тепло которой вызывает их распад, усиливающий рекомбинацию СН<sub>3</sub>, вызывающую рост температуры, и т.д. Но это не описывается ни моделями типа [14-17]. концепция которых господствовала десятки лет, ни упомянутыми выше "новыми" моделями [2-4]. В то же время полученная в работе [19] экстремальная зависимость скорости пламен от давления коррелирует с эмпирическими для стехиометрических смесей метана в воздухе при разных *T*<sub>0</sub> (см. обзор [20] и ссылки в нем [21, 22], где при  $T_0 \approx 295$  К максимум скорости найден при 1 атм). Данные о константах образования и распада радикалов CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> получены при их идентификации в работах [23-26]. Обе константы растут с ростом давления, а распад заметен при T > 700 K:

$$CH_3 + O_2 + (M) \rightleftharpoons CH_3O_2 + (M).$$
 (I–II)

Активному развитию метил-пероксидной части модели (МПМ) низкотемпературного окисления метана (ПМ) предшествовала идея Семенова [27], в общем случае касающаяся условий генерации малоактивных радикалов типа CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, когда ни их гибель (II), ни разветвление (III) (схема 1) не протекают, повышая вероятность нелинейных реакций  $2CH_3O_2 \rightarrow O_2$  + продукты и создавая медленный, но, по существу, разветвленно-цепной процесс. Построенная на этой основе модель в 80-е гг. позволила описать целый ряд низкотемпературных явлений в системе окисления метана. Увеличение задержки Мелвина [28] (как времен первой стадии воспламенения метана с ростом содержания кислорода при высоких давлениях) было смоделировано в работе [29]. В [30] такой же режим численно получен при  $P \approx 1$  атм, и показана квадратичная зависимость скорости процесса от концентрации СН<sub>3</sub>О<sub>2</sub>. Холодные пламена метана, обнаруженные в работе [31] вместе с V-образной Р-Т-областью их существования ниже третьего предела, были воспроизведены в работе [32] экспериментально и численно, а в работе [33] с помощью критерия воспламенения. Но возможность применить ПМ к описанию предразогрева "горячих" пламенах метана не рассматривалась вплоть до последней декады [34].

Целью данной работы являлось исследование роли пероксидного механизма в формировании структуры установившейся волны горения метана. Построенная с его участием схема, описывающая кинетику во всем интервале температур установившегося профиля волны, состоит из 150 реакций 29 компонентов. Цепи, начатые при низких и умеренных температурах, развиты не полностью, и реакции с участием радикалов С, СН, а также молекулярных и радикальных изомеров, в том числе C<sub>2</sub>-продуктов, с химической активацией исключены из схемы как не отвечающие за процесс распространения горения. Это позволило сосредоточиться на кинетических эффектах, ответственных за предразогрев и самовоспламенение. Учитывая данные по химической структуре волны горения в этих зонах, к исследованию наблюдаемой там кинетики нами были привлечены подходы, связанные с вычислением пределов самовоспламенения [12], но в нестационарных и нелинейных условиях.

# МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ И КИНЕТИЧЕСКАЯ СХЕМА

Рассмотрим нестационарную задачу о перемещении горения, возникшего в пространстве от локального зажигания, например, электрической искрой. В простейшем случае, в предположении независимой диффузии и постоянства давления, в ламинарном потоке процесс описывается системой диффузионно-кинетических уравнений для концентраций реагентов ( $u_i$ ) и уравнением распространения тепла, возникающего в результате химических реакций, которые имеют вид:

$$\sum_{i=1}^{N} c_{i}u_{i}\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(\lambda(T)\frac{\partial T}{\partial x}\right) + \sum_{j=1}^{m}Q_{j}W_{j},$$

$$\frac{\partial u_{i}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D_{i}(T)\frac{\partial u_{i}}{\partial x}\right) + \sum_{j=1}^{m}\left(\beta_{ij} - \alpha_{ij}\right)W_{j},$$
(1)

где  $Q_j = -\sum_{i=1}^{N} (\beta_{ij} - \alpha_{ij}) \Delta H_i$ , а  $\Delta H_i$  – энтальпия *i*-го реагента, T – температура смеси.

Для определенности задачи добавим граничные условия:

$$\frac{\partial T}{\partial x}_{x=0} = \frac{\partial T}{\partial x}_{x=l} = 0, \quad \frac{\partial u_i}{\partial x}_{x=0} = \frac{\partial u_i}{\partial x}_{x=l} = 0, \quad (2)$$
$$i = 1, \dots N.$$

Здесь N – число веществ,  $c_i$  – теплоемкость *i*-го компонента, m — число реакций,  $Q_j$  — тепловыделение от *j*-й реакции.  $W_i$  – скорость *j*-й реакции, зависящая от концентраций реагентов по закону действующих масс. Начальные условия для задачи (1)–(2) соответствуют состоянию нереагирующей холодной свежей смеси во всем реакторе длины *l*, а на локальном участке зажигания температура для каждого состава подбиралась из области воспламенения так, чтобы возникшее горение не затухало. При конечной длине реактора установление волны зависит от длины *l* и от мощности импульса зажигания, т.е. от произведения температуры на длину участка зажигания (в расчетах интервал был взят от x = 0 до x = 4h, где h начальный шаг сетки). Эффективный коэффициент теплопроводности  $\lambda(T) = \lambda(0)(T/273)^{0.5}$  вычис-

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 61 № 4 2020

ляли через индивидуальные значения для основных молекулярных компонент и их переменных долей в смеси. В процессе горения приведенная система нелинейных уравнений решается по неявной разностной схеме Эйлера первого порядка с автоматическим выбором временного шага по заданной относительной точности [35], а соответствующая краевая задача - относительно значений компонент вектора концентраций и температуры на новом слое – решается итерационным методом Ньютона. На каждой ньютоновской итерации соответствующая граничная задача для линеаризованной системы решается методом матричной прогонки. По времени система решается вплоть до установления волны, движущейся с постоянной скоростью. По предложенной кинетической схеме провели ряд расчетов нестационарного распространения волн горения вплоть до установления постоянной скорости (с точностью ~1%).

### Стандартные и дополнительные расчеты

Стандартные расчеты **1** и **2** были проведены при меньшем значении константы скорости  $k_{2\infty}$  реакции CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> + M  $\rightarrow$  CH<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> + M ((II) в схеме 1 и № 146 в Приложении). В расчетах **1** для смесей воздуха с метаном, его объемное содержание (в %) варьировали наиболее широко – 5, 6, 7, 9, 11, 14 и 16%. Для расчетов **2** к смесям с 6, 9, 11 и 14% метана добавляли ингибитор CF<sub>3</sub>H, чье действие при искровом зажигании пламени метана изучалось экспериментально Азатяном и др. [36] в связи с задачей о взрывах в шахтах.

Дополнительный расчет **3** был проведен для смесей 5, 7, 9, 11 и 15% метана с учетом повышенной константы  $k_{2\infty}$  распада радикалов CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, вычисленной по данным равновесия CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>  $\rightleftharpoons$  CH<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> [26], а дополнительный расчет **4** – для смесей с 5, 9 и 16% метана без участия радикалов CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>.

