

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА СИНТЕЗ-ГАЗА НА ЕГО ВОСПЛАМЕНЕНИЕ В ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУР $T \leq 1000$ К*

А. В. Арутюнов¹, А. Р. Ахуньянов², Г. А. Шубин³, А. А. Беляев⁴, П. А. Власов⁵,
В. Н. Смирнов⁶, К. Я. Трошин⁷, В. С. Арутюнов⁸

Аннотация: Анализ зависимости задержки самовоспламенения синтез-газа от его состава в области температур $T \leq 1000$ К на основании имеющихся экспериментальных результатов и кинетического моделирования показал, что воспламенение синтез-газа вплоть до концентрации в нем $[CO] \approx 80\%$ определяется преимущественно процессом воспламенения водорода. В диапазоне от 800 до 1000 К происходит переход от низкотемпературного к высокотемпературному механизму воспламенения, определяющийся соответствующим переходом в механизме окисления водорода. В низкотемпературной части этого диапазона повышение концентрации CO оказывает промотирующий эффект, а в высокотемпературной — ингибирующий. В низкотемпературной части исследуемого диапазона повышение давления до 10 атм существенно увеличивает задержку воспламенения, но при дальнейшем повышении давления наблюдается ее плавное снижение. В высокотемпературной части этого диапазона повышение давления монотонно снижает задержку воспламенения. Неизбежное присутствие в синтез-газе практически любого состава водорода и непрореагировавших углеводородов делает время задержки его воспламенения не очень чувствительным к присутствию паров воды, углекислого газа, азота и других химически неактивных разбавителей. Их роль при этих относительно низких температурах сводится к повышению теплоемкости смеси и их эффективности в реакциях рекомбинации и диссоциации.

Ключевые слова: синтез-газ; водород; монооксид углерода; задержка воспламенения; ударные волны; кинетическое моделирование

DOI: 10.30826/CE23160201

EDN: ZJWVQJ

Введение

Интерес к природному газу не только как топливу, но и сырью для производства базовых химических продуктов, а также тенденция к постепенному переходу на энергоносители и топлива с низким содержанием углерода стимулирует совершенствование процессов получения синтез-газа (смеси H_2 и CO) и изучение его свойств. Синтез-газ является промежуточным продуктом превращения природного газа в такие крупнотоннажные продукты, как аммиак, метанол, синтетические жидкие углеводороды, а также наиболее доступным и дешевым источником водорода [1, 2]. Синтез-газ также является эффективным низкоуглеродным газовым топливом, открывающим возможность относительно

«чистого» использования огромных мировых ресурсов угля для генерации электроэнергии на основе газовых турбин [3, 4].

Для безопасного использования синтез-газа в химической промышленности, в качестве топлива для газовых турбин, двигателей внутреннего сгорания (ДВС) и в других областях важна информация о параметрах его воспламенения и горения. Особенно важна информация об этих процессах при температурах вблизи и ниже 1000 К, так как именно при этих температурах протекает большинство технологических процессов с участием синтез-газа [5], а также воспламенение топливных смесей в ДВС [6]. В зависимости от технологии его получения и последующего применения отношение H_2/CO в синтез-газе может варьироваться в очень

* Исследование выполнено в ФИЦ ХФ РАН при финансовой поддержке РФФИ (грант 22-73-00171).

¹ Федеральное исследовательское учреждение химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, aarutyunow@gmail.com

² Федеральное исследовательское учреждение химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, jkratos69@yandex.ru

³ Федеральное исследовательское учреждение химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, shubin.ga@phystech.edu

⁴ Федеральное исследовательское учреждение химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, belyaevINF@yandex.ru

⁵ Федеральное исследовательское учреждение химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, shocktube@yandex.ru

⁶ Федеральное исследовательское учреждение химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, vns1951@yandex.ru

⁷ Федеральное исследовательское учреждение химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, troshin@chph.ras.ru

⁸ Федеральное исследовательское учреждение химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, arutyunov@chph.ras.ru

широких пределах [5], поэтому фактически необходима информация о характеристиках воспламенения смеси H_2 и CO во всем диапазоне варьирования концентрации каждого из компонентов от 0% до 100%. Кроме того, практически при всех процессах получения синтез-газа в нем присутствуют такие основные примеси, как вода, углекислый газ, метан и азот, которые также влияют на его самовоспламенение.

Основные характеристики горения и воспламенения синтез-газа определяются таким его компонентом, как водород, механизм окисления которого продолжает оставаться объектом всестороннего исследования на протяжении многих десятилетий. Большое внимание уделялось и особенностям окисления монооксида углерода, на которое сильно влияет присутствие водородсодержащих примесей. Что касается непосредственно синтез-газа, то он также был объектом постоянного исследования на протяжении почти столетия, оставаясь и по настоящее время источником проблем и вопросов для специалистов в области горения.

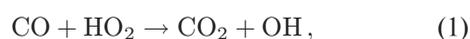
В данной работе нет необходимости анализировать большой массив литературы по этому процессу, поскольку практически все достойные внимания результаты, полученные до 2007 г., были собраны и проанализированы в очень содержательной работе [7] и ее более краткой версии [8]. Непосредственно в работе [7] методом отраженных ударных волн были проведены исследования в широком диапазоне температур $825 < T < 1400$ К и давлений $1 < P < 45$ атм для различных составов синтез-газа.

Сопоставление полученных экспериментальных результатов с результатами кинетического моделирования с использованием практически всех наиболее известных и признанных современных механизмов при хорошем согласии в области высоких температур выявило заметные расхождения в области низких температур и высоких давлений. Как правило, при температурах ниже 1000 К модели предсказывают значительно более длительные периоды задержки воспламенения и более резкое их увеличение по мере снижения температуры. Анализируя возможные причины такого расхождения, авторы [7] указывают на многочисленные источники искажений, возникающие при использовании метода ударных волн в области низких температур. Видимо, именно с этим связано то, что большинство полученных к настоящему времени результатов по воспламенению и горению синтез-газа относится к области высоких температур и низких давлений, причем, как правило, в смесях, сильно разбавленных аргоном. В качестве другого источника расхождений указывается на то, что большинство используемых в настоящее время моделей

было валидировано на описании высокотемпературных процессов.

В отличие от предположения работ [7, 8] о том, что основной причиной несоответствия кинетических моделей является отсутствие данных для тестирования моделей в области низких температур и высоких давлений и неточность значений ряда констант, авторы [9] утверждают, что источники отмеченного расхождения для воспламенения синтез-газа были очевидны еще из исследований окисления водорода. По их предположению, они в основном являются результатом неадекватности попыток на основе предположения об однородности газовой фазы отразить происходящие при воспламенении возмущения. По их мнению, эти возмущения могут приводить к снижению прогнозируемых времен задержки воспламенения на несколько порядков величины.

Из более поздних работ по воспламенению синтез-газа в области относительно низких температур следует отметить работу [10], в которой с использованием машины быстрого сжатия исследовали воспламенение синтез-газа в диапазоне давлений 15–50 атм и температур 950–1100 К. Отмечается, что во всем диапазоне исследуемых параметров даже незначительное замещение H_2 на CO , не изменяющее эквивалентное соотношение φ смеси, приводило к увеличению задержки самовоспламенения. При этом ингибирующий эффект добавления CO увеличивается с увеличением давления. Кинетический анализ показал, что в условиях данных экспериментов наибольшее влияние на расхождение экспериментальных и расчетных результатов оказывает выбор константы скорости реакции



оптимальный выбор которой позволяет заметно снизить это расхождение.

