

УДК 541.124.7:547.211:542:943

О ПРИРОДЕ НЕМОНОТОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ ПРЕДЕЛОВ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ ПО ДАВЛЕНИЮ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ СМЕСЕЙ $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$

© 2023 г. А. А. Карнаух^а, *, А. Н. Иванова^а

^аФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН, просп. Акад. Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

*e-mail: karnau@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 02.08.2022 г.

После доработки 23.01.2023 г.

Принята к публикации 24.01.2023 г.

В настоящей работе впервые для стехиометрических смесей метан–кислород двумя численными кинетическими методами воспроизведена немонотонная граница области “3-х пределов по давлению”, полученная сотрудниками Н.Н. Семенова экспериментально в широкой интервале давлений ~20–600 Торр. В области параметров проведено моделирование задержек самовоспламенения, где по задержкам также были экспериментально найдены 3 предела по давлению. В данном случае для расчетов задержек воспламенения применена нелинейная схема окисления метана (150 реакций). По линейной части этой же схемы (~20 реакций метил-пероксидного цикла) впервые получены формулы соответствующего ей детерминанта матрицы Якоби и для каждой заданной температуры из уравнения, определяющего его нуль, найдены три корня по давлению, по которым построена немонотонная пограничная линия области самовоспламенения. Показана удовлетворительная сходимость экспериментальных и расчетных данных как по временам задержек, так и по положению пределов в P – T -пространстве.

Ключевые слова: метан, кислород, стехиометрические смеси, эксперименты школы Семенова, три предела по давлению, моделирование

DOI: 10.31857/S0453881123030048, **EDN:** FXSLOF

ВВЕДЕНИЕ

В значительном числе работ Н.Н. Семенова с сотрудниками и их зарубежных коллег (в начале 30-х гг. XX-го в.) проводились экспериментальные наблюдения и разработка теоретических подходов к объяснению кинетической природы самовоспламенения (СВ) множества газовых горючих смесей [1, 2]. Особые проблемы возникали при трактовке немонотонного влияния на кинетику процесса начальных параметров — давления, состава смесей, температуры, гетерогенных факторов.

В экспериментах группы сотрудников Семенова определяли задержки самовоспламенения (ЗС) в стехиометрических смесях метана [3–5] и этана [6] с кислородом, а по ним — немонотонные по давлению границы области воспламенения (ОВ), связанные с существованием низкотемпературного “полуострова воспламенения”. Также в работе [5] был выявлен эффект сокращения раз-

меров “полуострова” по мере обогащения или обеднения смесей метана с кислородом относительно стехиометрии. Причем в первом случае он уменьшался вплоть до пропадания. В 50-е гг. Van-pree M.C.R. [7] тоже провел эксперименты с богатыми смесями $2\text{CH}_4 + \text{O}_2$, близкие по условиям к таковым в опытах группы Семенова [5]. В этих случаях он обратил внимание не на сокращение размеров низкотемпературного “полуострова”, а на полное его исчезновение. Вместо этого он нашел замкнутую область “холодных пламён”, причем значительно выше по давлению, чем на 2-м пределе. Оказалось, что эта область имеет *немонотонную по температуре нижнюю границу*, а роль верхней была приписана уже известной тогда границе 3-го предела по давлению для стехиометрических смесей метана с кислородом.

В последние годы авторы [8, 9], возможно, не знавшие подробно работ [5, 7], активно рассматривали возможность численного моделирования явления *трех пределов по давлению* в кислородных смесях с существенно обогащенным топливом, таким как водород + метан или метан + пропан и т.д. В численных кинетических расчетах с помо-

Сокращения и обозначения: МПМ — метил-пероксидный механизм; СВ — самовоспламенение; ЛС — линейная схема; ЗС — задержка самовоспламенения; ОВ — область воспламенения; ДМЯ — детерминант матрицы Якоби для ЛС.

щью обширных стандартных схем они установили существование указанного эффекта в таких смесях с участием H_2 , если его содержание было не менее 5%. Кроме того, как уже упоминалось выше в связи с экспериментами [5, 7], даже в умеренно богатых смесях чистого метана с кислородом немоноктонность по давлению маловероятна. Выполненные авторами [8, 9] расчеты в подобном случае с пропаном показали немоноктонность пределов воспламенения, но только по температуре, а по давлению при каждой температуре имелся лишь один предел.