Все приведенные расчеты соответствовали длине интервала интегрирования l = 10 см (с числом точек сетки 1001, а также 2001 для контроля точности). Полученные в расчетах зависимости скорости волны горения от состава смеси и экспериментальные данные сравнили между собой (рис. 1). Сравнение расчетных кривых 1 и 3 между собой и с данными расчетов 4, обозначеными звездочкой, обнаружило два разных эффекта. Первый состоял в уменьшении скоростей пламен с ростом константы обратного распада радикалов СН<sub>3</sub>О<sub>2</sub>, более отчетливом при приближении к обеим предельным точкам. Он обусловлен сокращением концентрации этих радикалов и роли нелинейных реакций с их участием, которые способны как к продолжению цепей ( $2CH_3O_2 \rightarrow$  $\rightarrow$  2CH<sub>3</sub>O + O<sub>2</sub> или CH<sub>3</sub> + CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>  $\rightarrow$  2CH<sub>3</sub>O), так и к их фактической гибели 2CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> → CH<sub>2</sub>O + + CH<sub>3</sub>OH + O<sub>2</sub> + Q, выделяющей, однако, значи-



Рис. 1. Зависимости скорости волны от состава смеси метана с воздухом. Расчеты при  $O_2/(O_2 + N_2) = 0.2$  и  $T_0 \approx 300$  К: 1, 3, 4 – смеси без добавок, 2 – смеси с добавлением 6% ингибитора CF<sub>3</sub>H. 1, 2 –  $A_{k2\infty} = 0.7e_{12}, E_{k2\infty} = 33.2$  ккал/моль; 3 –  $A_{k2\infty} = 0.45e_{14}, E_{k2\infty} = 31.4$  ккал/моль; 4 – без образования CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Эксперименты ( $T_0 \approx 295$  K,  $O_2/(O_2 + N_2) = 0.209$ ):  $\triangleright - [37], \blacklozenge - [38], \bigstar - [39].$ 

тельное тепло (~80 ккал/моль). При содержании метана 9% остается больше СН<sub>3</sub>О<sub>2</sub>, и замедление скорости пламени из-за недостатка тепла слабее. Второй эффект связан с полным отсутствием радикалов  $CH_3O_2$  в расчетной схеме варианта 4. В этом случае по сравнению с расчетом 3, наоборот, в 9%-ной смеси скорость заметно падает именно из-за отсутствия тепла указанной выше реакции квадратичной гибели, а вблизи предельных точек возрастает, по-видимому, из-за усиления роли радикалов HO<sub>2</sub> и CH<sub>3</sub> в отсутствие CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. В целом, из расчетных кривых 1, 3 и 4 кривая 3 оказалась ближе к приведенным экспериментальным зависимостям, выбранным нами по признаку близости начальных условий в них и в наших расчетах. Сильное замедление скоростей роста цепей, вызванное добавками CF<sub>3</sub>H (кривая 2), естественно, и объясняется гибелью радикалов Н, ОН и СН<sub>3</sub> по их реакциям с ингибитором.

#### Химическая структура волны горения

Химическую структуру волны мы представили в виде пространственного (рис. 2) и временного (рис. 3) распределений концентраций основных реагентов и температуры в зоне предварительного прогрева нарождающейся новой волны.

Часть пространственных профилей (рис. 2а–2в) была получена стандартными расчетами для трех составов 5, 9 и 16% метана в моменты достижения максимальной концентрации CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> вдоль про-

филя волны. Другая часть представляет профили радикалов и молекул (рис. 2a', 2a") в зависимости от температуры, полученные для 9%-ной смеси в расчете, не учитывающем радикалы CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>.

На рис. 2а–2в видно, что ширина зон пламени рассмотренных нами смесей находится в естественной корреляции со скоростями пламен. Для 9%-ной смеси эта ширина несколько больше полученной Коробейничевым и др. [19], поскольку они заменили азот "воздуха" аргоном. Соответственно, рассчитанные нами пики мольных долей свободных радикалов Н, ОН и СН<sub>3</sub> оказались ниже полученных в работе [19] для такой смеси. Сравнение на рис. 2 панелей а, а' и а" показывает, что в отсутствие реакций радикалов СН<sub>3</sub>О<sub>2</sub> в расчетной схеме мольная фракция радикалов СНа увеличивается на несколько порядков, но их линейные реакции требуют большей температуры, тогда как наряду с расширением зоны предразогрева сам разогрев ослабляется. Это видно по снижению температуры в точке (HO<sub>2</sub>)<sub>max</sub>, что, как уже упоминалось, приводит к снижению скорости распространения волны горения (см. рис. 1).

Для стехиометрического случая также приведены временные зависимости концентраций радикалов в трех точках вблизи границы холодной зоны за время сдвига волны на шаг сетки, что характеризует пространственную эволюцию предразогрева.

На рис. За кинетика в самой холодной точке показывает начальную активность нелинейного цикла "диффузионного" водорода, реализуемого благодаря быстрому переходу Н в HO<sub>2</sub> и затем  $H + HO_2 \rightarrow 2OH$ . Это видно по заметному начальному росту ОН-радикалов, а также по появлению атома О (+ H<sub>2</sub>O) в аналогичном взаимодействии Н и НО<sub>2</sub>. Оба активных радикала ОН и О в свою очередь создают углеродные цепи в реакциях с метаном. СН<sub>3</sub>-радикалы, как и атомы Н, сразу переходят в пероксидную форму. Сначала содержание радикалов  $CH_3O_2$  заметно меньше, чем  $HO_2$ , однако на рис. 36–3в (для радикалов) и 3в' (для молекул) видно постепенное выравнивание их количеств. За такой выраженный квазистационарный режим ответственны квадратичные и перекрестные реакции с участием обоих пероксидных радикалов. И если следить за процессом по изменению концентраций ОН, Н, СН<sub>3</sub> и температуры, а также по образованию молекулярных продуктов, то можно заметить, в какой момент задержка сменяется автоускорением.

#### ПРЕДЕЛЫ САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ

Для исследования кинетического процесса вдоль волны горения мы использовали пределы самовоспламенения. На наш взгляд, величина температуры самовоспламенения является хорошей характеристикой кинетической активности системы в рассматриваемом состоянии, и ее изменение с изменением состояния во времени и в пространстве позволяет сравнивать различные режимы горения. Действительно, чем ниже температура воспламенения, тем раньше начинается экспоненциальное изменение концентраций активных частиц и температуры в системе. Таким способом удается наглядно представить качественное изменение кинетического процесса и формирования волны горения. Для получения аналитических критериев воспламенения из большой кинетической схемы на основании анализа химической структуры волны в зоне предразогрева выделим фрагменты, ответственные за переход холодной зоны в зону воспламенения, что и соответствует распространению волны.