Проведенный в [11] подробный кинетический анализ низкотемпературного воспламенения синтез-газа различного состава показал, что для смесей CO и H_2 различного состава все механизмы достаточно точно описывают экспериментальные данные для температур выше 1000 К независимо от давления, но ниже этой температуры наблюдается расхождение с экспериментальными данными. Ни один из рассматривавшихся механизмов не смог спрогнозировать задержку воспламенения при более низких температурах. По мнению авторов [11], расхождение моделирования и экспериментов связано не с присутствием монооксида углерода, а с неточностями в механизме окисления водорода.

В работе [6] отмечается, что чем выше концентрация водорода в смеси, тем хуже согласие экспе-

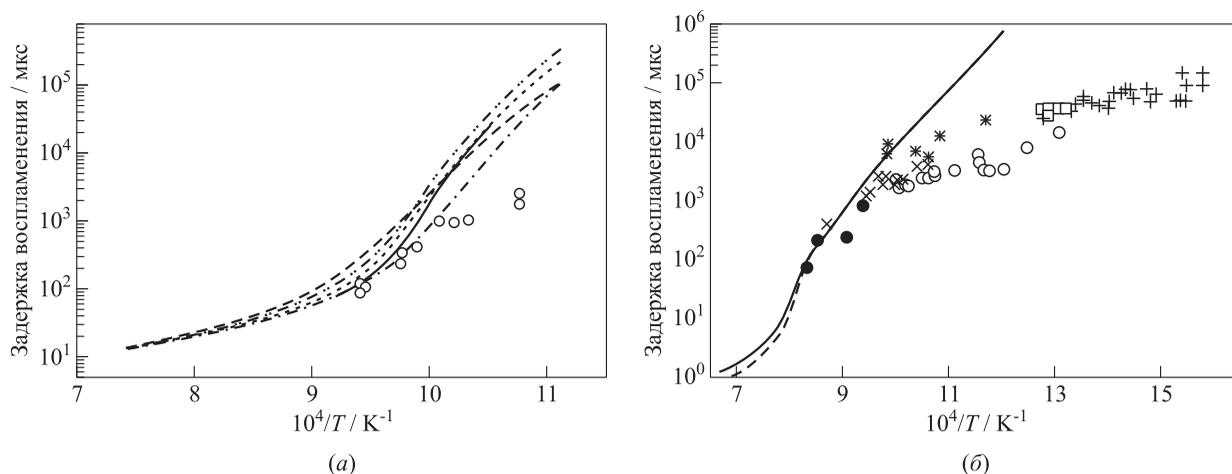


Рис. 1 Сопоставление экспериментальных результатов (значки) по температурной зависимости задержки самовоспламенения синтез-газа и ее расчета (кривые) по различным механизмам: (а) синтез-газ состава 80% CO + 20% H₂, $P = 2,6$ атм (по данным [7]); (б) синтез-газ различного состава, $P = 20$ атм (по данным [9])

риментов с результатами моделирования, и достигается оно при более высоких температурах. Эти расхождения особенно заметны при высоких давлениях, что, по мнению авторов [6], свидетельствует о недостаточно надежной информации о константах скорости реакций с участием NO₂ и H₂O₂ при высоких давлениях. Таким образом, сохраняется достаточно глубокое расхождение между результатами экспериментального определения задержки воспламенения синтез-газа при температурах ниже 1000 К, полученными в основном методом ударных волн, и результатами кинетического моделирования (рис. 1), причиной которого может быть как неадекватность применения данного метода для низких температур, так и недостатки используемых механизмов окисления водорода и синтез-газа.

Цель данной работы — анализ влияния соотношения H₂/CO в синтез-газе на задержку его воспламенения в области низких температур и влияния на ее величину ряда примесей.

Методика исследования

В области температур ниже 1000 К для исследования таких базовых характеристик горючих газов и их смесей, как скорость горения [12] и температурная зависимость задержки их самовоспламенения [13–15], обычно используется метод статического реактора (бомбы постоянного объема). Однако этот метод применим только для газов с относительно высоким периодом задержки самовоспламенения. Минимальное время определения задержки самовоспламенения этим методом определяется временем перепуска смеси в реактор и ее

нагрева до температуры реактора, которое составляет примерно 0,2 с.

Присутствие водорода в синтез-газе делает его очень легко воспламеняемым. Хотя ранее таким методом нами была исследована задержка самовоспламенения метановодородных смесей в диапазоне 800–1000 К при давлениях 1 и 3 атм и концентрации водорода в смеси до 50% [16], попытка провести аналогичные исследования со смесями H₂ и CO оказалась неудачной. Поскольку CO значительно менее эффективный ингибитор воспламенения водорода по сравнению с CH₄, даже при концентрации водорода в смеси H₂ и CO менее 5% ее воспламенение происходило уже в период перепуска смеси в реактор, что не позволило провести количественное определение задержки воспламенения. Поэтому для определения этого параметра в области температур ниже 1000 К было принято решение провести его кинетический расчет, опираясь для верификации расчетов на выполненные нами ранее эксперименты по определению задержки воспламенения смесей H₂/O₂/CO/Ar в отраженных ударных волнах при температурах 750–1150 К и давлении 1 атм [17–19].

Расчеты времени задержки самовоспламенения в смесях синтез-газа с кислородом и аргоном проводили для условий бомбы постоянного объема при начальном атмосферном давлении и изменении начальной температуры в диапазоне от 800 до 1100 К. Процесс моделировали на основе программного комплекса CHEMKIN, входящего в состав программного пакета ANSYS [20]. Для описания химического превращения использовали детальный газофазный кинетический механизм NUIGMech1.1 (2020) [21]. Брали те же составы газовых смесей

Таблица 1 Состав исследуемых смесей (%(мол.))

Номер смеси	Содержание СО в синтез-газе, %	H ₂	СО	O ₂	Ar
1	0	30	0	15	55
2	25	22,5	7,5	15	55
3	50	15	15	15	55
4	75	7,5	22,5	15	55

(табл. 1), что и при исследовании в отраженных ударных волнах в [19].

Результаты расчетов времени задержки самовоспламенения представлены в табл. 2.

При сопоставлении результатов расчета с результатами [19] следует учесть, что в связи с особенностями метода это имеет смысл только для температур $T_0 \geq 900$ К. В [19] подробно объясняется, что при более низких температурах в начале процесса параметры газа за отраженной ударной волной находятся в области ниже предела воспламенения. Поэтому значительную часть задержки воспламенения занимает период адиабатического сжатия, в ходе которого давление растет. В связи с этим задержка воспламенения будет определяться в основном временем адиабатического сжатия смеси в ударной трубе, а не временем индукции процесса при постоянном давлении, как в бомбе постоянного объема. При более высоких температурах процесс воспламенения протекает достаточно быстро, и давление не успевает заметно вырасти. Сопоставление результатов проведенного расчета для условий бомбы постоянного объема с экспериментальными результатами [19], полученными методом ударных волн, представлено на рис. 2.

В целом, для области температур $T > 900$ К наблюдается вполне удовлетворительное соответствие, хотя можно отметить, что по мере увеличения содержания СО в синтез-газе результаты расчета дают более высокую величину задержки воспламенения. Пока трудно говорить о том, являются ли причиной этого недостатки интерпретации результатов экспериментов или недостатки модели. Но имеющийся уровень соответствия позволяет провести интересующий нас анализ величины задерж-

ки воспламенения синтез-газа при более низких температурах и ее зависимости от состава смеси.

