

УПРОЩЕНИЕ МЕХАНИЗМА ГОРЕНИЯ ВОДОРОДА

В. Г. Матвеев

Институт проблем химической физики в Черноголовке РАН, 142432 Черноголовка

Создан комплекс программ, позволяющий провести термодинамический анализ сложной химической реакции. Из максимально полной схемы горения водорода найдены упрощенные механизмы, описывающие известные экспериментальные данные.

Реакция окисления водорода достаточно хорошо изучена [1]. Для набора частиц H_2 , O_2 , OH , H , O , HO_2 , H_2O , H_2O_2 известен максимально полный механизм горения [2, 3] (см. таблицу), проанализированы роль отдельных реакций и пределы воспламенения (см. обзор в [4]). Достаточно большая схема из 42 реакций была использована в [5] для сравнения с экспериментом. Однако непосредственное использование параметров, рекомендованных в [4] или [6], не позволяет описать пределы воспламенения [1] или кинетику окисления водорода [7], некоторые параметры приходится подбирать. В данной работе создан комплекс программ, позволяющий с помощью метода термодинамического анализа [4] получать упрощенный механизм.

Для условий эксперимента [7] из максимально полного механизма (см. таблицу) была получена достаточно простая схема:

1. $H_2 + O_2 \longrightarrow 2OH$,
2. $H_2 + OH \longleftrightarrow H_2O + H$,
3. $O_2 + H \longleftrightarrow OH + O$,
4. $H_2 + O \longleftrightarrow OH + H$,
8. $H + OH + M \longrightarrow H_2O + M$,
11. $O_2 + H + M \longrightarrow HO_2 + M$,
16. $H + HO_2 \longrightarrow 2OH$,
32. $H \longrightarrow \text{стенка}$.

Эта схема использовалась в обратной задаче с применением метода наискорейшего спуска по алгоритму, предложенному в [8], для определения констант прямых реакций. Константы

обратных реакций вычисляли по термодинамическим константам равновесия [9]. Константы скорости гетерогенных реакций k_g (1/с) рассчитывали по формуле Семенова [10] для сферического сосуда:

$$k_g = \frac{4\pi}{d^2} D \left(\frac{T}{T_0} \right)^{1,75} \frac{p_0}{p}, \quad (1)$$

где d — диаметр сосуда, см; D — коэффициент диффузии, $D = 0,34 \text{ см}^2/\text{с}$ для OH , $1,43 \text{ см}^2/\text{с}$ для H , $0,36 \text{ см}^2/\text{с}$ для O , $0,198 \text{ см}^2/\text{с}$ для HO_2 ; T , p — температура и давление в эксперименте, а T_0 , p_0 — в нормальных условиях. Значения этих констант оказались в 20 раз больше, чем полученные при решении обратной задачи. Поэтому при определении пределов воспла-

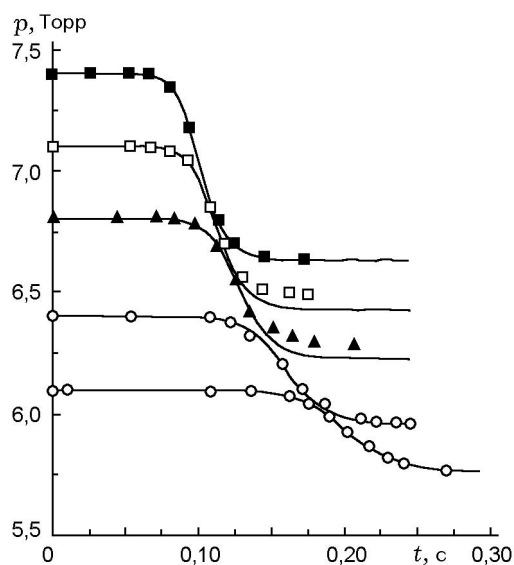


Рис. 1. Кинетические кривые окисления водорода стехиометрической смеси $H_2 + O_2$:

точки — экспериментальные данные [7] для начальных давлений 7,4; 7,1; 6,8; 6,4 и 6,1 Торр, сплошные кривые — расчет по максимальному механизму, параметры см. в таблице