Схема 1*		Схема 2*	
$(I-II) CH_3 + O_2 + M \rightleftharpoons CH_3O_2 + M$	(129, 146)	$CH_3 + O_2 + M \rightarrow CH_3O_2 + M$	(129)
$(III) CH_3O_2 + (CH_4) \rightarrow CH_3O_2H + CH_3$	(79)	$O+(O+(CH_4) \rightarrow CH_3 + OH$	(63)
$(\mathrm{IV}) \operatorname{HO}_2 + (\mathrm{CH}_4) \to \mathrm{CH}_3 + (\mathrm{H}_2\mathrm{O}_2)$	(8)	$\mathrm{HO}_2 + \mathrm{CH}_4 \rightarrow \mathrm{CH}_3 + (\mathrm{H}_2\mathrm{O}_2)$	
$(V) CH_3O_2H + M \rightarrow CH_3O + OH + M$	(85)		
$(VI) OH + (CH_4) \rightarrow CH_3 + (H_2O)$	(2)	$OH + (CH_4) \rightarrow CH_3 + (H_2O)$	
(VII) $CH_3O + (CH_4) \rightarrow CH_3 + (CH_3OH)$	(15)	$CH_3O + (CH_4) \rightarrow CH_3 + (CH_3OH)$	
$VIII CH_3O + (O_2) \rightarrow CH_2O + HO_2$	(17)	$CH_3O + (O_2) \rightarrow CH_2O + HO_2$	
$(IX) CH_2O + (O_2) \rightarrow HCO + HO_2$	(4)		
$(X) \ 2CH_3O_2 \rightarrow CH_2O + (CH_3OH) + O_2$	(75)	$2CH_{3}O_{2} \rightarrow (CH_{2}O) + (CH_{3}OH) + O_{2}$	
$(XI) HCO + (O_2) \rightarrow HO_2 + (CO)$	(7)		
$(XII) HCO + M \rightarrow H + (CO) + M$	(135)		
$(XIII) H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$	(124)	$H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$	
$(XIV) \ 2CH_3 + M \rightarrow (C_2H_6) + M$	(122)	$2CH_3 + M \rightarrow (C_2H_6) + M$	
$(XV) \ 2HO_2 \rightarrow (H_2O_2) + (O_2)$	(72)	$2\mathrm{HO}_2 \rightarrow (\mathrm{H}_2\mathrm{O}_2) + (\mathrm{O}_2)$	
$(XVI) H + HO_2 \rightarrow 2OH$	(71)	$H + HO_2 \rightarrow 2OH$	
$(XVII) OH + (H_2) \rightarrow H + (H_2O)$	(6)	$OH + (H_2) \rightarrow H + (H_2O)$	
		$CH_3 + CH_3O_2 \rightarrow 2CH_3O$	(86)
		$2OH + M \rightarrow (H_2O_2) + M$	(126)
		$2H + M \rightarrow (H_2) + M$	(125)
		$H + CH_4 \rightarrow CH_3 + H_2$	(10)
$(XVIII) H + (O_2) \rightarrow OH + O$	(22)	$H + (O_2) \rightarrow OH + O$	
$(XIX) O + (H_2) \rightarrow H + OH$	(97)	$O + H_2 \rightarrow OH + H$	
$(XX) 2O + M \rightarrow O_2 + M$	(130)	$2O + M \rightarrow O_2 + M$	
*Номера арабскими цифрами в скобках соответс ры констант скорости соответствующих реакций	твуют номера і. Курсивом в	м реакций в табл. 1 и 2 в Приложении, где при ыделены несовпадающие реакции в схемах 1	иведены парамет- и 2.

Из этих схем получены аналитические критерии для вычисления пределов самовоспламенения в точках зоны предварительного разогрева.

Температура воспламенения *Т* находится как корень уравнения

$$\operatorname{Det} J\left(K(T), u^0, T^0\right) = 0, \qquad (3)$$

где  $u^0$  — вектор концентраций,  $T^0$  — температура в рассматриваемом состоянии системы,  $J(K(T), u^0, T^0)$  — матрица Якоби в этом состоянии, а K(T) вектор констант скоростей реакций исследуемой схемы. Уравнение (3) означает, что температуры воспламенения (а также погасания) являются корнями детерминанта матрицы Якоби в рас-

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 61 № 4 2020

сматриваемом состоянии (воспламенению соответствует наименьший корень этого уравнения) [12]. При переходе искомого значения температуры через корень уравнения (3) у матрицы Якоби появляется собственное значение с положительной действительной частью, а решение системы уравнений (1), (2) — экспоненциально растущее решение, что и соответствует самовоспламенению.

Специально созданный алгоритм для кинетических исследований, реализованный в виде кода на языке Fortran Тарнопольским, позволяет по схеме реакций разделить вклады в детерминант матрицы Якоби на две части с разными знаками.



**Рис. 2.** Пространственные профили температуры и компонентов в пламенах метано-воздушных смесей. a, a', a" -9% CH<sub>4</sub>: a (радикалы) – стандартный расчет (при меньшей константе распада радикалов CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>), a' (радикалы) и a" (молекулы) – расчеты в отсутствие радикалов CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. б, в – Стандартные расчеты для смесей 5% (б, радикалы) и 16% CH<sub>4</sub> (в, температура).

Первая – A (>0) – содержит вклады от так называемых критических фрагментов (с участием разветвленных циклов), а вторая – B (<0) – все оставшиеся вклады (в частности, ответственные за гибель радикалов). В результате уравнение (3) можно записать в виде A - B = 0. Для схемы 1 (реакции (I)–(XVII), не содержащие разветвленного линейного цикла по водороду) соответствующие вклады обозначим как A0, B0. Тогда уравнение (3) примет вид A0 - B0 = 0.

Введем обозначения для соотношений констант скоростей реакций, определяемых схемой 1 (для схемы 2 формулы не приведены, чтобы не загромождать текст):

 $Rl = k_{12}/k_{11}[O_2], R2 = k_8[O_2]/k_7[CH_4],$   $R3 = k_6[CH_4]/k_{17}[H_2], R4 = k_{13}[O_2]/k_{16}[HO_2],$   $R5 = k_{15}[HO_2]/k_4[CH_4], R6 = k_{16}[H]/k_4[CH_4],$   $R7 = k_{10}[CH_3]/k_3[CH_4], R8 = k_{14}[CH_4]/k_1[O_2],$  $R9 = k_2/k_3[CH_4], R10 = R9 + R4(1 + R3).$  Все константы имеют вид:  $k_j = k_j^0 \exp(-E_j/RT)T^{n_j}$ , где предэкспонент, энергия активации и *n* фиксированы, а температура — искомый параметр, определяемый уравнением (3). Тогда вклады *A*0 и *B*0 будут иметь вид:

$$A0 = (1 + R1) (R10 (1 + 2R2) + 4R3R5(1 + R4) + + 2R5R4 (1 + R2R3) + 2R2R3R5 + 2R3 (1 + 2R2) × × R6R4 + 2 (1 + R2) (4R5R7 + R8 (1 + 4R5) × × (1 + R9 + 4R7))) + 4R1R2R3R5,B0 = (1 + R1) (1 + 2R2 + 2R5) + + (1 + R2) 8R5R7((1 + R1) × × R4 (1 + R3) + R3) + 2 ((1 + R1) (1 + R2)) × × R8((1 + R9 + 4R7) ((1 + 4R5) × × R10 + 2R3R4R6) + 8R3R4R6R7).$$

Уравнение A0 - B0 = 0 определяет пределы, соответствующие схеме 1, ограниченной реакциями (I)–(XVII), учитывающими, кроме линейного разветвления по метану через распад CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>H,



**Рис. 3.** Временное изменение профилей температуры и компонентов (в смеси 9%  $CH_4$  в воздухе) в трех точках, ближайших к холодной зоне, за время сдвига волны в следующую точку x = 3.43 см; а, б, в – радикалы, в' – молекулы.

