

# ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ОТРИЦАТЕЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА\*

А. А. Беляев<sup>1</sup>, А. В. Арутюнов<sup>2</sup>, В. С. Арутюнов<sup>3</sup>

**Аннотация:** Методом компьютерного моделирования исследованы особенности самовоспламенения богатых смесей метана с кислородом в широком диапазоне начальных температур, давлений и значений коэффициента избытка горючего  $\varphi$  в условиях проточного реактора идеального вытеснения и статического реактора (бомбы постоянного объема). Для обоих типов реакторов показано наличие области отрицательного температурного коэффициента (ОТК) скорости реакции в широком диапазоне значений коэффициента избытка горючего  $\varphi$  и давлений. Эта область отчетливо видна как на температурной зависимости времени задержки самовоспламенения, так и на температурной зависимости максимальной скорости тепловыделения. Рассмотрен механизм возникновения области ОТК при окислении метана. Поскольку для окисления метана в литературе описаны два механизма возникновения этого явления, можно было ожидать появления двух областей ОТК, что не наблюдалось. Видимо, оба механизма действуют в одном температурном интервале, поэтому не являются независимыми и при изменении условий имеет место плавный переход от одного механизма к другому. Были проанализированы выход продуктов окисления метана и влияние давления на его самовоспламенение.

**Ключевые слова:** окисление метана; самовоспламенение; богатые смеси; отрицательный температурный коэффициент скорости реакции; проточный реактор; статический реактор

DOI: 10.30826/CE22150403

EDN: AEIPE

## Литература

1. Арутюнов В. С. Нефть XXI. Мифы и реальность альтернативной энергетики. — М.: Эксмо, 2016. 208 с.
2. Арутюнов В. С., Лисичкин Г. В. Энергетические ресурсы XXI столетия: проблемы и прогнозы. Могут ли возобновляемые источники энергии заменить ископаемое топливо? // Успехи химии, 2017. Т. 86. № 8. С. 777–804. <http://iopscience.iop.org/article/10.1070/RCR4723/pdf>.
3. Арутюнов В. С. Окислительная конверсия природного газа. — М.: КРАСАНД, 2011. 640 с.
4. Arutyunov V. Direct methane to methanol: Foundations and prospects of the process. — Amsterdam, The Netherlands: Elsevier B.V., 2014. 309 p.
5. Vanpee M. On the cool flames of methane // Combust. Sci. Technol., 1993. Vol. 93. No. 1. P. 363–374.
6. Соколов О. В., Арутюнов В. С., Басевич В. Я., Веденев В. И. Экспериментальное обнаружение холодно-пламенных явлений при самовоспламенении метан-кислородных смесей // Кинетика и катализ, 1995. Т. 36. С. 317–318.
7. Басевич В. Я., Фролов С. М. Кинетика «голубых» пламен при газофазном окислении и горении углеводородов и их производных // Успехи химии, 2007. Т. 76. № 9. С. 927–944.
8. Sabia P., de Joannon M., Picarelli A., Chinnici A., Ragucci R. Modeling negative temperature coefficient region in methane oxidation // Fuel, 2012. Vol. 91. P. 238–245. doi: 10.1016/j.fuel.2011.07.026.
9. Kaczmarek D., Shaqiri S., Atakan B., Kasper T. The influence of pressure and equivalence ratio on the NTC behavior of methane // P. Combust. Inst., 2021. Vol. 38. P. 233–241. doi: 10.1016/j.proci.2020.06.112.
10. Petersen E., Davidson D., Hanson R. Kinetics modeling of shock-induced ignition in low-dilution CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> mixtures at high pressures and intermediate temperatures // Combust. Flame, 1999. Vol. 117. No. 1-2. P. 272–290.
11. Huang J., Hill P. G., Bushe W. K., Munshi S. R. Shock-tube study of methane ignition under engine-relevant conditions: Experiments and modeling // Combust. Flame, 2004. Vol. 136. No. 1-2. P. 25–42.
12. 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

\* Работа была выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований РФ (номер государственной регистрации 122040500068-0).

<sup>1</sup> Федеральное исследовательское учреждение химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, belyaevIHF@yandex.ru

<sup>2</sup> Федеральное исследовательское учреждение химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, aarutyunov@gmail.com

<sup>3</sup> Федеральное исследовательское учреждение химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук; Институт проблем химической физики Российской академии наук, arutyunov@chph.ras.ru

- engine fuels // *Combust. Flame*, 2018. Vol. 195. P. 50–62. doi: 10.1016/j.combustflame.2018.03.038.
13. Соколов О. В., Парфенов Ю. В., Арутюнов В. С., Басевич В. Я., Веденеев В. И. Исследование холодно-пламенных явлений при самовоспламенении метан-кислородных смесей // *Известия РАН, серия химическая*, 1996. № 10. С. 2445–2449.
  14. Трошин К. Я., Никитин А. В., Борисов А. А., Арутюнов В. С. Низкотемпературное воспламенение в воздухе бинарных смесей метана с алканами C<sub>3</sub>–C<sub>5</sub> // *Физика горения и взрыва*, 2016. Т. 52. № 4. С. 15–23. doi: 10.1134/S001050821604002X.
  15. Sinev M. Yu., Fattakhova Z. T., Lomonosov V. I., Gordienko Yu. A. Kinetics of oxidative coupling of methane: Bridging the gap between comprehension and description // *J. Nat. Gas Chem.*, 2009. Vol. 18. P. 273–287. doi: 10.1016/S1003-9953(08)60128-0.
  16. Galadima A., Muraza O. Revisiting the oxidative coupling of methane to ethylene in the golden period of shale gas: A review // *J. Ind. Eng. Chem.*, 2016. Vol. 37. P. 1–13. doi: 10.1016/j.jiec.2016.03.027.
  17. ANSYS Academic Research CFD. CHEMKIN-Pro 15112, Reaction Design: San Diego, CK-TUT-10112-1112-UG-1, 2011.
  18. Mechanism Downloads. AramcoMech3.0 (2018). <http://c3.nuigalway.ie/combustionchemistrycentre/mechanism/downloads/>.
  19. Арутюнов В. С., Басевич В. Я., Веденеев В. И., Романович Л. Б. Кинетическое моделирование прямого газофазного окисления метана в метанол при высоком давлении // *Кинетика и катализ*, 1996. Т. 37. № 1. С. 20–27.
  20. Беляев А. А., Никитин А. В., Токталиев П. Д., Власов П. А., Дмитрук А. С., Арутюнов А. В., Арутюнов В. С. Анализ литературных моделей окисления метана в области умеренных температур // *Горение и взрыв*, 2018. Т. 11. № 1. С. 19–26. doi: 10.30826/CE18110102.
  21. Theory CHEMKIN-PRO<sup>®</sup> Software CK-THE-15082-0809-UG-1, 2008.
  22. Басевич В. Я., Беляев А. А., Посвянский В. С., Фролов С. М. Кинетическая природа голубых пламен при самовоспламенении метана // *Хим. физика*, 2014. Т. 33. № 5. С. 40–46.

Поступила в редакцию 25.10.2022