Заметим, что сотрудники Семенова, проводившие тонкие кинетические измерения в работах [3–6], уже использовали логику его идей [1, 10] для кинетического толкования полученных результатов в терминах ролей отдельных элементарных стадий в разветвленно-цепном процессе вдоль немоноктонной границы ОВ. Однако задача кинетического описания указанных явлений, возникшая более 90 лет назад, до сих пор остается актуальной.

С учетом данных экспериментов [3, 5, 7] о различиях в поведении смесей метана с кислородом разного состава в настоящей работе поставлена задача численного кинетического исследования именно стехиометрических смесей кислород–метан, для которых немоноктонность границ воспламенения по давлению наиболее ярко выражена. Для этого применено два подхода к описанию пределов воспламенения – прямой расчет кинетики задержек в условиях экспериментов и получение “области 3-х пределов воспламенения” путем определения корней уравнения нуля детерминанта Якобиана кинетической системы.

Первый подход предназначен для расчета времен ЗС в условиях работ [3–5] и сравнения их величин с найденными экспериментально. Как основа механизма для этих расчетов нами в [11, 12] была предложена нелинейная по радикалам схема “медленного окисления метана” (достигшая в [12] ~150 реакций). В ней также содержатся ~20 реакций линейного механизма с участием радикалов CH_3O_2 , которые могут быть ответственны не только за замедленный ход реакции (и существование задержки горения), но и за начальное разветвленно-цепное развитие процесса вдоль линии “3-х пределов воспламенения”. На этом основано применение другого подхода, также использованного нами ранее, например, в [11–13], который заключается в нахождении критического значения параметра (в данном случае давления), соответствующего переходу через нуль максимального собственного значения λ матрицы Якоби (J) кинетической системы, линеаризованной на ее начальном состоянии. Это значение находится из уравнения $\text{Det}(J(P, T)) = 0$. Заметим, что в кинетических расчетах по “большому” механизму также возможно определение текущей

величины λ , положительной вплоть до окончания процесса. Но именно для начальной стадии характерно значение λ , иногда во много раз большее, чем при следующем за ней медленном режиме задержки.

Очевидно, что для определения предела из уравнения $\text{Det}(J(P, T)) = 0$ нет необходимости использовать матрицу Якоби всей кинетической системы [12], и достаточно выделить из схемы ее часть, описывающую начальную стадию процесса, линейного по радикалам и промежуточным реагентам. В настоящей работе этой схеме содержит 13 реакций с участием радикалов O , HO_2 , CH_3 , CH_3O , H , HCO , OH , CH_3O_2 и молекул $\text{CH}_3\text{O}_2\text{H}$, CH_2O (см. схему в табл. 1) плюс несколько реакций гибели активных частиц, которые в таблице не приведены. Факт появления при некотором значении параметра положительного собственного значения матрицы Якоби именно для данной схемы означает, что это значение критическое.

Получение аналитических формул детерминанта матрицы Якоби кинетической системы, линеаризованной на ее начальном состоянии, при большом числе реагентов (уже >5) – это достаточно громоздкая процедура. Для ее упрощения, например, в работе [13], Б.Л. Тарнопольским была создана специальная программа аналитических выкладок, которая по заданной схеме реакций вычисляет вклады в детерминант матрицы Якоби – отдельно положительные A (от разветвленных циклов) и отрицательные B (от всех остальных). Для нормировки оба выражения делятся на один и тот же положительный множитель, после чего вопрос сводится к решению уравнения $A - B = 0$ относительно того параметра, критическое значение которого ищется при всех остальных фиксированных значениях параметров, соответствующих начальному состоянию системы.

1. ЗАДЕРЖКИ САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ СМЕСЕЙ $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$, ИЗМЕРЕННЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО И РАССЧИТАННЫЕ КИНЕТИЧЕСКИ ДЛЯ ДВУХ ТЕМПЕРАТУР ВНУТРИ “ПОЛУОСТРОВА”

На рис. 1а и 1б, соответствующих температурам 918 и 943 К, представлены для сравнения экспериментальные и расчетные зависимости ЗС смесей $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$ от давления в статическом реакторе ($d = 3$ см). При обеих температурах серии расчетов величины задержек ведут себя одинаково – уменьшаются при удалении от нижней границы в сторону к верхней. Но при $T = 943$ К разница между максимальными задержками обоего типа (180 с в эксперименте и 118 с в расчете) совсем невелика (при $P \geq 37$ Торр), тогда как при $T = 918$ К максимальная экспериментально изме-

Таблица 1.