только нелинейное разветвление по водороду в цикле:  $H \rightarrow HO_2 \rightarrow 2OH \rightarrow H$  реакций (XIII), (XVI) и (XVII). С учетом в схеме 1 линейного разветвления по водороду (реакции (XVIII)–(XX)) выражения для вкладов в уравнение, определяющее пределы, принимают вид A - B = 0, где

$$A = A0(1 + 4k_{20}[O]/(k_{19}[H_2])) + k_{18}[O_2]/k_{16}[HO_2](A1 + 4k_{20}[O]/(k_{19}[H_2])A2),$$

$$B = B0(1 + 4k_{20}[O]/(k_{19}[H_2])) + k_{18}[O_2]/k_{16}[HO_2](B1 + 4k_{20}[O]/(k_{19}[H_2])B2),$$

и введены следующие обозначения:

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 61 № 4 2020

A1 = R1 (4R3R5(R2 + 2R7(1 + R2)) + $+ 2R7(1 + R2)(1 + R3)) + 4(1 + R1)(1 + R2) \times$  $\times (4R7(R6 + 4R5) + 4R8 \times$  $\times (1 + 4R5 + R6)(1 + R9 + 4R7)),$ A2 = (1 + R1)(1 + 2R2)R3(1 + R6) ++ R3((1 + R1)(1 + R2)(1 + 4R5)),B1 = (1 + R1)(1 + 2R2 + 4R5 + R6(1 + R3R2)) ++ R6(5/2R2R3 + 4R3R7(1 + R2)),

$$B2 = (1 + R2)(4R3R5R7(2 + R1) + 2R3R8(1 + R1)(1 + 4R5 + R6)(1 + R9 + 4R7)).$$

Проведенные расчеты пределов распространения волны горения по состоянию системы в области, прилегающей к холодной зоне, после уста-



**Рис. 4.** Зависимость пределов воспламенения от состава метано-воздушных смесей. *1*, 2 – Пределы рассчитаны по схеме 1 (реакции (I)–(XX)) для состояний точки, ближайшей к холодной зоне, в два момента времени ее нахождения в зоне прогрева. *I*', 2' – Пределы определены в те же моменты, что *I* и 2, но по схеме 2, где линейное разветвление определяется реакцией O + CH<sub>4</sub>  $\rightarrow$  OH + CH<sub>3</sub> и нет реакции распада CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. • – Пределы, полученные по схеме 1 для смесей 5.9 и 16% метана с воздухом с учетом состояний вблизи максимума CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>.

новления распределения по пространству фронта волны показали, что пределы воспламенения зависят от параметров состояния — температуры  $T^0$ и концентраций реагентов  $u^0$ , входящих в формулы, определяющие пределы. Существенной особенностью распространения горения метана является то, что не только радикалы, но и продукты горения (в основном Н<sub>2</sub>) переносятся диффузией в холодную зону и вносят заметный вклад в условия воспламенения в этой зоне. Для получения зависимости пределов воспламенения от состава смеси пределы вычисляются для каждого из составов с учетом двух характерных состояний системы, соответствующих двум моментам времени в точке, ближайшей к холодной зоне. В первый момент система сдвигается в эту точку (на 1 шаг сетки), а во второй – максимум концентрации СН<sub>3</sub>О<sub>2</sub> принимает наибольшее значение вдоль фронта. Соответственно расчетам по схемам 1 и 2 получаются две пары кривых на рис. 4 (1, 1' и 2, 2'). Сама точка, где достигается максимум СН<sub>3</sub>О<sub>2</sub>, может считаться точкой раздела фронта горения на две зоны – активного горения и прогрева. В ней концентрации исходных реагентов уже сильно уменьшились (на 20-60% в зависимости от состава), а концентрации свободных радикалов, рекомбинация которых приводит к гибели, максимальны. Поэтому пределы воспламенения в зоне прогрева растут по мере удаления от холодной зоны и особенно сильно вблизи точки максимального содержания CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Такая ситуация характерна для всех составов (см. рис. 4).

Из приведенных расчетов можно сделать несколько следующих выводов. За указанный интервал времени состояние выбранной точки изменяется так, что в ней увеличиваются концентрации радикалов и уменьшаются концентрации реагентов. Поэтому для обеих схем справедливо утверждение, что чем дальше по времени точка отстоит от момента пересечения границы холодной зоны, тем больше в ней радикалов и тем выше пределы самовоспламенения за счет гибели радикалов при рекомбинации. В то же время пределы самовоспламенения при одинаковых состояниях по схеме 2 выше, чем по схеме 1. Это означает, что вклад линейного разветвления в схеме 2 значительно слабее вклада через распад перекиси СН<sub>3</sub>О<sub>2</sub>Н в схеме 1, тогда как влияние реакции квадратичной гибели радикалов СН<sub>3</sub>O<sub>2</sub> относительно больше из-за отсутствия реакции их распада. В богатых метаном смесях это различие исчезает из-за снижения роли реакции квадратичной гибели СН<sub>3</sub>О<sub>2</sub>, и по обеим схемам основной вклад в пределы самовоспламенения вносит водородный разветвленный цикл из-за избытка H<sub>2</sub>. Минимальная температура богатого предела в самом начале стадии разогрева холодной зоны отражает максимальную активность процесса. Но тот же богатый предел, определенный по состоянию вблизи максимума CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, сильно растет (правая точка из трех так же полученных пределов), указывая на изменение самого характера зависимости пределов самовоспламенения от состава. Имеющийся минимум для 9%-ной смеси действительно соответствует наибольшей активности этой смеси на выходе из стадии предварительного разогрева. Заметим, что концентрации пероксидных радикалов при этом наибольшие и разогрев достаточен для распада накопившейся перекиси.

На рис. 5 и 6 представлены распределения пределов самовоспламенения (временные и пространственные) в предпламенных зонах трех характерных смесей.

Показанный на рис. 5 растущий ход кривых пределов (за время смешения наблюдаемой точки от границы холодной зоны в сторону фронта волны) обусловлен ростом концентрации пероксидных радикалов и скорости их квадратичной гибели. Но, снижая скорость образования разветвляюшей перекиси. эта гибель повышает разогрев холодной зоны, ускоряющий распад перекиси, а также влияние линейного водородного цикла (в расширенной схеме 1). Поэтому пары кривых пределов, вычисленных по обоим вариантам схемы 1 – без водородного цикла и с ним – вначале слиты в одну, но по мере приближения к началу фронта волны расщепляются. Но для смеси, содержащей 16% метана, кислород практически полностью расходуется, и в реакциях линейного



**Рис. 5.** Изменение пределов самовоспламенения для трех смесей метан—воздух (5, 9 и 16% CH<sub>4</sub>) в фиксированных точках пространства при прохождении через них волны горения от момента  $t \approx 0.1$  с (и изменении их состояния при удалении от границы холодной зоны) за интервал времени  $\Delta t \approx 1$  мс. Аргумент  $T_0(t) - T_0(t, u^0)$ , т.е. температура и соответствующие моменту t концентрации  $u^0$  в данной точке волны. Кривые 1, 2 - 9% CH<sub>4</sub> (x = 3.38 см), кривые 3, 4 - 5%CH<sub>4</sub> (x = 1.67 см), кривые 5, 6 - 16% CH<sub>4</sub> (x = 3.58 см). а – Схема 1 (реакции (I)–(XVII) – кривые 1, 3, 5), 6 – схема 2 (реакции (I)–(XX) – кривые 2, 4, 6).



**Рис. 6.** Пространственное распределение пределов самовоспламенения в зоне прогрева для трех составов, содержащих 5, 9 и 15% метана в воздухе, при двух значениях  $k_{2\infty}$  – константы скорости обратного распада радикалов CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Верхний ряд:  $A_{k2\infty} = 10^{11} \text{ c}^{-1}$ , E = 33.2 ккал/моль. Нижний ряд:  $A_{k2\infty} = 0.45 \times 10^{14} \text{ c}^{-1}$ , E = 31.4 ккал/моль. Для всех составов: 1 - схема 1 (реакции (I)–(XVII) – без реакций линейного разветвления по H<sub>2</sub>), 2 - полная схема 1 (реакции (I)–(XX)). Для состава с 15% CH<sub>4</sub> (верхний ряд) кривая, показанная звездочками, рассчитана по схеме 2.