Результаты и обсуждение

Безусловно, наиболее сильное влияние на воспламенение синтез-газа оказывает концентрация в нем водорода. Влияние концентраций СО и других примесей (СО₂, СН₄ и др.) значительно слабее. Кроме того, при температурах ниже 1000 К расчеты показывают резкое увеличение времени задержки воспламенения при снижении температуры, связанное с принципиальными изменениями в этой области в механизме окисления водорода [16], которые плохо отражают эксперименты в ударных волнах, поскольку для них это граничная область. На рис. 3 представлена расчетная зависимость задержки воспламенения синтез-газа для условий бомбы постоянного объема ($P = 1$ атм) от его состава для области более высоких (1000 К) и более низких (800 К) температур. Ввиду огромного различия в масштабе величин значение задержки воспламенения при полном отсутствии водорода на рис. 3 не представлено.

Как видно, при концентрации СО в синтез-газе почти до 80% эта зависимость достаточно слабая, так как при воспламенении синтез-газа, безусловно, доминирует присутствующий в нем водород, и СО оказывает существенное влияние только при более высоких концентрациях. Но необходимо обратить внимание на то, что при низкой температуре ($T_0 = 800$ К) добавка СО первоначально протормозит процесс воспламенения, сокращая время его задержки. А при $T_0 = 1000$ К в результате смены механизма окисления водорода добавки СО с самого начала ингибируют процесс воспламенения.

Для этих же двух температур, принадлежащих областям с существенно различными механизмами окисления водорода, был проведен расчет влияния на задержку воспламенения синтез-газа давления в диапазоне $P = 1-40$ атм (рис. 4), наиболее интересном с практической точки зрения, в том числе для использования синтез-газа в газовых турбинах.

Таблица 2 Время задержки самовоспламенения (с)

T_0 , К	Смесь 1	Смесь 2	Смесь 3	Смесь 4
800	6,285	5,605	5,227	5,46
850	0,458	0,360	0,313	0,354
900	$2,052 \cdot 10^{-3}$	$2,145 \cdot 10^{-3}$	$2,258 \cdot 10^{-3}$	$3,896 \cdot 10^{-3}$
950	$3,82 \cdot 10^{-4}$	$4,01 \cdot 10^{-4}$	$4,52 \cdot 10^{-4}$	$6,13 \cdot 10^{-4}$
1000	$2,04 \cdot 10^{-4}$	$2,19 \cdot 10^{-4}$	$2,49 \cdot 10^{-4}$	$3,36 \cdot 10^{-4}$
1050	$1,34 \cdot 10^{-4}$	$1,46 \cdot 10^{-4}$	$1,70 \cdot 10^{-4}$	$2,33 \cdot 10^{-4}$
1100	$9,85 \cdot 10^{-5}$	$1,09 \cdot 10^{-4}$	$1,29 \cdot 10^{-4}$	$1,83 \cdot 10^{-4}$

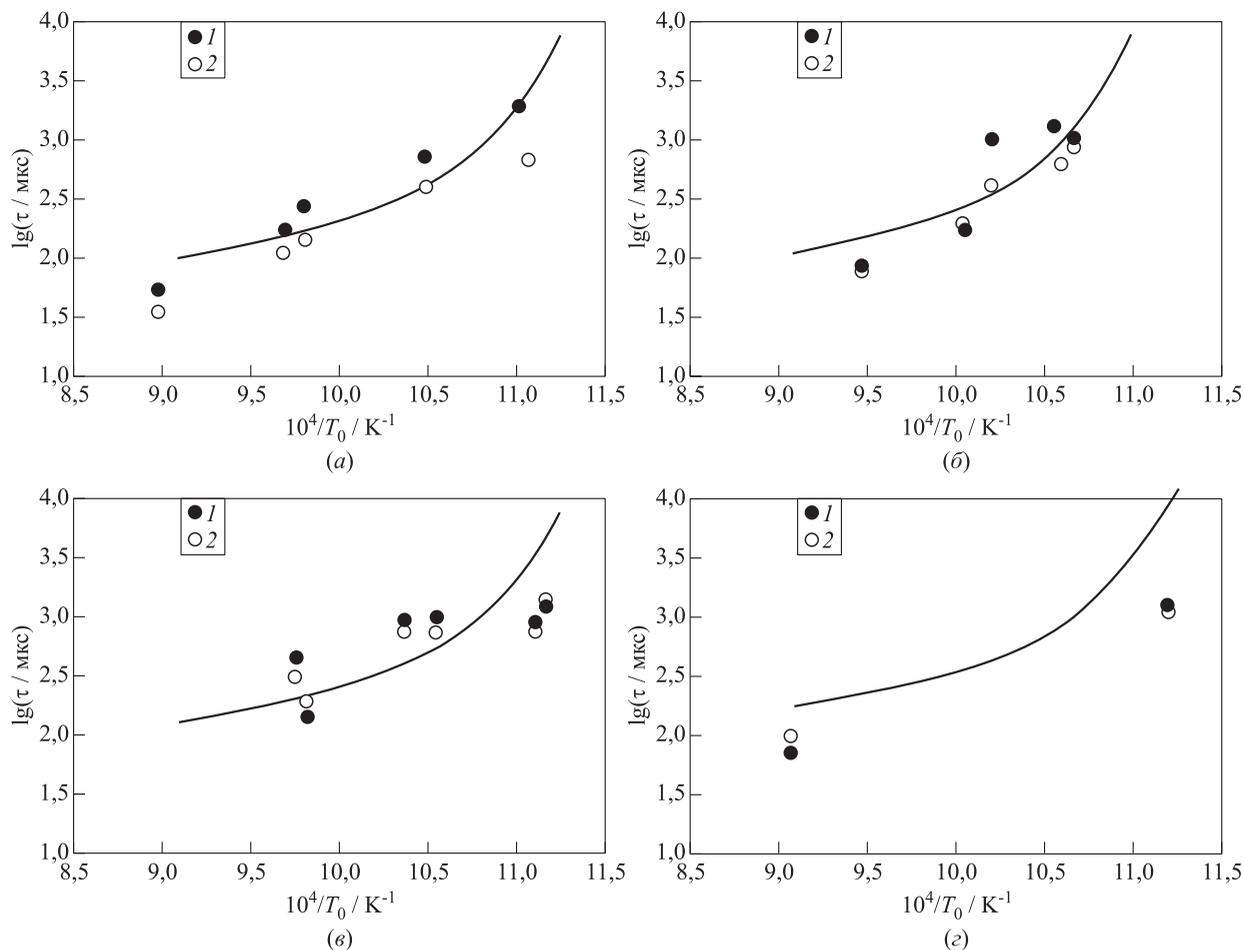


Рис. 2 Температурная зависимость времени задержки самовоспламенения для составов с различным содержанием CO ((а) 0%; (б) 25%; (в) 50%; (г) 75%): кривые — расчет для условий бомбы постоянного объема; 1 — эксперимент; 2 — расчет для условий отраженных ударных волн из [19]