№ п/п	Реакция	k_0	E_0	n_0	k_∞	E_∞	n_∞
I	$\text{CH}_3 + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{M}$	5.6×10^{25}	0.0	-3.3	3.88×10^{12}	6.4×10^2	0
II	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2\text{H} + \text{CH}_3$	1.8×10^{12}	1.85×10^4	—	—	—	—
III	$\text{CH}_3\text{O}_2\text{H} + \text{M} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{OH} + \text{M}$	3.9×10^{42}	4.7×10^4	-7.5	4.05×10^{19}	4.4×10^4	-1.15
IV	$\text{OH} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	7.95×10^6	2.7×10^3	1.92	—	—	—
V	$\text{HO}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$	1.8×10^{12}	1.9×10^4	0.0	—	—	—
VI	$\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3$	1.6×10^{11}	1.08×10^4	0.0	—	—	—
VII	$\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{CO} + \text{HO}_2$	6×10^{10}	2.61×10^3	0.0	—	—	—
VIII	$\text{H}_2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{HCO}$	2×10^{13}	3.8×10^4	0.0	—	—	—
IX	$\text{HCO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{CO}$	3.3×10^{13}	0.0	-0.4	—	—	—
X	$\text{HCO} + \text{M} \rightarrow \text{H} + \text{CO} + \text{M}$	0.25×10^{15}	1.69×10^4	0.0	5.0×10^{10}	1.4×10^4	0
XI	$\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$	2×10^{14}	1.68×10^4	0.0	—	—	—
XII	$\text{O} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{OH} + \text{CH}_3$	1.2×10^7	7.42×10^3	1.55	—	—	—
XIII	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{O}_2 + \text{M}$	6.74×10^{48}	3.32×10^4	-10	$(0.45 \times 10^{14}) - (1 \times 10^{11})$	$(3.32 \times 10^4) - (3.14 \times 10^4)$	0

Примечание. Размерности констант скорости реакций стандартные (СИ), с учетом мольного порядка реакции (0, 1, 2) на единицы объема реактора и времени — с^{-1} , $\text{моль см}^{-3} \text{с}^{-1}$ и $(\text{моль см}^{-3})^2 \text{с}^{-1}$ соответственно. Параметры констант, зависящих от давления (через полную концентрацию M), вычисляются по формуле: $k(M) = k_0 k_\infty M / (k_0 M + k_\infty)$ с известными константами k_0 и k_∞ .

ренная задержка (1088 с при $P \leq 44$ Торр) превышает максимальную расчетную величину в 3 раза (300 с при $P = 37$ Торр). Все же видно, что при $T = 918$ К расчетные точки намного ниже экспоненты экспериментальной кривой задержек. То есть можно полагать, что реальная максимальная задержка еще больше, чем 1080 с!?

Для проверки данной гипотезы при начальных условиях $T = 918$ К и $P = 37$ Торр нами проведен дополнительный расчет задержки воспламенения с учетом в схеме реакции гибели на стенке активных молекул CH_2O . Основанием для этого служат результаты экспериментов с добавками инертного газа (аргона), полученные в работе [5]. Было показано, что на 1-м пределе на стенке может происходить как разветвление, так и гибель с участием таких молекул. Решение (черная звездочка на рис. 1а) в этом случае дает задержку (≥ 1700 с) большую, чем 1400 с — предел наблюдений, установленный в [3–5] за “видимым глазом излучением ОН радикалов, появляющемся внезапно”. Но, “сливаясь” с условно продолженной кривой экспериментальных задержек (при давлении $P = 37$ Торр, где эксперимент не проводился), эта расчетная точка определенно указывает на торшение процесса гибели CH_2O вблизи нижнего предела. На пересечении линий обеих температур с нижней и верхней (1-ой и 2-ой) границами “полуострова” точки соответственно наименьшего и наибольшего давлений диапазона

можно оценить как *пары предельных*. В экспериментах это 44 (37 согласно нашим расчетам) и 75 Торр для $T = 918$ К и 37 и ~125 Торр для $T = 943$, кривую “exp” с реальными точками линии 3-х пределов по давлению из [5] см. на рис. 2.