водородного цикла его уже недостаточно, несмотря на наличие большого количества молекулярного водорода. Поэтому расщепление кривых 5 и 6 на рис. 5а не происходит.

На рис. 5б видно, что все кривые пределов, вычисленные по схеме 2 таким же способом, как на рис. 5а, имеют ветви начального спада (до минимума) и роста пределов. Спад в этом случае предполагает не столько торможение, сколько ускорение процесса квадратичными реакциями пероксидных радикалов, тогда как к причинам роста пределов следует добавить неэффективность водородного разветвления, особенно для богатых смесей.

При расчете пределов самовоспламенения на основе схемы 1 существенную роль играет реакция распада радикала CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (II). Поэтому нами был проведен ряд расчетов пределов с двумя разными значениями константы  $k_{2\infty}$  этой реакции. Результаты этих расчетов представлены на рис. 6 для трех составов – 5, 9 и 15% метана в смеси. При обеих константах во всех трех составах вблизи холодного края зоны проявляется активность нелинейного цикла по Н и низкое влияние линейного цикла по Н<sub>2</sub>, постепенно вступающего в процесс на разных стадиях в зависимости от состава смеси. Для всех составов виден рост предела по схеме 1 (кривые 2) при приближении точки к фронту волны (положение максимума концентрации СН<sub>3</sub>О<sub>2</sub>). Для смеси с 9% метана без линейного цикла по водороду предела воспламенения вообще нет как из-за значительного расхода исходных реагентов, так и в результате роста концентраций свободных радикалов и их рекомбинации. Как видно, для смеси, содержащей 15% метана в воздухе, вклад от линейного цикла по водороду практически несуществен для всей области предварительного прогрева волны горения. Также видно явное пространственное разделение пределов самовоспламенения на две зоны – быстрый рост пределов в зоне горения и почти линейный слабый рост в зоне предразогрева. Это разделение происходит вблизи точки максимума концентрации CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, как уже отмечалось выше при обсуждении рис. 4. Сравнивая пределы, полученные при разных константах реакции распада СН<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, заметим, что пределы, полученные при использовании большей константы  $k_{2\infty}$ , существенно ниже вследствие уменьшения концентраций CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>-радикалов и, соответственно, конкуренции их реакций с реакциями водородных циклов. Также изменилась ширина зоны предразогрева – для 5%-ной смеси она увеличилась на 2 точки сетки, а для 9-и 15%-ных смесей уменьшилась на 1 и 2 точки сетки соответственно. При этом температура предела на границе этой зоны для всех составов снизилась более чем на 200°С. Такой же результат по зависимости пределов самовоспламенения от константы распада был получен нами ранее [41], что и послужило причиной вариации константы в данной работе.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мы исходили из предположения об особой роли реакций пероксидных радикалов в процессе предразогрева, необходимого для распространения волны горения метана. Важную роль в этом механизме играет реакция распада радикала  $CH_3O_2$ , изменение которой было учтено в двух вариантах расчета. Первый, стандартный вариант пероксидного механизма (ПМ) основан на наименьшем значении константы этого распада, а второй — на наибольшем. В рамках первого варианта дополнительно были проведены расчеты по ингибированию распространения волны горения метана при поджиге искрой. Третий вариант исключал образование  $CH_3O_2$ .

Результаты, полученные в расчетах по этим трем вариантам (в частности, зависимости скорости волны горения от состава смесей) были сравнены между собой и с экспериментальными данными. Поскольку все расчеты проводились в рамках одной математической модели, то отличия полученных характеристик процесса определялись только различием кинетики (для сравнения с результатами экспериментов требуется близость начальных условий). Нами было показано, что с увеличением константы распада СН<sub>3</sub>O<sub>2</sub> скорость волны горения заметно падает для бедных и богатых смесей (за исключением слабого падения для 9%-ной смеси) и вблизи богатого предела. В случае полного отсутствия реакций СН<sub>3</sub>О<sub>2</sub> для стехиометрии скорости волны горения падают гораздо сильнее (на ~10%) по сравнению с расчетом 1, а кинетика в расширенной зоне предразогрева сопровождается увеличением концентраций свободных радикалов СН<sub>3</sub> и НО<sub>2</sub>.

Особое внимание при исследовании процесса формирования волны было уделено кинетике в области зоны предразогрева, где, на наш взгляд, наиболее существен вклад реакций пероксидного блока. На основании анализа полученных временных и пространственных распределений важнейших компонентов и температуры нами предложены две кинетические схемы для расчета пределов вдоль профилей волны горения. Расчетные значения пределов во времени и пространстве полностью соответствуют химической структуре предпламенной зоны. Точка в пространственном профиле волны в момент, когда значение максимума концентрации СН<sub>3</sub>О<sub>2</sub> имеет наибольшее значение, делит фронт волны на две части – зону активного горения и зону предварительного разогрева вплоть до холодной зоны свежей смеси. Для всех составов метано-воздушной смеси распределение пределов вдоль волны имеет в этой точке излом. Результаты расчетов скорости распространения волны в случаях большей и меньшей константы распада CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> в механизме предразогрева показывают, соответственно, большее и меньшее отклонение от экспериментов при тех же началь-

Таблица 1.	Бимолекулярные реакции
------------	------------------------

$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
$42  C_2H_2 + H \rightarrow C_2H + H_2 \qquad \qquad 6e_{13}  2.37e_4  0  -  -  -$
$43-44   C_2H_3 + H_2 \cup \neq C_2H_4 + OH \qquad 4.83e2   1.49e4   2.9   4.8e12   1.48e4   0$
45 $CH_3O + CO \rightarrow CO_2 + CH_3$ 1.57e13 1.18e4 0
46 $C_2H_4 + O \rightarrow C_2H_3 + OH$ 1.5e7 3.7e3 1.91
$47  C_2H_4 + H \to C_2H_3 + H_2 \qquad 5e14 \qquad 1.48e4 \qquad 0 \qquad - \qquad - \qquad -$
$48  HO_2 + CO \rightarrow CO_2 + OH \qquad \qquad 6e13 \qquad 2.3e4 \qquad 0 \qquad - \qquad - \qquad -$
$49  OH + CH_3 \rightarrow H_2CO + H_2 \qquad 7.e13 \qquad 0 \qquad 0 \qquad - \qquad - \qquad -$
50 $CH_3 + O_2 \rightarrow CH_3O + O$ 2.88e15 3.09e4 1.1
$51-52 \text{ O} + \text{H}_2\text{O} \neq 2\text{OH}$ 1.5e10 1.72e5 1.4 1.5e9 0.33e4 0
$53-54  C_2H + CH_4 \rightleftharpoons C_2H_2 + CH_3 \qquad 1.2e12 \qquad 0 \qquad 0 \qquad 1.81e11 \qquad 1.73e4 \qquad 0$
55 $H_2CO + H \rightarrow HCO + H_2$ 2.5e13 3.99e3 0
56 $CH_2 + CH_2 \rightarrow C_2H_4 + H$ 4.2e13 0 0
$57-58$ HO <sub>2</sub> + CH <sub>2</sub> O $\neq$ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + HCO 4.11e4 1.0e4 2.5 9.66e3 1.31e4 2.9
$59-60  H_2CO + OH \neq HCO + H_2O \qquad 3.43e9  -2.37e3  1.2  2.35e8  2.61e4  1.35$

