

ВОСПЛАМЕНЕНИЕ ВОДОРОДНО-ВОЗДУШНОЙ  
СМЕСИ В ПОТОКЕ НАД ГОРЯЧЕЙ  
КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

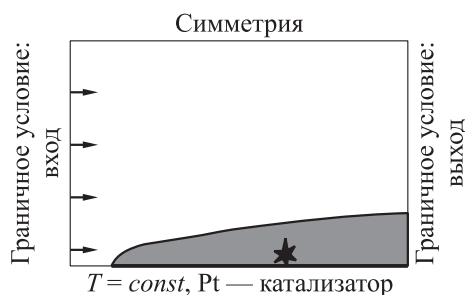
С. Н. Медведев, В. А. Сметанюк, С. М. Фролов

ИХФ РАН  
г. Москва, Россия

Гетерогенное воспламенение водорода на каталитических поверхностях (оксиды металлов, благородные металлы) можно рассматривать, с одной стороны, как потенциальную опасность случайного взрыва в промышленности и на атомных станциях, а с другой стороны, можно использовать для ускорения воспламенения и стабилизации пламени в потоке. Одно из основных свойств каталитического окисления водорода — значительное расширение бедного предела воспламенения и горения водородно-воздушных смесей [1].

В отличие от кинетического механизма гомогенного окисления водорода механизм его каталитического окисления до сих пор является предметом фундаментальных исследований. Для лучшего понимания гомогенно-гетерогенного механизма окисления (воспламенения, горения) водорода на каталитической поверхности проводятся эксперименты и численные расчеты для очень простых конфигурации течений, таких как нормальное натекание на каталитическую пластину или установившееся течение в канале с каталитическими стенками. Эти работы помогают определить параметры, влияющие на протекание процесса окисления, а также его важнейшие характеристики.

Цель данной работы — создание и тестирование вычислительной программы для детального изучения гомогенно-гетерогенного воспламенения водорода при обтекании каталитической поверхности.



**Рис. 1** Схема расчетной области

На рис. 1 схематически показано течение холодной водородно-воздушной смеси над нагретой (изотермической) каталитической пластиной длиной  $L$ . Считается, что пластина покрыта платиновым (Pt) катализатором с постоянной плотностью сайтов  $\Gamma$ . В результате взаимодействия вязкого потока с твердой поверхностью на пластине возникает ламинарный пограничный слой, толщина которого возрастает по мере удаления от передней кромки пластины. Нагрев газа в пристеночном пограничном слое и поверхностные реакции приводят к воспламенению. Требовалось определить расстояние до места воспламенения в зависимости от температуры пластины для разных водородно-воздушных смесей, а также влияние скорости потока на место воспламенения.

Основные уравнения течения представлены в [2]. Коэффициенты молекулярного переноса (теплопроводности, вязкости, диффузии в многокомпонентной смеси) рассчитывались по формулам, представленным в [3]. Кинетический механизм гомогенного окисления водорода в воздухе был таким же, как в [4], и содержал 21 обратимую реакцию с 8 компонентами. Механизм гетерогенных реакций заимствован из работы [5]: механизм и аррениусовские параметры в выражении для константы скорости представлены в табл. 1. Кинетический механизм в табл. 1 содержит 16 реакций между 6 газозависимыми и 4 поверхностными (не считая Pt) компонентами. В указанной постановке задачи поверхностные реакции влияют на характеристики течения через диффузионные потоки компонентов смеси.