2. ВЫЧИСЛЕНИЕ ПРЕДЕЛОВ ПО АНАЛИТИЧЕСКИ ПРЕДСТАВЛЕННОМУ УРАВНЕНИЮ $\text{Det}(J(P, T)) = 0$ ДЛЯ МАТРИЦЫ ЯКОБИ J , СООТВЕТСТВУЮЩЕЙ СХЕМЕ

В СХЕМЕ (табл. 1) все реакции являются линейными по концентрациям радикалов и активных промежуточных частиц, ведущих цепи. Они конкурируют с отсутствующими здесь реакциями гибели на стенке радикалов О, HO_2 , CH_3 , HCO , OH , а в специальном случае — CH_2O . Константы их гибели на стенке (k_g) вычисляли по формулам, принятым в [14]:

$$k_g = k_{gd} k_{gk} / (k_{gd} + k_{gk}),$$

$$k_{gd} = 2/r D_0 / r^2 (T/273)^{1.5} \times 760/P,$$

$$k_{gk} = 2/r (8RT/\pi\mu)^{0.5}, \quad r = d/2,$$

где k_{gd} и k_{gk} — диффузионная и кинетическая составляющие константы k_g ; D_0 — коэффициент диффузии активных частиц; R — газовая постоянная; μ — массовая характеристика; d — диаметр сосуда.

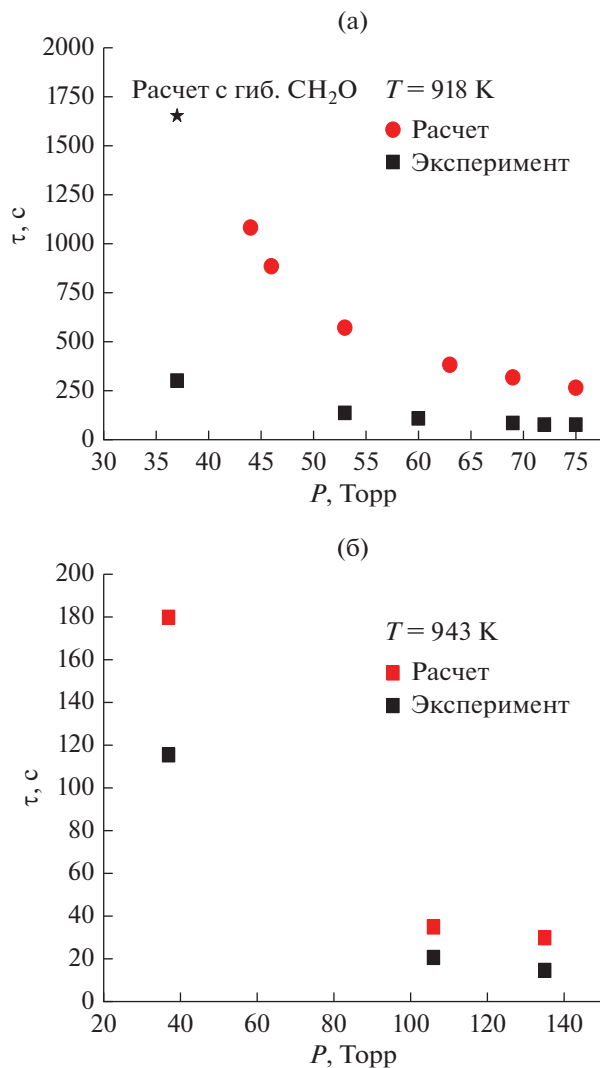


Рис. 1. Расчет ЗС вдоль линий температур 918 (а) и 943 К (б) внутри P - T -«полуострова» самовоспламенения, найденного в экспериментах [3–5] для стехиометрических смесей метан–кислород. Звездочкой обозначен результат расчета задержки воспламенения с учетом в схеме реакции гибели на стенке активных молекул CH_2O .

Критическое условие: $A - B = 0$.