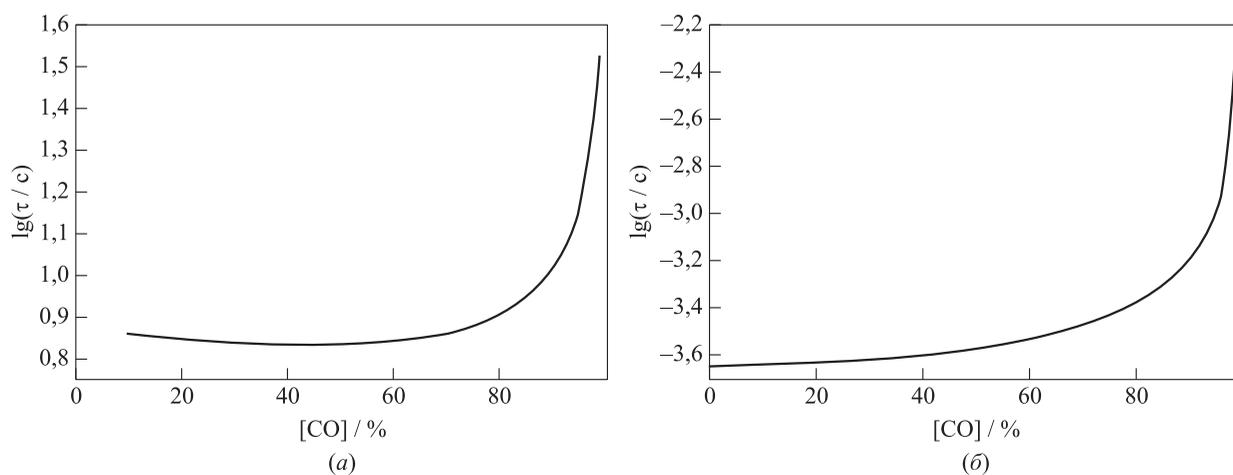


Рис. 3 Расчетная зависимость времени задержки воспламенения синтез-газа от его состава для условий бомбы постоянного объема и стехиометрической смеси синтез-газа с воздухом при $P = 1$ атм, $\varphi = 1,0$: (а) $T_0 = 800$ К; (б) $T_0 = 1000$ К

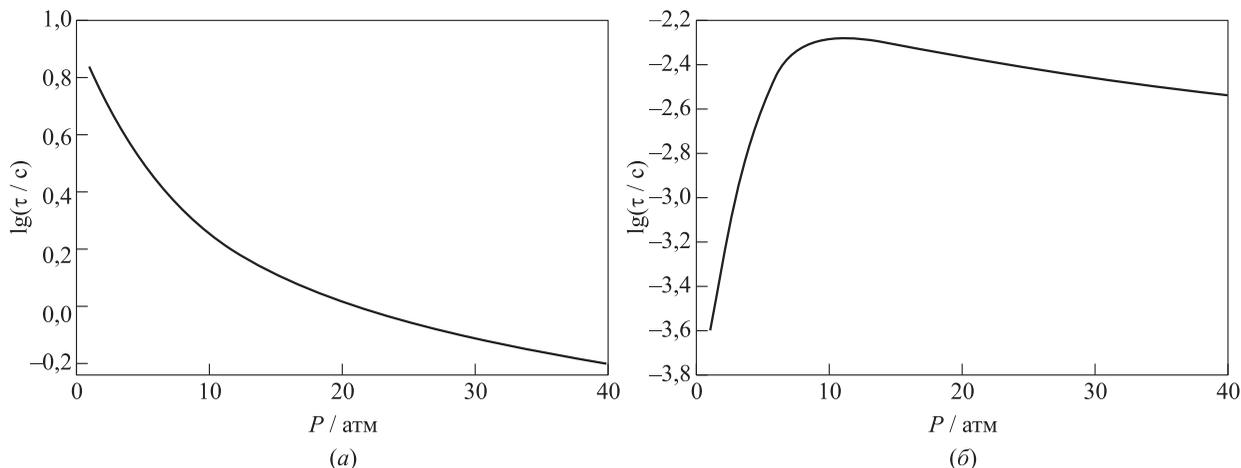


Рис. 4 Расчетная зависимость времени задержки воспламенения синтез-газа состава 60 % (мол.) H_2 + 40 % (мол.) CO от давления, $\varphi = 1,0$: (а) $T_0 = 800$ К; (б) $T_0 = 1000$ К

Влияние давления рассчитывали для стехиометрической смеси синтез-газа с воздухом при концентрации водорода в синтез-газе 60 % (мол.). Здесь мы опять видим существенное различие в поведении синтез-газа в различных температурных диапазонах. При $T_0 = 1000$ К и низких давлениях наблюдается характерный для этих условий для водорода рост задержки воспламенения с давлением. И только при давлении выше 10 атм его повышение сокращает задержку воспламенения. Напротив, при $T_0 = 800$ К наблюдается монотонное сокращение задержки воспламенения с ростом давления.

Основные особенности воспламенения синтез-газа, безусловно, связаны с особенностями кинетики воспламенения водорода. Но хотя кинетика окисления водорода играет доминирующую роль при воспламенении синтез-газа, не следует преуменьшать и роли кинетики окисления CO , особенно при низких температурах и высоких давлениях. Mittal *et al.* [10] экспериментально определили, что при добавлении небольших количеств CO к смесям H_2 в области температур 950–1100 К монооксид углерода, как это видно и на рис. 3, б, оказывает ингибирующее действие на воспламенение, которое более заметно при высоких давлениях и может быть связано с реакцией



Экспериментальные результаты показывают, что при высоких температурах и низких давлениях добавки CO промотируют воспламенение водорода, видимо, благодаря вкладу реакции разветвления цепей



Потенциально возможный промотирующий вклад реакции (1) требует дополнительного анали-

за. Он мог бы быть значительным для области температур $T < 900$ К, в которой радикалы HO_2 играют значительную, если не определяющую, роль. Доминирующую роль радикалов HO_2 при воспламенении синтез-газа в области температур $T \leq 1000$ К хорошо демонстрирует рис. 5, показывающий, что именно их накопление определяет кинетику в период задержки воспламенения. Но справедливость такого утверждения будет сильно зависеть от реальной энергии активации этой реакции, которая вряд ли мала. Во всяком случае, в [10] предложено изменить значение константы скорости реакции (1), чтобы более адекватно отразить ее возрастающее значение при высоком давлении и промежуточных температурах.

Резкое изменение времени задержки воспламенения синтез-газа при переходе в область температур ниже 1000 К, безусловно, определяется соответ-

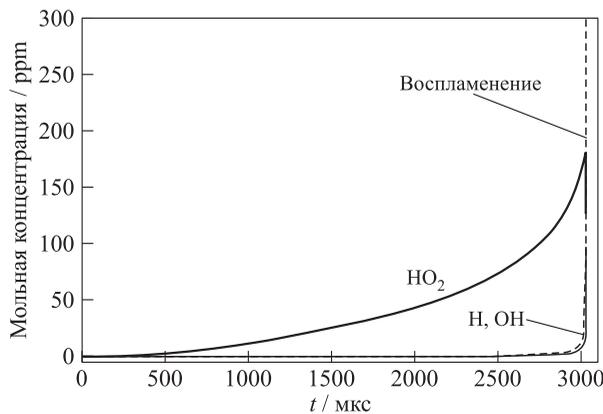


Рис. 5 Кинетика изменения концентрации HO_2 , H и OH при воспламенении синтез-газа состава 90% CO + 10% H_2 , $\varphi = 0,5$, $T = 1050$ К, $P = 14,9$ атм (по данным [7])