**Таблица 1** Кинетический механизм гетерогенных реакций на Pt катализаторе

Реакция	$S, A$	$E$
Реакции адсорбции		
1 $H_2 + Pt_S + Pt_S \rightarrow H_S + H_S$	0,046	—
2 $H + Pt_S \rightarrow H_S$	1,000	—
3 $O_2 + Pt_S + Pt_S \rightarrow O_S + O_S$	0,023	—
4 $O + Pt_S \rightarrow O_S$	1,000	—
5 $H_2O + Pt_S \rightarrow H_2O_S$	0,700	—
6 $OH + Pt_S \rightarrow OH_S$	1,000	—
Поверхностные реакции		
7 $H_S + O_S \rightarrow OH_S + Pt_S$	$3,7 \cdot 10^{21}$	11,5
8 $OH_S + Pt_S \rightarrow H_S + O_S$	$3,7 \cdot 10^{21}$	24,5
9 $H_S + OH_S \rightarrow H_2O_S + Pt_S$	$3,7 \cdot 10^{21}$	17,5
10 $H_2O_S + Pt_S \rightarrow H_S + OH_S$	$3,7 \cdot 10^{21}$	113,5
11 $OH_S + OH_S \rightarrow H_2O_S + O_S$	$3,7 \cdot 10^{21}$	48,2
12 $H_2O_S + O_S \rightarrow OH_S + OH_S$	$3,7 \cdot 10^{21}$	131,4
Реакции десорбции		
13 $H_S + H_S \rightarrow H_2 + Pt_S + Pt_S$	$3,7 \cdot 10^{21}$	67,4
14 $O_S + O_S \rightarrow O_2 + Pt_S + Pt_S$	$3,7 \cdot 10^{21}$	213,2
15 $H_2O_S \rightarrow H_2O + Pt_S$	$1,0 \cdot 10^{13}$	42,3
16 $OH_S \rightarrow OH + Pt_S$	$1,0 \cdot 10^{13}$	192,8

**Примечание:**  $S$  — коэффициент прилипания (для реакций 1–6);  $A$  — предэкспонент (см, моль, с) (для реакций 7–16);  $E$  — энергия активации (кДж/моль).

Скорость адсорбции реакций  $k_i$  рассчитывали по формуле [6]:

$$k_i = \frac{S}{\Gamma^m} \sqrt{\frac{RT}{2\pi W_i}},$$

где  $S$  — коэффициент прилипания;  $m$  — число атомов Pt, участвующих в реакции;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — температура поверхности;  $M$  — молекулярная масса рассматриваемых газофазных молекул.

Систему уравнений дополняли начальными и граничными условиями. Считали, что в начальный момент времени над пластиной установлено однородное течение воздуха при температуре и давлении

нии, равных параметрам на открытой входной границе расчетной области. На входной границе устанавливали однородное течение водородно-воздушной смеси с продольной составляющей скорости  $U_{\text{вх}}$  и температурой  $T_{\text{вх}} = 298$  К. На открытой выходной границе расчетной области использовали условие Неймана для всех параметров газовой фазы. На пластине использовали условие прилипания и задавали постоянную температуру стенки  $T_{\text{ст}}$ . Для учета гетерогенных реакций на поверхности задавали дополнительное условие для газофазных веществ:

$$(\rho Y_i V_{ij})_+ + \dot{s}_i W_i = 0,$$

где  $\dot{s}_i$  — суммарная скорость превращения  $i$ -го газофазного вещества в реакции адсорбции–десорбции, а индекс  $+$  означает принадлежность к газовой фазе.

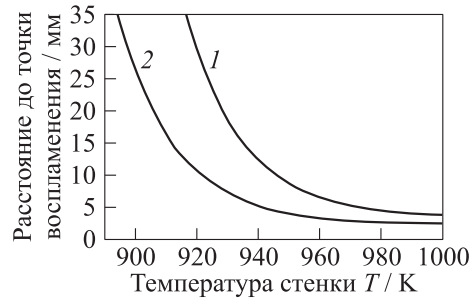
Систему газодинамических уравнений решали численно методом ЕТВ-FCST<sup>1</sup>. Химические источники рассчитывали неявно, используя метод локальной линеаризации [7]. При расчете газодинамических переменных и гомогенно-гетерогенных химических превращений использовали метод расщепления по времени.

В работе [2] представлены результаты проверки используемых кинетических механизмов путем сравнения расчетных и измеренных задержек воспламенения водородно-воздушных смесей при разных температурах, а также расстояний до точки воспламенения при течении в канале с горячей каталитической стенкой. Расчеты показали удовлетворительную точность.

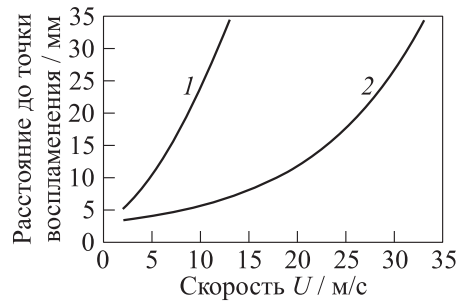
На рис. 2 показаны результаты расчетов расстояния до точки воспламенения при продольном обтекании нагретой пластины стехиометрической водородно-воздушной смесью с учетом только гомогенных реакций (кривая 1) и с учетом гомогенно-гетерогенных реакций (кривая 2). В рассматриваемых расчетах  $L = 35$  мм,  $U_{\text{вх}} = 5$  м/с,  $T_{\text{вх}} = 298$  К,  $p = 0,1$  МПа и  $\Gamma = 2,72 \cdot 10^{-9}$  моль/см<sup>2</sup> [6]. Видно, что учет поверхностных реакций уменьшает расстояние до точки воспламенения (и время задержки воспламенения). Например, при температуре стенки  $T_{\text{ст}} = 920$  К расстояние до точки воспламенения уменьшается в 3 раза: от 30 до 10 мм. Более того, каталитическая поверхность обеспечивает воспламенение водородно-