Введем обозначения для соотношений констант скоростей реакций, определяемых схемой в табл. 1.

$$\begin{aligned} R0 &= \frac{k_{13}(\text{M})}{k_1(\text{M})[\text{O}_2]} \times \frac{k_g(\text{CH}_3)}{k_g(\text{O})}; \\ R1 &= 1 + \frac{k_{10}(\text{M}) + k_g(\text{HCO})}{k_9[\text{O}_2]}; \\ R2 &= 1 + \frac{k_{12}[\text{CH}_4]}{k_{11}[\text{O}_2]} + \frac{k_{12}[\text{CH}_4]}{k_g(\text{O})}; \\ R3 &= 1 + \frac{k_{12}[\text{CH}_4]}{k_{11}[\text{O}_2]}; \end{aligned}$$

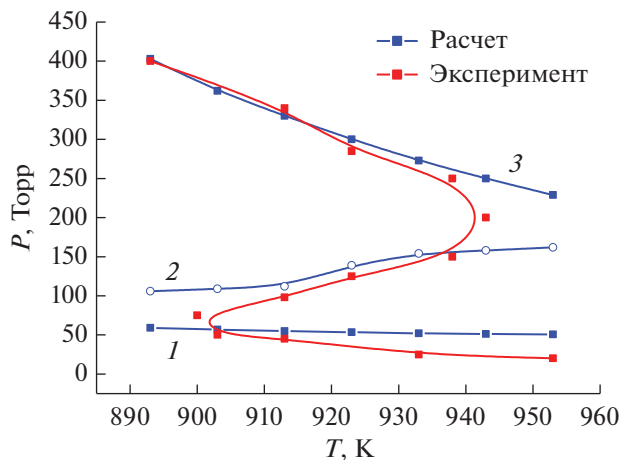


Рис. 2. Три корня уравнения $\det(J(P, T)) = 0$. Линии пределов по давлению (1, 2, 3) вычислены при фиксированных температурах T по схеме в табл. 1. Кривая «exp» получена по экспериментальным измерениям ЗС в работах [3–5].

$$R4 = \left(1 + \frac{k_g(\text{OH})}{k_4[\text{CH}_4]}\right) \left(1 + \frac{k_g(\text{HO}_2)}{k_5[\text{CH}_4]}\right);$$

$$R5 = \left(1 + \frac{k_g(\text{CH}_3)}{k_1(\text{M})[\text{O}_2]}\right) \left(1 + \frac{k_2[\text{CH}_4]}{k_g(\text{O})}\right);$$

$$R6 = \left(\frac{k_7[\text{O}_2]}{k_6[\text{CH}_4]}\right);$$

$$R7 = \left(R1 + \frac{k_{10}(\text{M})}{k_9[\text{O}_2]} \frac{k_7[\text{O}_2]}{k_6[\text{CH}_4]}\right);$$

$$R8 = \left(1 + \frac{k_g(\text{OH})}{k_4[\text{CH}_4]}\right) \left(1 + \frac{k_g(\text{CH}_3)}{k_1(\text{M})[\text{O}_2]}\right);$$