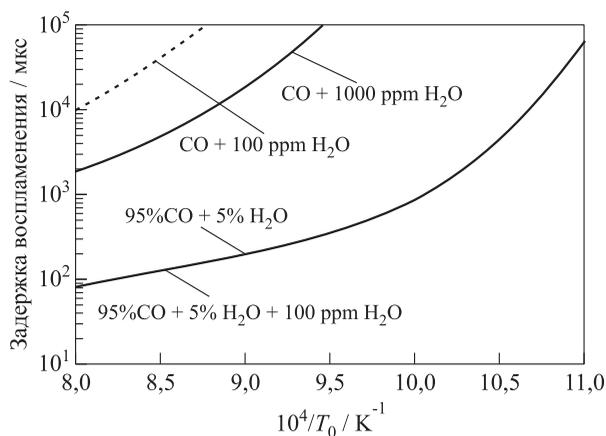


Рис. 6 Влияние примеси паров воды на воспламенение CO (100%) и синтез-газа состава 95% CO + 5% H₂; $P = 1$ атм; $\varphi = 0,5$ (по данным [7])

ствующими изменениями в механизме окисления водорода. Еще в ранних работах Walker *et al.* [22] и Neer [23] наблюдали резкое изменение энергии активации вблизи 850 К, на основании чего был сделан вывод о том, что изменение в поведении системы H₂/воздух, вероятно, связано с изменением механизма реакции при низких температурах и высоких давлениях. Полученные нами результаты по самовоспламенению водорода и метановодородных смесей в области $T < 1000$ К [16, 24] однозначно подтверждают этот вывод.

Таким образом, можно сделать вывод, что в области температур 800–1000 К температур и невысоких (несколько атмосфер) давлений кинетика воспламенения синтез-газа при концентрации в нем CO до 80% практически целиком определяется кинетикой воспламенения водорода (см. рис. 3). В низкотемпературной части этого диапазона роль CO сводится к незначительному промотированию, видимо, за счет реакции (1), переводящей малоактивные радикалы HO₂, фактически обрывающие цепи, в активные радикалы OH, продолжающие их. Этот эффект превосходит ингибирующий эффект повышения теплоемкости смеси и более высокой эффективности CO по сравнению с H₂ как третьего тела в реакциях рекомбинации радикалов (см. рис. 3, а). При температурах вблизи 1000 К и выше роль радикалов HO₂ и, соответственно, реакции (1) становится менее значимой, и ингибирующий эффект CO по реакции (2) и как разбавителя уже преобладает (см. рис. 3, б).

При более высоких давлениях промотирующий эффект CO за счет реакции (1) может быть более выражен, хотя частично он может компенсироваться увеличением вклада реакции обрыва цепей (2). При температурах значительно выше 1000 К роль реак-

ции (1), скорее всего, незначительна из-за быстрого падения концентрации радикалов HO₂ с температурой. Однако при очень высоких температурах возможен промотирующий эффект CO за счет реакции разветвления цепей (3).

Поскольку в синтез-газе практически любого состава водород и не прореагировавшие до конца углеводороды присутствуют в концентрациях, значительно превышающих необходимые для быстрого окисления CO (рис. 6), и сам CO играет второстепенную роль в окислении синтез-газа, особенности механизма окисления CO, связанные с ролью водородосодержащих соединений, можно исключить из рассмотрения.

Учитывая очень высокую склонность к воспламенению водорода, роль большинства остальных примесей в синтез-газе в области температур ниже 1000 К, видимо, сводится к повышению общей теплоемкости смеси и их роли в качестве столкновительного агента в реакциях рекомбинации и диссоциации. Что касается влияния паров воды, то Peschke и Spadaccini [25] указывают, что вода практически не диссоциирует при температурах ниже 1200 К. Только при более высоких температурах в результате ее диссоциации образуются радикалы OH, которые ускоряют воспламенение. Ниже 1200 К вода промотирует гибель атомов H как эффективное третье тело в реакциях их рекомбинации, что замедляет воспламенение. Хотя пары воды эффективно промотируют окисление CO, на окисление синтез-газа даже с содержанием всего 5% H₂ они уже практически не влияют (см. рис. 6).

Иногда указывают на возможность промотирования воспламенения синтез-газа при низких температурах и высоких давлениях парами воды по реакции



в которой пары воды выступают как более эффективный компонент M [26]. Однако, судя по результатам моделирования, превалирует ингибирующий эффект их высокой теплоемкости, наиболее сильно проявляющийся вблизи 950 К (рис. 7).

Влияние CO₂ при температурах $T < 1000$ К на воспламенение синтез-газа, видимо, вполне аналогично влиянию паров воды [26, 27] и также сводится к влиянию на теплоемкость смеси и высокую эффективность в качестве столкновительного агента в реакциях диссоциации и рекомбинации с явным превалированием ингибирующего эффекта, хотя и менее сильного, чем у паров воды (см. рис. 7). Влияние разбавления азотом еще менее заметно ввиду его более низкой теплоемкости и столкновительной эффективности по сравнению с H₂O и CO₂.

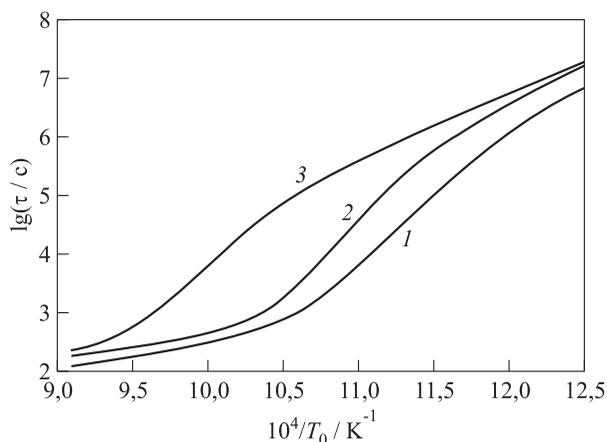


Рис. 7 Расчет температурной зависимости времени задержки самовоспламенения при $P = 1$ атм стехиометрической смеси синтез-газа состава 60% $H_2 + 40\%$ CO с воздухом (1), такой же смеси с добавлением $\sim 13\%$ CO_2 (2) и такой же смеси с добавлением $\sim 13\%$ H_2O (3)

Аналогично добавки H_2O и CO_2 влияют и на процесс горения синтез-газа [28].

Из относительно простых молекул заметное влияние на задержку воспламенения водорода, а следовательно, и синтез-газа, оказывает метан [16, 24] и, возможно, более тяжелые углеводороды. Благодаря высокой теплоемкости метана и особенностям механизма его низкотемпературного окисления при $T < 1000$ К и концентрации метана в смеси с водородом вплоть до $\approx 50\%$ воспламенение и горение такой смеси протекает по «метановому» механизму, лишь незначительно отличаясь от аналогичных параметров для метана. Только при концентрации водорода выше 60% наблюдается переход к «водородному» механизму окисления. Видимо, разбавление метаном будет аналогичным образом влиять и на воспламенение синтез-газа. При концентрации метана, равной или превышающей концентрацию водорода в синтез-газе, можно ожидать ее существенного влияния и перехода к воспламенению смеси по «метановому» механизму.