Максимальная схема, механизм и параметры

Реакции	A^+	n^+	E^+	A^-	n^-	E^-
1. $H_2 + O_2 \longleftrightarrow 2OH$	$2,81 \cdot 10^{10} *$	0	38,90	$6,24 \cdot 10^8$	0	20,38
2. $H_2 + OH \longleftrightarrow H_2O + H$	$8,65 \cdot 10^{10} *$	0	5,4	$3,21 \cdot 10^{11}$	0	20,82
3. $O_2 + H \longleftrightarrow OH + O$	$4,42 \cdot 10^{11} *$	0	17,60	$2,20 \cdot 10^{10}$	0	0,98
4. $H_2 + O \longleftrightarrow OH + H$	$7,07 \cdot 10^7 *$	1	8,95	$3,15 \cdot 10^8$	1	7,05
5. $H_2O + O \longleftrightarrow 2OH$	$8,00 \cdot 10^{10}$	0	18,80	$9,63 \cdot 10^9$	0	1,47
6. $H + H + M \longleftrightarrow H_2 + M$	$2,00 \cdot 10^8$	0	0	$2,20 \cdot 10^{16}$	-1	103,26
7. $O + O + M \longleftrightarrow O_2 + M$	$4,53 \cdot 10^8$	0	0,53	$4,37 \cdot 10^{17}$	-1	118,50
8. $H + OH + M \longleftrightarrow H_2O + M$	$1,27 \cdot 10^{16} *$	-2	0	$1,81 \cdot 10^{16}$	0	118,20
9. $OH + OH + M \longleftrightarrow H_2O_2 + M$	$9,10 \cdot 10^8$	0	0	$9,53 \cdot 10^{15}$	0	51,06
10. $OH + O + M \longleftrightarrow HO_2 + M$	$8,50 \cdot 10^{10}$	0	6,69	$1,11 \cdot 10^{17}$	0	73,50
11. $H + O_2 + M \longleftrightarrow HO_2 + M$	$3,78 \cdot 10^9 *$	0	-1,89	$2,48 \cdot 10^{14}$	0	48,30
12. $H_2 + HO_2 \longleftrightarrow H_2O_2 + H$	$9,50 \cdot 10^8$	0	21,80	$3,38 \cdot 10^9$	0	4,15
13. $H_2 + HO_2 \longleftrightarrow H_2O + OH$	$1,50 \cdot 10^8$	0	24,80	$9,71 \cdot 10^5$	0,5	77,94
14. $H_2O + HO_2 \longleftrightarrow H_2O_2 + OH$	$4,00 \cdot 10^{10}$	0	34,00	$3,83 \cdot 10^{10}$	0	4,08
15. $HO_2 + HO_2 \longleftrightarrow H_2O_2 + O_2$	$4,00 \cdot 10^9$	0	0	$1,11 \cdot 10^9$	0,5	41,70
16. $H + HO_2 \longleftrightarrow OH + OH$	$8,90 \cdot 10^9$	0	2,58	$4,28 \cdot 10^8$	0	37,13
17. $H + HO_2 \longleftrightarrow H_2O + O$	$2,00 \cdot 10^{10}$	0	3,58	$7,99 \cdot 10^9$	0	58,62
18. $H + HO_2 \longleftrightarrow H_2 + O_2$	$5,00 \cdot 10^9$	0	1,20	$1,08 \cdot 10^{10}$	0	54,27
19. $O + HO_2 \longleftrightarrow OH + O_2$	$6,00 \cdot 10^{10}$	0	0	$5,86 \cdot 10^{10}$	0	51,17
20. $H + H_2O_2 \longleftrightarrow H_2O + OH$	$1,30 \cdot 10^{12}$	0	11,90	$6,52 \cdot 10^{11}$	0	79,53
21. $O + H_2O_2 \longleftrightarrow OH + HO_2$	$4,00 \cdot 10^{10} *$	0	1,30	$5,02 \cdot 10^{10}$	0	13,89
22. $H_2 + O_2 \longleftrightarrow H_2O + O$	$8,00 \cdot 10^{10}$	0	57,62	$4,00 \cdot 10^{10}$	0	61,28
23. $H_2 + O_2 + M \longleftrightarrow H_2O_2 + M$	$5,00 \cdot 10^6$	0	21,90	$1,16 \cdot 10^{12}$	0	54,44
24. $OH + M \longleftrightarrow O + H + M$	$4,00 \cdot 10^{13}$	0	105,3	$6,31 \cdot 10^8$	0	3,94
25. $HO_2 + OH \longleftrightarrow H_2O + O_2$	$3,00 \cdot 10^{10}$	0	0,6	$8,75 \cdot 10^9$	0,5	69,97
26. $H_2 + O + M \longleftrightarrow H_2O + M$	$5,00 \cdot 10^8$	0	0	$1,17 \cdot 10^{14}$	0	116,78
27. $H_2O + O + M \longleftrightarrow H_2O_2 + M$	$9,00 \cdot 10^7$	0	13,00	$1,13 \cdot 10^{14}$	0	46,73
28. $H_2O_2 + O \longleftrightarrow H_2O + O_2$	$2,00 \cdot 10^8$	0	29,00	$2,01 \cdot 10^8$	0	113,24
29. $H_2O_2 + H_2 \longleftrightarrow 2H_2O$	$2,00 \cdot 10^{10}$	0	22,00	$3,72 \cdot 10^9$	0	105,06
30. $HO_2 + H + M \longleftrightarrow H_2O_2 + M$	$3,00 \cdot 10^8$	0	1,50	$1,51 \cdot 10^{14}$	0	87,11
31. $OH + \text{стенка} \longleftrightarrow OH_s$	30,4	0	0	0,1	0	0
32. $H + \text{стенка} \longleftrightarrow H_s$	10,5 *	0	0	0,1	0	0
33. $O + \text{стенка} \longleftrightarrow O_s$	29,5	0	0	0,1	0	0
34. $HO_2 + \text{стенка} \longleftrightarrow HO_{2s}$	46,4	0	0	0,1	0	0

Примечание. A — предэкспонент в (л/моль)/с для бимолекулярных и в (л/моль)²/с для тримолекулярных реакций, n — показатель степени температуры, E — энергия активации в ккал/моль, индексом «плюс» обозначены параметры для прямой реакции, «минус» — для обратной реакции; звездочкой обозначены предэкспоненты, полученные в данной работе.