Таблица 1. Продолжение

No a /a	Decurrent*	А,	Е,		$A(\leftarrow),$	$E(\leftarrow),$	r(t)
JNº 11/11	Реакции*	$\mathrm{cm}^3\mathrm{mong}^{-1}\mathrm{c}^{-1}$	кал/моль	п	$c m^3 moл b^{-1} c^{-1}$	кал/моль	<i>n</i> (←)
61-62	$CH_3 + H_2CO \rightleftharpoons CH_4 + HCO$	5.54e3	5.86e3	2.81	7.3e3	2.25e4	2.10
63	$O + CH_4 \rightarrow OH + CH_3$	1.2e7	7.42e3	1.55	_	_	_
64	$O + C_2H_4 \rightarrow CH_3 + HCO$	1.3e8	4.00e2	0	_	_	_
65-66	$O_2 + C_2H_5 \rightleftharpoons C_2H_4 + HO_2$	2.e12	-1.4e3	0	4.5e10	1.81e4	0
67	$C_2H_6 \rightarrow H + C_2H_5$	1.2e16	9.8e4	0	_	_	_
68	$CH_3O + CH_2O \rightleftharpoons CH_3OH + HCO$	1e11	2.99e4	0	_	_	_
69	$2C_2H_2 \rightarrow C_4H_4$	5.5e12	3.70e4	0	_	_	_
70	$C_2H + C_2H_3 \rightarrow C_4H_4$	1.8e13	1.02e4	2.58	_	_	_
71	$H + HO_2 \rightarrow 2OH$	1.5e+14	1.00e3	0	_	_	_
72	$2HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	1.94e11	-1.4e3	0	_	_	_
73	$HCO + HO_2 \rightarrow H + OH + CO_2$	3.e13	0	0	_	_	_
74	$H_2CO + CH_2OH \rightarrow CH_3OH + HCO$	5.5e3	5.56e2	2.81	_	_	_
75	$2CH_3O_2 \rightarrow H_2CO + CH_3OH + O_2^*$	2E11	1.6e3	0.55	_	_	_
76	$2CH_3O_2 \rightarrow 2CH_3O + O_2^*$	7e10	8e2	0	_	_	_
77	$CH_3O_2 + HO_2 \rightarrow CH_3O_2H + O_2^*$	2.5e11	-1.4e3	0	_	_	_
78	$CH_3O_2 + H_2CO \rightarrow CH_3O_2H + HCO^*$	4.11e5		2.5	_	_	_
79	$CH_3O_2 + CH_4 \rightarrow CH_3 + CH_3O_2H^*$	6e11	5.56e2	2.81	_	_	_
80	$CH_{3}O_{2} + CH_{3}OH \rightarrow CH_{2}OH + CH_{3}O_{2}H^{*}$	1.81e12	1.37e4	0	_	_	_
81	$O + CH_3OH \rightarrow OH + CH_2OH$	3.88e5	3.1e3	0	_	_	_
82	$0 + CH_2O \rightarrow OH + HCO$	8.65e12	4.75e3	0	_	_	_
83	$HO_2 + CH_3OH \rightarrow H_2O_2 + CH_2OH$	9.64e10	1.26e4	0	_	_	_
84	$CH_3O_2H + OH \rightarrow CH_3O_2 + H_2O^*$	1.08e12	-4.4e2	0	_	_	_
85	$CH_3O_2H \rightarrow OH + CH_3O(P = 1 \text{ atm} [40])$	1.95e35	4.75e4	-6.7	_	_	_
86	$CH_3O_2 + CH_3 \rightarrow 2CH_3O^*$	2.41e13	0	0	_	_	_
87	$CH_3O + H_2O \rightarrow CH_3OH + OH$	0.35	1.15e4	3.8	_	_	_
88-89	$CH_{3}OH + OH \rightleftharpoons H_{2}O + CH_{2}OH$	6.64e4	-9.6e2	2.5	1.55e14	2.62e4	0
90-91	$CH_4 + CH_2OH \rightleftharpoons CH_3 + CH_3OH$	2.17e	1.62e4	3.1	3.19e	7.2e3	3.2
92	$O_2 + CH_2OH \rightarrow CH_2O + HO_2$	1.21e12	0	0	_	_	_
93	$O + CH_3O_2H \rightarrow CH_3O_2 + OH^*$	4.15e11	2.76e3	0.57	_	_	_
94	$HO_2 + CH_3O_2H \rightarrow CH_3O_2 + H_2O_2^*$	4.11e5	1.02e4	2.5	_	_	_
95	$OH + CH_3O_2H \rightarrow CH_3O_2 + H_2O^*$	1.08e12	-4.4e2	0	_	_	_
96	$CH_3OH \rightarrow CH_3O + H$	1.2e7	9.96e4	2.39	_	_	_
97	$O + H_2 \rightarrow OH + H$	5.06e4	6.29e3	2.67	_	_	_
98–99	$O_2 + H_2 \rightleftharpoons H + HO_2$	1.44e12	5.56e4	0.17	2.5e13	6.93e2	0
100	$CH_3 + HO_2 \rightarrow CH_4 + O_2$	4.3e11	-4e2	0	_	_	_
101	$H + HO_2 \rightarrow H_2O + O$	3e12	1.72e3	0	_	_	_
102-103	$OH + HO_2 \rightleftharpoons H_2O + O_2$	2e13	0	0	4.65e12	7.44e4	0
104	$CH_3O_2 \rightarrow H + CH_3O + CO_2$	3e13	0	0	_	_	_
105	$HO_2 + CO \rightarrow HCO + O_2$	7.49e1	3.35e4	0.23	_	_	_
106	$HCO + H_{2} \rightarrow H_{2}CO + H_{2}$	1.8e6	1 78e4	2.0	_	_	_
107_108	$H_2 + CO \rightarrow HCO + H$	1.300 1.72e12	1.7004 8.84e4	2.0	1 2e1/	0	_1
107 100	$C_0 + C_0 \rightarrow C_0 + C_0$	2.51e12	4 74e4	0.00	-	-	_
110	$C_{2}H_{1} + O_{2} \rightarrow C_{2}H_{2} + HO_{2}$	4 12e13	5.76e4	0	_	_	_
111	$C_2H_2 + O_2 \rightarrow C_2H_3 + HO_2$	1 2013	7 44e4	0	_	_	_
112	$C_2H_2 + O_2 \rightarrow C_2H_1 + HO_2$	1.2e13	0	0	_	_	_
112	$C_2H_2 + O_2 \rightarrow HCO + H_2CO$	397e12	-2.5e2	0	_	_	_
113	$O_2 + C_2 H \rightarrow CO + HCO$	2 4e12	0	0	_	_	_
115	$O_2 + CH_2 \rightarrow O + H_2CO$	1e13	3 7e3	0	_	_	_
115	$H_2 + C_2 H \rightarrow C_2 H_2 + H_2$	1 15e13	2 8803	0	_	_	_
110	112 + 0211 + 02112 + 11	1.13013	2.0005	0	_	_	-