Выводы

Проведенный на основании имеющихся экспериментальных результатов и кинетического моделирования анализ зависимости задержки самовоспламенения синтез-газа в области температур $T \leq 1000$ К от его состава показал, что:

- воспламенение синтез-газа вплоть до концентрации в нем $[CO] \approx 80\%$ определяется пре-

имущественно процессом воспламенения водорода;

- в диапазоне температур от 800 до 1000 К происходит переход от низкотемпературного к высокотемпературному механизму воспламенения, определяющийся соответствующим переходом в механизме окисления водорода;
- в низкотемпературной части этого диапазона повышение концентрации CO оказывает промотирующий эффект по реакции (1);
- в высокотемпературной части этого диапазона повышение концентрации CO оказывает ингибирующий эффект по реакции (2) из-за повышения теплоемкости смеси;
- в низкотемпературной части этого диапазона повышение давления до 10 атм существенно увеличивает задержку воспламенения. При более высоких давлениях наблюдается ее плавное снижение с увеличением давления;
- в высокотемпературной части этого диапазона повышение давления монотонно снижает задержку воспламенения;
- неизбежное присутствие в синтез-газе практически любого состава водорода и непрореагировавших углеводородов делает время задержки его воспламенения не очень чувствительным к присутствию небольших количеств паров воды, углекислого газа, азота и других химически неактивных разбавителей. Их роль при этих относительно низких температурах сводится к повышению теплоемкости смеси и их более высокой по сравнению с компонентами синтез-газа эффективности в реакциях рекомбинации и диссоциации.

Литература

1. Arutyunov V. S. On the sources of hydrogen for the global replacement of hydrocarbons // Academia Letters, 2021. Article 3692. doi: 10.20935/AL3692.
2. Арутюнов В. С. Водородная энергетика: Значение, источники, проблемы, перспективы (обзор) // Нефтехимия, 2022. Т. 62. № 4. С. 459–470.
3. Walton S. M., He X., Zigler B. T., Wooldridge M. S. An experimental investigation of the ignition properties of hydrogen and carbon monoxide mixtures for syngas turbine applications // P. Combust. Inst., 2007. Vol. 31. P. 3147–3154. doi: 10.1016/j.proci.2006.08.059.
4. Lee H. C., Jiang L. Y., Mohamad A. A. A review on the laminar flame speed and ignition delay time of syngas mixtures // Int. J. Hydrogen Energ., 2014. Vol. 39. P. 1105–1121. doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.10.068.

5. Арутюнов В. С., Голубева И. А., Елисейев О. Л., Жагфаров Ф. Г. Технология переработки углеводородных газов. — М.: Юрайт, 2020. 723 с.
6. Westbrook C. K., Sjöberg M., Cernansky N. P. A new chemical kinetic method of determining RON and MON values for single component and multicomponent mixtures of engine fuels // *Combust. Flame*, 2018. Vol. 195. P. 50–62.
7. Kalitan D. M. A study of syngas oxidation at high pressures and low temperatures // *Electronic theses and dissertations, 2004–2019*. — University of Central Florida, 2007. No. 3219. 235 p. <https://stars.library.ucf.edu/etd/3219>.
8. Kalitan D. M., Mertens J. D., Crofton M. W., Petersen E. L. Ignition and oxidation of lean CO/H₂ fuel blends in air // *J. Propul. Power*, 2007. Vol. 23. No. 6. P. 1291–1303. doi: 10.2514/1.28123.
9. Dryer F. L., Chaos M. Ignition of syngas/air and hydrogen/air mixtures at low temperatures and high pressures: Experimental data interpretation and kinetic modeling implications // *Combust. Flame*, 2007. Vol. 152. P. 293–299. doi: 10.1016/j.combustflame.2007.08.005.
10. Mittal G., Sung C.-J., Yetter R. A. Autoignition of H₂/CO at elevated pressures in a rapid compression machine // *Int. J. Chem. Kinet.*, 2006. Vol. 38. P. 516–529. doi: 10.1002/kin.20180.
11. Cavaliere D. E., De Ioannon M., Sabia P., Allegorico M., Marchione T., Sirignano M., D'Anna A. A. Comprehensive kinetic modeling of ignition of syngas/air mixtures at low temperatures and high pressures // *Combust. Sci. Technol.*, 2010. Vol. 182(7). P. 692–701. doi: 10.1080/00102200903466525.
12. Reyes M., Tinaut F. V., Giménez B., Camaño A. Combustion and flame front morphology characterization of H₂–CO syngas blends in constant volume combustion bombs // *Energ. Fuel.*, 2021. Vol. 35(4). P. 3497–3511. doi: 10.1021/acs.energyfuels.0c03598.
13. Трошин К. Я., Беляев А. А., Арутюнов А. В., Царенко А. А., Никитин А. В., Арутюнов В. С. Влияние давления на самовоспламенение метановодородных смесей с воздухом // *Горение и взрыв*, 2020. Т. 13. № 1. С. 18–32. doi: 10.30826/CE20130102.
14. Трошин К. Я., Беляев А. А., Арутюнов А. В., Никитин А. В., Арутюнов В. С. Определение задержки самовоспламенения метаноэтиленовоздушных смесей // *Горение и взрыв*, 2020. Т. 13. № 4. С. 3–8. doi: 10.30826/CE20130401.
15. Трошин К. Я., Беляев А. А., Арутюнов А. В., Шубин Г. А., Никитин А. В., Арутюнов В. С. Влияние давления на задержку самовоспламенения метаноэтиленовоздушных смесей // *Горение и взрыв*, 2021. Т. 14. № 1. С. 3–8. doi: 10.30826/CE21140101.
16. Arutyunov V., Belyaev A., Arutyunov A., Troshin K., Nikitin A. Autoignition of methane–hydrogen mixtures below 1000 K // *Processes*, 2022. Vol. 10. 2177. doi: 10.3390/pr10112177.
17. Власов П. А., Смирнов В. Н., Рябиков О. Б., Богатова А. С., Ахуньянов А. Р. Самовоспламенение смесей H₂/O₂ и H₂/O₂/CO в отраженных ударных волнах // *Горение и взрыв*, 2019. Т. 12. № 3. С. 4–13.
18. Власов П. А., Смирнов В. Н., Рябиков О. Б., Ахуньянов А. Р. Исследование особенностей воспламенения синтез-газа в отраженных ударных волнах // *Горение и взрыв*, 2020. Т. 13. № 1. С. 4–18.
19. Смирнов В. Н., Шубин Г. А., Арутюнов А. В., Власов П. А., Захаров А. А., Арутюнов В. С. Низкотемпературное воспламенение концентрированных смесей синтез-газа за отраженными ударными волнами // *Хим. физика*, 2022. Т. 41. № 11. С. 52–62.
20. ANSYS Academic Research CFD. CHEMKIN-Pro 15112. — San Diego, CA, USA: Reaction Design, 2011. СК-TUT-10112-1112-UG-1.
21. NUIGMech1.1. National University of Ireland Galway, 2020. <https://www.universityofgalway.ie/combustionchemistrycentre/mechanismdownloads/>.
22. Walker D. W., Diehl L. H., Strauss W. A., Edse R. Investigation of the ignition properties of flowing combustible gas mixtures. — Ohio State University, 1969. Technical Report AFAPL-TR-69-82.
23. Neer M. E. Autoignition of flowing hydrogen–air mixtures // *AIAA J.*, 1975. Vol. 13. No. 7. P. 924–928.
24. Арутюнов В. С., Беляев А. А., Арутюнов А. В., Трошин К. Я., Царенко А. А., Никитин А. В. Об использовании метан-водородных смесей в двигателях внутреннего сгорания // *НефтеГазоХимия*, 2019. № 3-4. С. 5–17. doi: 10.24411/2310-8266-2019-10401.
25. Peschke W. T., Spadaccini L. J. Determination of autoignition and flame speed characteristics of coal gases having medium heating values. EPRI AP-4291 Research Project 2357-1, November 1985. Final Report.
26. He D., Yan W. Influences of different diluents on ignition delay of syngas at gas turbine conditions: A numerical study // *Chinese J. Chem. Eng.*, 2017. Vol. 25. P. 79–88. doi: 10.1016/j.cjche.2016.06.003.
27. Ахуньянов А. Р., Арутюнов А. В., Власов П. А., Смирнов В. Н., Арутюнов В. С. Влияние добавок CO₂ на некаталитическую конверсию природного газа в синтез-газ и водород // *Кинетика и катализ*, 2023. Т. 64. № 2. С. 153–172.
28. Wang S., Wang Z., Elbaz A. M., He Y., Chen C., Zhu Y., Roberts W. L. Effects of CO₂ dilution and CH₄ addition on laminar burning velocities of syngas at elevated pressures: An experimental and modeling study // *Energ. Fuel.*, 2021. Vol. 35(22). P. 18733–18745. doi: 10.1021/acs.energyfuels.1c02901.