$$A = \frac{k_2[\text{CH}_4]}{k_g(\text{O})} \times$$

$$\begin{aligned} & \left(\left(1 + \frac{k_g(\text{HO}_2)}{k_5[\text{CH}_4]}\right) \left(2R1 \times R2 + \frac{k_g(\text{OH})}{k_4[\text{CH}_4]}\right) + \right. \\ & + \left(R6(2R2 + R3) R1 + \frac{k_{10}(\text{M})}{k_9[\text{O}_2]} \left(1 + \frac{k_g(\text{HO}_2)}{k_3[\text{CH}_4]}\right) \right) + \\ & + \frac{k_{12}}{k_6} R1 + \frac{k_{12}}{k_5[\text{CH}_4]} \left(R1(2 + R6) + 3 \frac{k_{10}(\text{M})}{k_9[\text{O}_2]} R6 \right) + \\ & + \frac{k_g(\text{OH})}{k_4[\text{CH}_4]} \left(R6(R2 + 2R3) + \frac{k_{12}}{k_5} R7 \right) + \\ & + \frac{k_{12}[\text{CH}_4]}{k_9[\text{O}_2]} \left((2 + R6) \left(1 + \frac{k_g(\text{HO}_2)}{k_5[\text{CH}_4]}\right) + \right. \\ & \left. \left. + 2R6 + \frac{k_g(\text{OH})}{k_4[\text{CH}_4]} \left(2R6 + 1 + \frac{k_g(\text{HO}_2)}{k_5[\text{CH}_4]}\right) \right) \right) \\ & B = B1 + B2 + B3; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 B1 &= R1 \times \\
 &\times \left((1 + R6) R4 \left(R2R5 + \frac{k_{12}[\text{CH}_4]}{k_3(\text{M})} \left(1 + \frac{k_g(\text{CH}_3)}{k_g(\text{O})} \right) \right) + \right. \\
 &\quad \left. + \frac{k_{12}}{k_6} R4 \left(1 + \frac{k_g(\text{CH}_3)}{k_1(\text{M})[\text{O}_2]} \times \right. \right. \\
 &\quad \times \left((1 + R6) \left(\frac{k_{12}}{k_5} R8 + \frac{k_{12}}{k_4} \left(1 + \frac{k_g(\text{HO}_2)}{k_5[\text{CH}_4]} \right) R5 \right) \right) + \\
 &\quad \left. + R4(1 + R6) \left(\frac{k_{12}[\text{CH}_4]}{k_g(\text{O})} \times \right. \right. \\
 &\quad \times \left(1 + \frac{k_2[\text{CH}_4]}{k_1(\text{M})[\text{O}_2]} + \frac{k_g(\text{CH}_3)}{k_1(\text{M})[\text{O}_2]} \right) + \\
 &\quad \left. \left. + \left(\frac{k_{12}[\text{CH}_4]}{k_1(\text{M})[\text{O}_2]} + \frac{k_{12}[\text{CH}_4]}{k_9[\text{O}_2]} R5 \right) \right) \right); \\
 B2 &= R0 \times \\
 &\times \left(R1R2(R4 \times R6) + \frac{k_{12}[\text{CH}_4]}{k_9[\text{O}_2]} R6 \left(1 + \frac{k_g(\text{HO}_2)}{k_5[\text{CH}_4]} \right) + \right. \\
 &\quad \left. + \frac{k_{12}}{k_6} R1 \left(1 + \frac{k_g(\text{HO}_2)}{k_5[\text{CH}_4]} \right) + \right. \\
 &\quad \left. + \left(\frac{k_{12}}{k_4} + \frac{k_{12}}{k_5} \right) R6 + \right. \\
 &\quad \left. + \frac{k_{12}[\text{CH}_4]}{k_3(\text{M})} \frac{k_g(\text{OH})}{k_4[\text{CH}_4]} R6 \frac{k_g(\text{OH})}{k_4[\text{CH}_4]} \right) \\
 B3 &= \frac{k_{12}[\text{CH}_4]}{k_1(\text{M})[\text{O}_2]} \left(1 + \frac{k_{13}(\text{M}) + k_2[\text{CH}_4]}{k_g(\text{O})} \right) R1R4R6;
 \end{aligned}$$

В квадратных скобках приведены концентрации веществ, реагирующих с приписанной им константой скорости; в круглых скобках — символы активных центров в выражениях констант их гибели.

Концентрации исходных реагентов, входящие в формулы, выражаются через их доли в смеси, умноженные на общее число молей, однозначно связанное с давлением. На основании этих формул были найдены корни нелинейного уравнения $A - B = 0$ относительно давления (Торр) $P = M \times T \times 82.073 \times 760$, на трех ветвях зависимости $P(T)$ в области температур, где были измерены задержки воспламенения [5].