---

<sup>1</sup>Explicit Treated Boundary Flux Corrected Transition.



**Рис. 2** Расчетные зависимости расстояния до точки воспламенения в потоке стехиометрической водородно-воздушной смеси над некаталитической (1) и каталитической (2) пластиной от температуры поверхности пластины при скорости потока  $U_{\text{вх}} = 5$  м/с



**Рис. 3** Расчетные зависимости расстояния до точки воспламенения в потоке бедной ( $[\text{H}_2] = 4\%$  (об.)) водородно-воздушной смеси над некаталитической (1) и каталитической (2) пластиной от скорости набегающего потока

воздушной смеси при пониженных температурах пластины. Например, предельная температура некаталитической пластины длиной 35 мм, ниже которой нет воспламенения стехиометрической смеси, равна  $T_{\text{кр}} = 917$  К. Такая же смесь на каталитической пластине той же длины воспламеняется уже при  $T_{\text{кр}} = 894$  К. Влияние катализатора на расстояние до точки воспламенения наблюдается даже при температуре поверхности 1000 К.

На рис. 3 показано влияние скорости набегающего потока на расстояние до точки воспламенения для очень бедной (околопредельной) водородно-воздушной смеси ( $[H_2] = 4\%$ ) без учета (кривая 1) и с учетом (кривая 2) поверхностных реакций. Видно, что при скорости течения на уровне 1–2 м/с различие между кривыми незначительное, однако при увеличении скорости набегающего потока различие увеличивается. Например, при  $U = 13$  м/с воспламенения на некаталитической пластине не происходит, тогда как каталитическая пластина обеспечивает воспламенение смеси на расстоянии 7 мм от передней кромки пластины.

Таким образом, в работе проведено теоретическое исследование воспламенения потока водородно-воздушной смеси каталитической пластиной с использованием детального механизма гомогенно-гетерогенных химических реакций. Показано, что поверхностные реакции на пластине могут вносить существенный вклад в воспламенение смеси, уменьшая расстояние до точки воспламенения и время задержки воспламенения по сравнению с некаталитической поверхностью.

Работа выполнена в рамках Государственных контрактов № П502 по Федеральной целевой программе «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг., а также № 019-600.2009 по Научно-технической программе Союзного государства «Разработка нанотехнологий создания материалов, устройств и систем космической техники и их адаптация к другим отраслям техники и массовому производству» на 2009–2012 гг. («Нанотехнология-СГ»).

## Литература

1. Pfeferle, W. C., and L. D. Pfeferle. 1986. Catalytically stabilized combustion. *Prog. Energy Combust. Sci.* 12:25–41.
2. Frolov, S. M., S. N. Medvedev, and V. A. Smetanyuk. 2009. Ignition of hydrogen–air mixture in the flow over hot catalytic surface. In: *Nonequilibrium phenomena: Plasma, combustion, atmosphere*. Eds. G. Roy, S. Frolov, and A. Starik. Moscow: TORUS PRESS. 496.
3. Рид П., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. — Л.: Химия. 1982.

4. Агафонов Г. Л., Фролов С. М. Расчет пределов детонации газовых водородсодержащих смесей // ФГВ, 1994. Т. 30. № 1 С. 92.
5. Helling B., B. Kasemo, and V. P. Zhdanov. 1991. Kinetic of the hydrogen-oxygen reaction on Platinum. *J. Catalysis* 132:210–28.
6. Deutschmann, O., R. Schmidt, F. Behrendt, and J. Warnatz. 1996. Numerical modeling of catalytic ignition. *Proc. Combustion Institute* 26:1747–54.
7. Полак Л. С., Гольденберг М. Я., Левицкий А. А. Вычислительные методы в химической кинетике. — М.: Наука, 1984.