## О РОЛИ ПЕРОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В РАЗОГРЕВЕ

## Таблица 1. Окончание

№ п/п	Реакции*	<i>А</i> , см <sup>3</sup> моль <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup>	<i>Е,</i> кал/моль	п	A (←), см <sup>3</sup> моль <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup>	$E(\leftarrow),$ кал/моль	n (←)
117	$OH + C_2 H \rightarrow O + C_2 H_2$	1.81e13	6.58e4	0	-	—	-
118	$C_2H_6 + O_2 \rightarrow C_2H_5 + O_2$	6e13	5.19e4	0	—	—	—
119	$OH + CF_3H \rightarrow H_2O + CF_3$	5.76e6	4.29e3	1.8	—	_	—
120	$H + CF_3H \rightarrow H_2 + CF_3$	1.236e4	9.77e3	2.7	—	—	—
121	$CH_3 + CF_3H \rightarrow CH_4 + CF_3$	1.2e11	1.34e4	0	—	—	—

Таблица 2. Реакции, зависящие от M<sup>ii)</sup>

		$A_0$ ,	$E_0,$	no	$A_{\infty},$	$E_{\infty}$ ,	n	
J¶≌ 11/11	т сакции ассоциации	$cm^{6}$ моль $^{-2} c^{-1}$	кал/моль	<i>n</i> 0	$cm^3 monb^{-1} c^{-1}$	кал/моль	$n_{\infty}$	
122	$2CH_3 \rightarrow C_2H_6$	6.2e42	4.31e3	-7.25	1.0e15	0	0.64	
123	$C_2H_2 + H \rightarrow C_2H_3$	1.2e18	3.8e4	0.0	1.81e23	0	-2.0	
124	$H+O_2 \rightarrow HO_2$	2.3e18	0	-0.8	e56 <sup>iii)</sup>	0	0	
125	$2H \rightarrow H_2$	1.8e18	0	-1.0	e56	0	0	
126	$2OH \rightarrow H_2O_2$	3.6e18	0	-0.76	3.6e13	0	0	
127	$OH + H \rightarrow H_2O$	3.00e19	0	-1.0	2.51e13	-1.1e	0.23	
128	$CH_3 + H \rightarrow CH_4$	6.4e23	0	-1.8	2.11e14	0	0	
129	$CH_3 + O_2 \rightarrow CH_3O_2^*$	5.6e25	0	-3.3	3.88e12	6.4e2	0	
130	$2O \rightarrow O_2$	2.9e18	0	-1.0	1e56	0	0	
131	$CO + O \rightarrow CO_2$	1.17e24	4.19e3	-2.79	1.36e10	2.38e3	0	
132	$CH_3 + OH \rightarrow CH_3OH$	3.8e37	1.33e3	-6.2	4.3e15	0	-0.79	
N6 - /-	D	$A_0$ ,	$E_0,$	14	<b>4</b> –1	$E_{\infty},$	14	
JNº 11/11	Реакции диссоциации	$c M^3 MOЛЬ^{-1} c^{-1}$	кал/моль	$n_0$	$A_{\infty}, c$	кал/моль	$n_{\infty}$	
133	$C_2H_6 \rightarrow 2CH_3$	2.7e22	8.33e4	0	7.94e16	8.94e4	0	
134	$C_2H_3 \rightarrow C_2H_2 + H$	3.9e14	3.8e4	0	6.9e12	4.45e4	0	
135	$HCO \rightarrow H + CO$	2.5e14	1.69e4	0	5.e10	1.4e4	0	
136	$CH_3O \rightarrow H + CH_2O$	2.6e13	7.36e4	0	e16	3.42e4	0	
137	$H_2CO \rightarrow HCO + H$	3.73e15	6.58e4	0	8.15e15	8.77e4	0	
138	$H_2CO \rightarrow CO + H_2$	5.66e15	0.26e6	0	3.7e13	7.2.e4	0	
139	$HO_2 \rightarrow H + O_2$	2.1e15	4.59e4	0	e56	0	0	
140	$C_2H_5 \rightarrow C_2H_4 + H$	e17	3.11e4	0	4.9e9	3.72e4	1.2	
141	$C_2H_4 \rightarrow C_2H_2 + H_2$	3.6e16	7.13e4	0	e56	0	0	
142	$H_2O \rightarrow H + OH$	2.2e16	1.05e5	0	e56	0	0	
143	$H_2O_2 \rightarrow 2OH$	1.2e17	4.55e4	0	3.5e13	4.85e4	0	
144	$CH_3OH \rightarrow CH_3 + OH$	6.6e16	6.57e4	0	1.7e16	9.09e4	0	
145	$CH_4 \rightarrow CH_3 + H$	4.52e17	0.37e6	0	2.4e16	1.05e5	0	
145	$CH_4 \rightarrow CH_3 + H$	4.52e17	0.37e6	0	2.4e16	1.05e5	0	
146	$CH_3O_2 \rightarrow CH_3 + O_2^*$	6.74e48	3.32e4	-10	4.5e13 (e11**)	3.14e4 (3.32e4)	0	
147	$CH_3OH \rightarrow H + CH_2OH$	2e17	7.55e4	0	1.64e7	9.19e4	2.55	
148	$O_2 \rightarrow 2O$	1.8e18	1.18e5	-1.0	e56	0	0	
149	$CH_2OH \rightarrow CH_2O + H$	4.51e25	3.42e4	-2.5	7e13	2.96e4	0	
150	$H_2 \rightarrow 2H$	8.48e19	1.04e5	-1.1	e56	0	0	

<sup>i)</sup> Константы скорости всех реакций в табл. 1 и 2 описываются выражением  $k = A \exp(-E/RT)T^{n}$ .

<sup>ii)</sup> Эффективные константы описываются выражением  $k_{9\phi} = k_0 k_{\infty} [M]/(k_0 [M] + k_{\infty})$ . Здесь  $[M] = [M_0]O_2^{0}\Sigma$ , где  $[M_0]$  – полная концентрация смеси,  $O_2^0 -$ доля  $O_2$  в смеси,  $\Sigma = Ch^{O_2} + \alpha Ch^{CH_4} + \beta Ch^{H_2O} + \gamma Ch^{N_2} + ... - сумма чисел Chaperon столкновительной эффективности компонентов, взятых в их долях к кислороду.$ 

<sup>iii)</sup> е56 — число, нивелирующее значение  $k_{\infty}$  в формуле  $k_{9\phi}$ , — признак отсутствия д анных по  $k_{\infty}$ .

\* Состав реакций низкотемпературного метил-пероксидного блока (и их константы скорости) в основном соответствуют принятым в [29], а термохимические данные участвующих в нем компонентов взяты из [40]. Данные по константам скорости всех остальных реакций согласованы с [42, 43].

\*\* По данным равновесия  $CH_3 + O_2 \rightleftarrows CH_3O_2$  [26].