РАСЧЕТЫ ПРЕДЕЛОВ И АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ. ЗАДЕРЖКИ И ПРЕДЕЛЫ

Результаты расчетов 3-х (разрывных) линий пределов (1, 2, 3) приведены на рис. 2 в сравнении с данными экспериментов (сплошная красная граница области 3-х пределов по давлению (exp), полученная по ЗС в работах [3–5]). Из рисунка видно, что активность механизма несколько за-

вышена: в “холодной” зоне “полуострова” наблюдается расширение “полуострова”, а в высокотемпературной зоне — сужение. С большой вероятностью можно полагать, что линейные и нелинейные реакции некоторых компонентов, учтенных в СХЕМЕ (табл. 1), но не вошедших в формулу критерия (из-за отсутствия для них спарринг-реакций), могли бы “исправить” форму границ в этой части ОВ в сторону большего соответствия с экспериментом. Их наилучшая сходимость наблюдается на 3-м пределе. При расчете пределов на ветви 3-го предела в формулах гибели активных центров на стенке учитывали кинетическую гибель, которая, как и диффузионная, соответствует данным работы [14]. Реакция (III) — зависящий от давления распад CH_3OON на активные радикалы CH_3O и OH — выступает как фактор ускорения процесса, ответственный за расширение границ 3-го предела. Для нижней ветви (1-й предел) учитывали только диффузионную гибель, также в этом случае была удалена реакция (XIII) распада радикалов $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{O}_2 + \text{M}$, что вполне мотивировано значением давления в этих условиях — низким как для образования, так и (обратного) распада CH_3O_2 . Но на 2-ом пределе для той же константы $k_{13\infty}$ ее параметры варьировались в пределах, указанных в табл. 1. Улучшение сходимости расчетной задержки с экспериментальным значением также установлено на 1-м пределе — при учете гибели на стенке активных молекул CH_2O (см. комментарий к рис. 1).

Точное математическое (теоретическое) определение предела воспламенения как значения параметра, при котором максимальное собственное значение матрицы Якоби кинетической системы переходит через ноль (в сторону положительных величин), свободно от условности понятия “задержка”, связанного с мерой (не)определенности времени ее окончания. Результат расчета предела воспламенения в этом случае зависит только от выбранной кинетической схемы, констант реакций, заданной температуры и состава смеси при поиске критического давления или, при заданном давлении и составе смеси, — при поиске температуры воспламенения. По данным же работы [15] при неизменности заданных выше параметров также необходимо учитывать определенное уменьшение констант гибели активных центров на стенке реактора спустя некий период времени его работы с соответствующим этому расширением мыса “полуострова” ОВ в сторону низких температур. Поэтому при экспериментальном определении пределов начальное значение искомого параметра подбирается в серии измерений. Оно всегда лежит в области воспламенения, и величина измеренной задержки зависит от того, насколько близко от предела находится начальное состояние. Критическое значение параметра выбирается из сравнения результатов откликов этой

серии. Выбранное значение предела зависит и от критерия сравнения экспериментатора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе, как и в экспериментах [3–5], явление 3-х пределов по давлению исследовано в основном на примере стехиометрических смесей метана с кислородом ($O_2/CH_4 = 2$). По экспериментальным данным [5] это явление сохраняется и для отношений O_2/CH_4 несколько ниже 2, но более ярко оно выражено для стехиометрических смесей — как метана, так и смесей с кислородом ряда других газов, включая водород, оксид углерода, сероуглерод, этан и прочих. В работах [8, 9] кривые 3-х пределов по давлению $P(T)$ для смесей метана с кислородом пытались получить численным счетом с помощью близких по кинетическим схемам пакетов (Gri3.0, Aramco, Hashemi) на основе составных смесей $(H_2 + CH_4) + O_2$, последовательно заменяя часть водорода таким же количеством метана и оставляя неизменным количество O_2 до получения смеси чистого метана с кислородом. При расчете по всем схемам область температур второго предела по давлению сокращалась при уменьшении доли водорода, и при содержании $<5\%$ H_2 ни в одном из расчетов не проявилась немонотонная зависимость пределов по давлению. Однако смоделированная вышеуказанным образом смесь чистого метана с кислородом в [9] была довольно богатая, хотя и не в такой мере, как рассмотренная в [8] для пропана, где была обнаружена немонотонность пределов только по температуре! В наших расчетах пределов воспламенения богатой смеси $2CH_4 + O_2$ [11] также была получена немонотонность пределов только по температуре, что подтвердило результаты экспериментов Vanpee M.C.R. [7]. Таким образом, представление о том, что механизм, выбранный для описания трех пределов по давлению (или по температуре) не верен, необходимо уточнить. На самом деле речь идет об одном и том же механизме начальной стадии типа метил-пероксидного механизма (МПМ) [11, 12]. Но в стехиометрических смесях он приводит к полной (горячей) вспышке, а в недостатке кислорода — к процессу неполного горения, который даже при повышении начальной температуры ведет к слабым (холодным) вспышкам. При этом в продуктах преобладают ассоциаты радикалов, которые образуются при взаимодействии как между собой, так и с избыточным реагентом, в данном случае — с углеводородом.