Поступила в редакцию 15.03.2023

EFFECT OF SYNGAS COMPOSITION ON ITS IGNITION IN THE TEMPERATURE RANGE $T \leq 1000$ K

A. V. Arutyunov, A. R. Akhunyanov, G. A. Shubin, A. A. Belyaev, P. A. Vlasov, V. N. Smirnov, K. Ya. Troshin, and V. S. Arutyunov

N. N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation

Abstract: Analysis of the dependence of the self-ignition delay of syngas on its composition in the temperature range $T \leq 1000$ K on the basis of available experimental results and kinetic modeling has shown that the ignition of syngas up to a concentration of $[\text{CO}] \approx 80\%$ in it is mainly determined by the process of hydrogen ignition. In the range from 800 to 1000 K, there is a transition from a low-temperature to a high-temperature ignition mechanism determined by the corresponding transition in the hydrogen oxidation mechanism. In the low-temperature part of this range, an increase in the concentration of CO has a promotional effect and in the high-temperature part — an inhibitory effect. In the low-temperature part of the studied range, an increase in pressure to 10 atm significantly increases the ignition delay but with a further increase in pressure, its gradual decrease is observed. In the high-temperature part of this range, an increase in pressure monotonically reduces the ignition delay. The unavoidable presence in the syngas of almost any composition of hydrogen and unreacted hydrocarbons makes the ignition delay time not very sensitive to the presence of water vapor, carbon dioxide, nitrogen, and other chemically inactive diluents. Their role at these relatively low temperatures is manifested in an increase in the heat capacity of the mixture and their effectiveness in recombination and dissociation reactions.

Keywords: syngas; hydrogen; carbon monoxide; ignition delay; shock waves; kinetic modeling

DOI: 10.30826/CE23160201

EDN: ZJWVQJ

Figure Captions

Figure 1 Comparison of experimental results (signs) on the temperature dependence of the self-ignition delay of syngas and its calculation (curves) by various mechanisms: (a) syngas 80% CO + 20% H₂, $P = 2.6$ atm (according to [7]); and (b) syngas of various compositions, $P = 20$ atm (according to [9])

Figure 2 Temperature dependence of the self-ignition delay time for compositions with different CO concentration ((a) 0%; (b) 25%; (c) 50%; and (d) 75%); curves — calculation for the conditions of a constant volume bomb; 1 — experiment; and 2 — calculation for the conditions of reflected shock waves from [19]

Figure 3 The calculated dependence of the ignition delay time of syngas stoichiometric mixture with air on its composition for the conditions of a constant volume bomb, $P = 1$ atm, and $\varphi = 1.0$: (a) $T_0 = 800$ K; and (b) $T_0 = 1000$ K

Figure 4 The calculated dependence of the ignition delay time of the syngas of composition 60% (mol.) H₂ + 40% (mol.) CO on pressure, $\varphi = 1.0$: (a) $T_0 = 800$ K, and (b) $T_0 = 1000$ K

Figure 5 Kinetics of concentrations of HO₂, H, and OH during ignition of syngas of composition 90% CO + 10% H₂, $\varphi = 0.5$, $T = 1050$ K, and $P = 14.9$ atm (according to [7])

Figure 6 The effect of water vapor admixture on the ignition of CO (100%) and syngas of composition 95% CO + 5% H₂; $P = 1$ atm; and $\varphi = 0.5$ (according to [7])

Figure 7 Calculation of the temperature dependence of the ignition delay time at $P = 1$ atm of stoichiometric mixture of syngas 60% H₂ + 40% CO with air (1), the same mixture with the addition of $\sim 13\%$ CO₂ (2), and the same mixture with the addition of $\sim 13\%$ H₂O (3)

Table Captions

Table 1 Composition of the mixtures under study (%(mol.))

Table 2 Autoignition delay time (s)

Acknowledgments

The research was carried out with the support of the Russian Science Foundation, grant No. 22-73-00171.