ных условиях, что и в расчетах. Отсутствие же этого механизма приводит к наибольшему отклонению от экспериментов, особенно вблизи стехиометрии.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

Механизм окисления метана в волнах горения при P = 1 атм<sup>i)</sup>

## ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена по гос. заказу (№ 0089-2014-0034) и частично по Программе Президиума РАН-19-038.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Law C.K. // Proc. Combust. Inst. 2007. V. 31. № 1. P. 1.
- Smith J.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, 1999. http://www.me.berkeley.edu/gri\_mech
- Wang H., You X., Joshi A., Davis S.G., Laskin A., Egolfopoulos F.N., Law C.K. USC Mech II, 2007. http://ignis.usc.edu/USC\_mech\_II
- http://c3.nuigalway.ie/Mechanism\_release/validation.html
- Dixon-Lewis G. // Proc. R. Soc. Lond. A. 1967. V. 298. P. 495.
- Dixon-Lewis G. // Proc. R. Soc. Lond. A. 1968. V. 307. P. 111.
- 7. *Бунев В.А., Панфилов В.Н., Бабкин В.С.* // Физика горения и взрыва. 2007. Т. 43. № 2. С. 3.
- 8. Азатян В.В., Андрианова З.С., Иванова А.Н. // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 3. С. 358.
- 9. Иванова А.Н., Андрианова З.С. // Изв. АН. Сер. хим. 2011. № 7. С. 1425.
- Kéromnès A., Metcalfe W.K., Heufer K.A., Donohoe N., Das A.K., Sung C.-J., Herzler J., Naumann C., Griebel P., Mathieu O., Krejci M.C., Petersen E.L., Pitz W.J., Curran H.J. // Combust. Flame. 2013. V. 160. P. 995.
- Азатян В.В., Андрианова З.С., Иванова А.Н., Карнаух А.А., Павлов В.А. // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 10. С. 1553.
- 12. Иванова А.Н., Тарнопольский Б.Л., Карнаух А.А. // Кинетика и катализ. 1997. Т. 38. № 4. С. 485.
- Andrianova Z.S., Ivanova A.N., Karnaukh A.A. Zel'dovich Memorial: Accomplishments in the Combustion Science in the Last Decade / Eds. Borisov A.A., Frolov S.V. M.: TORUS PRESS, 2015. V. 2. P. 3.
- 14. Smoot L.D., Hecker W.C., Williams G.A. // Combust. Flame. 1976. V. 26. P. 323.
- 15. Tsatsaronis G. // Combust. Flame. 1978. V. 33. P. 217.
- 16. Bechtel J.H., Blint R.J., Dasch C.J., Weinberger D.A. // Combust. Flame. 1981. V. 42. P. 197.

- 17. *Lee S.D., Chang S.H.* // Combust. Flame. 1994. V. 98. P. 80.
- Peeters J., Mahnen G. // 14th Symp. (Int.) on Combustion. The Combustion Institute: Pittsburgh, 1973. P. 133.
- Dmitriev A.M., Knyazkov D.A., Bolshova T.A., Tereshchenko A.G., Paletsky A.A., Shmakov A.G., Korobeinichev O.P. // Combust. Flame. 2015. V. 162. P. 3946.
- 20. *Andrews G.E., Bradley D.* // Combust. Flame. 1972. V. 19. P. 275.
- 21. Бабкин В.С., Козаченко Л.С., Кузнецов И.Л. // Прикл. механика и техн. физика. 1964. № 3. С. 145.
- 22. Бабкин В.С., Козаченко Л.С. // Физика горения и взрыва. 1966. Т. 2. С. 77.
- Налбандян А.Б., Манташян А.А. Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях. Ереван: Изд-во АН Арм. ССР, 1975. 259 с.
- 24. *Hochanadel C.J., Ghormley J.A., Boyle J.W., Ogren P.J.* // J. Phys. Chem. 1977. V. 81. № 1. P. 26.
- 25. Fernandes R.X., Luther K., Troe J. // J. Phys. Chem. A. 2006. V. 110. № 13. P. 4442.
- Slagle I.R., Gutman D. // J. Am. Chem. Soc. 1985.
   V. 107. P. 5342.
- 27. Семенов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1958. 686 с.
- 28. Melvin A. // Combust. Flame. 1966. V. 10. P. 120.
- 29. Веденеев В.И., Гольденберг М.Я., Горбань Н.И., Карнаух А.А., Тейтельбойм М.А. // Кинетика и катализ. 1988. Т. 29. № 6. С. 1297.
- Веденеев В.И., Карнаух А.А., Манташян А.А., Тейтельбойм М.А. // Кинетика и катализ. 1990. Т. 31. № 1. С. 8.
- 31. Vanpee M. // C. R. Acad. Sci. Paris. 1956. V. 243. P. 8041.
- Соколов О.В., Парфенов Ю.В., Арутюнов В.С., Басевич В.Я., Веденеев В.И. // Изв. АН. Сер. хим. 1996. № 10. С. 2445.
- 33. *Карнаух А.А., Иванова А.Н.* // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46. № 1. С. 14.
- 34. *Metcalfe W.K., Burke S.M., Ahmed S.S., Curran H.J. //* Int. J. Chem. Kinet. 2013. V. 45. P. 638.
- 35. Иванова А.Н., Тарнопольский Б.Л. Программа ДКС-интегрирования диффузионно-кинетических систем и анализ устойчивости стационарных решений. Препринт. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1985. 13 с.
- 36. Азатян В.В., Сайкова Г.Р. // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 10. С. 1640.
- Dyakov I.V., Konnov A.A., De Ruyck J., Bosschaart K.J., Brock E.C.M., De Goey L.P.H. // Combust. Sci. Technol. 2001. V. 172. P. 81.
- Dirrenberger P., Le Gall H., Bounaceur R., Herbinet O., Glaude P.-A., Konnov A., Battin-Leclerc F. // Energy Fuel. 2011. V. 25. P. 3875.
- Rozenchan G., Zhu D.L., Law C.K. // Proc. Combust. Inst. 2002. V. 29. P. 1461.
- 40. *Rasmussen Ch.L., Jacobsen J.G., Glarborg P. //* Int. J. Chem Kinet. 2008. V. 40. P. 778.

- Karnaukh A., Ivanova A. // Digital Proc. 8th Europ. Combust. Meeting (ECM 2017). Dubrovnik: Combust Inst., 2017. P. 2175.
- 42. Baulch D.L., Cobos C.J., Cox R.A., Frank P., Hayman G., Just Th., Kerr J.A., Murrells T., Pilling M.J., Troe J.,

*Walker R.W., Warnatz J. //* Combust. Flame. 1994. V. 98. P. 59.

Standard Reference Database 17, Version 7.0 (Web Version), Release 1.6.8 Data Version 2015.09. https://kinetics.nist.gov/kinetics/index.jsp

## On the Role of Peroxide Compounds in Heating the Cold Zone of Combustion Waves of Methane–Air Mixtures under Atmospheric Pressure

A. A. Karnaukh<sup>1, \*</sup> and A. N. Ivanova<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Akademika Semenova Ave. 1, Chernogolovka, 142432 Russia \*e-mail: karnau@icp.ac.ru

To study the role of reactions of  $CH_3O_2$  radicals in the unsteady process of formation and propagation of methane combustion waves in air at P = 1 atm, they were mathematically simulated using a kinetic model supplemented by a block of these reactions. The influence of this block is limited by the decomposition reaction of  $CH_3O_2 \rightarrow CH_3 + O_2$  (II), therefore, standard calculations in a wide range of compositions were performed with a smaller value of the rate constant  $k_{2\infty}$  of this reaction, and additional ones with its larger meaning. Also, for mixtures containing 5, 9, and 16%  $CH_4$ , calculations were performed without taking into account the  $CH_3O_2$  radicals. All the calculated data obtained (by flame velocities and the structure of their preheating zones) are compared with each other and with experimental values. According to the results of standard calculations, for mixtures containing 5, 9, and 16%  $CH_4$ , the space profiles of temperature and substances are presented and for 9%  $CH_4$  – also in time. To characterize the structure of the combustion wave from these data, two small kinetic schemes were selected that are determined by the low-temperature kinetics of  $HO_2$  and  $CH_3O_2$  radicals. Based on them, analytical criteria were obtained, the calculations by which self-ignition temperatures (taking into account the state of various points of the preheating zone) characterize the change in the activity of the system up to its coldest point.

**Keywords:** methane, combustion wave, preheating zone, peroxide mechanism, combustion wave velocity, self-ignition limit, Jacobi matrix determinant