Наличие в критическом условии аналитических зависимостей вкладов от конкретных реак-

ций определяет критическое значение параметров, помогая понять их влияние на результат расчета. Поэтому нахождение пределов по их математическому определению отражает суть явления предела как зависящего от ограниченного числа реакций начальной стадии, а не от сотен реакций кинетической схемы, необходимых для описания дальнейшего развития процесса горения.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена по госзаданию, номер регистрации ЦИТИС АААА-А19 119022690098-3.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Semenoff N.* // ZS. f. phys. Ch. (B). 1931. V. 11. P. 464.
2. *Hinshelwood C.N., Dalton R.H.* // Proc. Roy. Soc. A. 1929. V. 125. P. 294.
3. *Neiman M.B., Serbinov A.I.* // Nature. 1931. Dec.19. V. 128. No. 3242. P. 1041.
4. *Нейман М.Б., Сербинов А.И.* // ЖФХ. 1932. Т. 3. № 1. С. 75.
5. *Нейман М.Б., Сербинов А.И.* // ЖФХ. 1933. Т. 4. № 1. С. 41.
6. *Ковальский А., Садовников П.* // ЖФХ. 1932. Т. 3. № 4. С. 17.
7. *Vanpee M.C.R.* // Acad. Sci. Paris. 1956. V. 243. P. 8041.
8. *Liu J., Yu R., Ma B., Tang C.* // ACS Omega. 2020. V. 5. P. 19268.
9. *Liang W., Liu Z., Law C.K.* // Proc. Combust. Inst. 2019. V. 37. P. 493.
10. *Semenoff N.N.* // Trans. Faraday Soc. 1932. P. 818.
11. *Карнаух А.А., Иванова А.Н.* // Кинетика и Катализ. 2005. Т. 46. № 1. С. 14.
12. *Карнаух А.А., Иванова А.Н.* // Кинетика и Катализ. 2020. Т. 61. № 4. С. 489.
13. *Иванова А.Н., Тарнопольский Б.Л., Карнаух А.А.* // Кинетика и Катализ. 1997. Т. 38. С. 485.
14. *Налбандян А.Б., Воеводский В.В.* Механизм окисления и горения. Москва—Ленинград: Изд-во АН СССР, 1949.
15. *Азатян В.В.* Цепные реакции горения, взрыва и детонации в газах. Химические методы управления. Монография, глава VI, п. 2. Москва: РАН, 2020. 360 с. ISBN 978-5-907036-72-2.

On the Nature of the Nonmonotonic Dependence of the Pressure Flame Limits on Temperature $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$ Mixtures

A. A. Karnaukh^{1, *} and A. N. Ivanova¹

¹*Federal Research Center for Problems of Chemical Physics and Medical Chemistry RAS,
prosp. Acad. Semenova, 1, Chernogolovka, Moscow region, 142432 Russia*

**e-mail: karnau@icp.ac.ru*

In the present work, for the first time for stoichiometric methane–oxygen mixtures, two numerical kinetic methods reproduce the nonmonotonic boundary of the “three pressure limits” region obtained by N.N. Semenov’s coworkers experimentally in a wide pressure range ~20–600 Torr. In where take place the low pressure ignition peninsula, range of parameters, the simulation of self-ignition delays was carried out. In this case, a nonlinear scheme of methane oxidation (150 reactions) was used to calculate ignition delays. According to the linear part of the same scheme (~20 reactions of the methyl peroxide cycle), formulas for the corresponding Jacobi matrix determinant were obtained for the first time, and for each given temperature, from the equation that determines its zero, three pressure roots were found, from which the boundary line of the region, nonmonotonic in pressure, was constructed self-ignition. Satisfactory convergence of the experimental and calculated data is shown both in terms of delay times and in terms of the position of the limits in the P – T space.

Keywords: methane, oxygen, stoichiometric mixtures, experiments of the Semenov school, three pressure limits, modeling