References

- Arutyunov, V. S. 2021. On the sources of hydrogen for the global replacement of hydrocarbons. *Academia Letters* 3692. doi: 10.20935/AL3692.
- Arutyunov, V. S. 2022. Hydrogen energy: Significance, sources, problems, and prospects (a review). *Petrol. Chem.* 62(6):583–593. doi: 10.1134/S0965544122040065.
- Walton, S. M., X. He, B. T. Zigler, and M. S. Wooldridge. 2007. An experimental investigation of the ignition properties of hydrogen and carbon monoxide mixtures for syngas turbine applications. *P. Combust. Inst.* 31:3147–3154. doi: 10.1016/j.proci.2006.08.059.
- Lee, H. C., L. Y. Jiang, and A. A. Mohamad. 2014. A review on the laminar flame speed and ignition delay time of syngas mixtures. *Int. J. Hydrogen Energ.* 39:1105–1121. doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.10.068.
- Arutyunov, V. S., I. A. Golubeva, O. L. Eliseev, and F. G. Jakgarov. 2020. *Tekhnologiya pererabotki uglevodородnykh gazov* [Technology of processing of hydrocarbon gases]. Moscow: Urait. 723 p.
- Westbrook, C. K., M. Sjöberg, and N. P. Cernansky. 2018. A new chemical kinetic method of determining RON and MON values for single component and multicomponent mixtures of engine fuels. *Combust. Flame* 195:50–62.
- Kalitan, D. M. 2007. A study of syngas oxidation at high pressures and low temperatures. *Electronic theses and dissertations, 2004–2019*. University of Central Florida. No. 3219. 235 p. Available at: <https://stars.library.ucf.edu/etd/3219> (accessed May 16, 2023).
- Kalitan, D. M., J. D. Mertens, M. W. Crofton, and E. L. Petersen. 2007. Ignition and oxidation of lean CO/H₂ fuel blends in air. *J. Propul. Power* 23(6):1291–1303. doi: 10.2514/1.28123.
- Dryer, F. L., and M. Chaos. 2007. Ignition of syngas/air and hydrogen/air mixtures at low temperatures and high pressures: Experimental data interpretation and kinetic modeling implications. *Combust. Flame* 152:293–299. doi: 10.1016/j.combustflame.2007.08.005.
- Mittal, G., C.-J. Sung, and R. A. Yetter. 2006. Autoignition of H₂/CO at elevated pressures in a rapid compression machine. *Int. J. Chem. Kinet.* 38:516–529. doi: 10.1002/kin.20180.
- Cavaliere, D. E., M. De Ioannon, P. Sabia, M. Allegorico, T. Marchione, M. Sirignano, and A. A. D'Anna. 2010. Comprehensive kinetic modeling of ignition of syngas/air mixtures at low temperatures and high pressures. *Combust. Sci. Technol.* 182(7):692–701. doi: 10.1080/00102200903466525.
- Reyes, M., F. V. Tinaut, B. Giménez, and A. Camaño. 2021. Combustion and flame front morphology characterization of H₂–CO syngas blends in constant volume combustion bombs. *Energ. Fuel.* 35(4):3497–3511. doi: 10.1021/acs.energyfuels.0c03598.
- Troshin, K. Ya., A. A. Belyaev, A. V. Arutyunov, A. A. Tsarenko, A. V. Nikitin, and V. S. Arutyunov. 2020. Vliyaniye davleniya na samovosplamneniye metanovodorodnykh smesey s vozdukhom [The effect of pressure on the spontaneous ignition of methane–hydrogen mixtures with air]. *Goren. Vzryv (Mosk.) — Combustion and Explosion* 13(1):18–32. doi: 10.30826/CE20130102.
- Troshin, K. Ya., A. A. Belyaev, A. V. Arutyunov, A. V. Nikitin, and V. S. Arutyunov. 2020. Opredeleniye zaderzhki samovosplamneniya metanoetilenovozdushnykh smesey [Determination of the self-ignition delay of ethylene–methane–air mixtures]. *Goren. Vzryv (Mosk.) — Combustion and Explosion* 13(4):3–8. doi: 10.30826/CE20130401.
- Troshin, K. Ya., A. A. Belyaev, A. V. Arutyunov, G. A. Shubin, A. V. Nikitin, and V. S. Arutyunov. 2021. Vliyaniye davleniya na zaderzhku samovosplamneniya metanoetilenovozdushnykh smesey [The effect of pressure on the self-ignition delay of methane–ethylene–air mixtures]. *Goren. Vzryv (Mosk.) — Combustion and Explosion* 14(1):3–8. doi: 10.30826/CE21140101.
- Arutyunov, V., A. Belyaev, A. Arutyunov, K. Troshin, and A. Nikitin. 2022. Autoignition of methane–hydrogen mixtures below 1000 K. *Processes* 10:2177. doi: 10.3390/pr10112177.
- Vlasov, P. A., V. N. Smirnov, O. B. Ryabikov, A. S. Bogatova, and A. R. Akhunyanyov. 2019. Samovosplamneniye smesey H₂/O₂ i H₂/O₂/CO v otrazhennykh udarnykh volnakh [Self-ignition of mixtures H₂/O₂ and H₂/O₂/CO in reflected shock waves]. *Goren. Vzryv (Mosk.) — Combustion and Explosion* 12(3):4–13.
- Vlasov, P. A., V. N. Smirnov, O. B. Ryabikov, and A. R. Akhunyanyov. 2020. Issledovaniye osobennostey vosplamneniya sintez-gaza v otrazhennykh udarnykh volnakh [Investigation of the features of ignition of syngas in reflected shock waves]. *Goren. Vzryv (Mosk.) — Combustion and Explosion* 13(1):4–18.
- Smirnov, V. N., G. A. Shubin, A. V. Arutyunov, P. A. Vlasov, A. A. Zakharov, and V. S. Arutyunov. 2022. Low-temperature ignition of concentrated syngas mixtures behind reflected shock waves. *Russ. J. Phys. Chem. B* 16(6):1092–1101.
- ANSYS Academic Research CFD. 2011. CHEMKIN-Pro 15112. San Diego, CA: Reaction Design. CK-TUT-10112-1112-UG-1.
- NUIGMech1.1. 2020. National University of Ireland Galway. Available at: <https://www.universityofgalway.ie/combustionchemistrycentre/mechanismdownloads/> (accessed May 16, 2023).
- Walker, D. W., L. H. Diehl, W. A. Strauss, and R. Edse. 1969. Investigation of the ignition properties of flowing combustible gas mixtures. Ohio State University. Technical Report AFAPL-TR-69-82.
- Neer, M. E. 1975. Autoignition of flowing hydrogen–air mixtures. *AIAA J.* 13(7):924–928.
- Arutyunov, V. S., A. A. Belyaev, K. Ya. Troshin, A. V. Arutyunov, A. A. Tsarenko, and A. A. Nikitin. 2019. Ob ispol'zovanii metan-vodorodnykh smesey v dvigatelyakh vnutrennego sgoraniya [On the use of methane–hydrogen mixtures in internal combustion engines]. *NefteGazokhimiya* [Oil and Gas Chemistry] 3-4:5–17. doi: 10.24411/2310-8266-2019-10401.

25. Peschke, W. T., and L. J. Spadaccini. 1985. Determination of autoignition and flame speed characteristics of coal gases having medium heating values. EPRI AP-4291 Research Project 2357-1. Final Report.
26. He, D., and W. Yan. 2017. Influences of different diluents on ignition delay of syngas at gas turbine conditions: A numerical study. *Chinese J. Chem. Eng.* 25:79–88. doi: 10.1016/j.cjche.2016.06.003.
27. Akhunyanov, A. R., A. V. Arutyunov, P. A. Vlasov, V. N. Smirnov, and V. S. Arutyunov. 2023 (in press). The effect of CO₂ additives on the catalytic conversion of natural gas into syngas and hydrogen. *Kinet. Catal.* 64(2).
28. Wang, S., Z. Wang, A. M. Elbaz, Y. He, C. Chen, Y. Zhu, and W. L. Roberts. 2021. Effects of CO₂ dilution and CH₄ addition on laminar burning velocities of syngas at elevated pressures: An experimental and modeling study. *Energ. Fuel.* 35(22):18733–18745. doi: 10.1021/acs.energyfuels.1c02901.

Received March 15, 2023

Contributors

Arutyunov Artem V. (b. 1994) — Candidate of Science in physics and mathematics, research scientist, N. N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow, 119991, Russian Federation; aarutyunow@gmail.com

Akhunyanov Artur R. (b. 1994) — magister, graduate student, junior research scientist, N. N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow, 119991, Russian Federation; jkratos69@yandex.ru

Shubin Georgii A. (b. 1999) — bachelor, master's student, Moscow Institute of Physics and Technology (MPhT), 9 Institutsky Lane, Moscow Region 141701, Dologoprudny, Russian Federation; research engineer, N. N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow, 119991, Russian Federation shubin.ga@phystech.edu

Belyaev Andrey A. (b. 1954) — Candidate of Science in physics and mathematics, leading research scientist, N. N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow, 119991, Russian Federation; belyaevIHF@yandex.ru

Vlasov Pavel A. (b. 1955) — Doctor of Science in physics and mathematics, chief research scientist, N. N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow, 119991, Russian Federation; shocktube@yandex.ru

Smirnov Vladimir N. (b. 1950) — Doctor of Science in physics and mathematics, leading research scientist, N. N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow, 119991, Russian Federation; vns1951@yandex.ru

Troshin Kirill Ya. (b. 1949) — Doctor of Science in physics and mathematics, chief research scientist, N. N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow, 119991, Russian Federation; troshin@chph.ras.ru

Arutyunov Vladimir S. (b. 1946) — Doctor of Science in Chemistry, professor, chief research scientist, N. N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow, 119991, Russian Federation; chief research scientist, Institute of Problems of Chemical Physics, 1 Acad. N. N. Semenov Prosp., Chernogolovka 142432, Russian Federation; professor, I. M. Gubkin Russian State Oil and Gas University, 65 Leninsky Prosp., Moscow 119991, Russian Federation; professor, Faculty of Fundamental Physical and Chemical Engineering, M. V. Lomonosov Moscow State University, Leninskie Gory, Moscow 119991 GSP-1, Russian Federation; arutyunov@chph.ras.ru