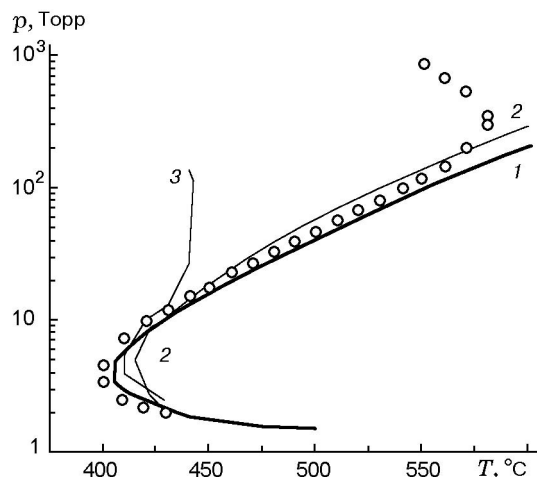


Рис. 2. Пределы воспламенения стехиометрической смеси $\text{H}_2 + \text{O}_2$:

расчеты: 1 — по максимальному механизму, параметры см. в таблице, 2 — по укороченному механизму М-I, 3 — по укороченному механизму М-II; кружки — экспериментальные данные [1]

менения константы гетерогенных реакций вычисляли по формуле (1) с множителем $1/20$.

Полученные константы отличались от рекомендованных в [4, 6] не более чем в три раза. С использованием этих констант в полной схеме (см. таблицу) описаны кинетические кривые горения водорода [7] (рис. 1), получено хорошее согласие с экспериментальными данными для первого и второго пределов воспламенения (рис. 2, кривая 1). Эти константы применялись при термодинамическом анализе. Исключая все реакции, термодинамическая доля* которых в любой момент времени от начала реакции до достижения практически равновесного состояния составляет менее 0,01, был получен укороченный механизм М-I из 11 обратимых реакций — 1, 2, 3, 4, 11, 16, 18, 31, 32, 33, 34 (см. рис. 2, кривая 2). При этом наблюдается небольшое изменение пределов воспламенения. Механизм М-II получен при отбрасывании (из указанных 11 реакций) реакций 18 и 33, доли которых наиболее малы. При расчетах по механизму М-II наблюдается значительное отклонение верхнего предела при $p > 10$ Торр (см. рис. 2, кривая 3).

*Термодинамическая доля реакции определяется как отношение скорости изменения свободной энергии Гиббса в i -й реакции (dG_i/dt) к скорости изменения свободной энергии Гиббса во всех реакциях ($\sum_i dG_i/dt$) данного механизма.

Таким образом, в данной работе показано, что применение термодинамического анализа позволяет сократить механизм с сохранением достаточной точности описания процесса: механизм М-I в интервале давлений $1 \div 200$ Торр и температур $400 \div 600$ °С почти полностью совпадает с максимальным механизмом, термодинамическая доля характеризует значимость реакции в течение всего процесса.

Автор выражает благодарность А. Н. Ивановой и Б. Л. Тарнопольскому за предоставленные программы расчетов кинетики химических реакций и критических условий и за полезное обсуждение работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Льюис Б., Эльбе Г. Горение, пламя и детонация в газах. М.: Наука, 1975.
2. Димитров В. И., Азатян В. В. Максимальный кинетический механизм окисления H_2 // Вопросы газодинамики. Новосибирск: ИГПМ, СО АН СССР, 1975. С. 69–73.
3. Dimitrov V. I. The maximum kinetic mechanism rate constants in the $\text{H}_2\text{--O}_2$ mixtures // React. Kinetic Catal. Lett. 1977. V. 7, N 1. P. 81–86.
4. Димитров В. И. Простая кинетика. Новосибирск: Наука, 1982.
5. Maas U., Pope S. B. Simplifying chemical kinetics: Intrinsic low-dimensional manifolds in composition space // Combust. Flame. 1992. V. 88, N 2. P. 239–264.
6. Baulch D. L., Cobos C. J. et al. Summary table of evaluated kinetic data for combustion modeling: Supplement 1 // Combust. Flame. 1994. V. 98, N 1. P. 59.
7. Kovalski A. A. // Phys. Z. Sow. 1933. Bd 4. S. 723 — см.: Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е. Кинетика газофазных реакций. М.: Наука, 1974.
8. Брин Э. Ф., Павлов Б. В. Применение одной модификации градиентного метода поиска экстремума для оценки кинетических параметров // Кинетика и катализ. 1975. Т. 16, № 1. С. 233.
9. Термодинамические свойства индивидуальных веществ // Под ред. В. П. Глушко. М.: Изд-во АН СССР, 1962. Т. 1.
10. Семенов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1958.

Поступила в редакцию 9/IV 1997 г.,
в окончательном варианте — 17/VI 1999 г.