

КИНЕТИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ГАЗОВЫХ СМЕСЯХ АЦЕТИЛЕНА И АММИАКА

В. Я. Басевич, А. А. Беляев, С. М. Фролов

ИХФ РАН
г. Москва, Россия

Раствор ацетилена C_2H_2 в аммиаке NH_3 («ацетам») рассматривают как перспективное криогенное ракетное топливо [1]. Однако данных по реакционной способности бинарных смесей $C_2H_2-NH_3$ в литературе нет. Известно, что ацетилен способен к экзотермическим химическим превращениям как без окислителя, так и с окислителем в газовой и в жидкой фазе, а аммиак может гореть в смеси с кислородом. Исследований взрывоопасности бинарных смесей ацетилена и аммиака не проводилось ни в отсутствие, ни в присутствии кислорода. Цель данной статьи — разработка детального кинетического механизма (ДКМ) газофазных химических превращений в бинарных смесях ацетилен–аммиак и теоретическая оценка их реакционной способности при разных давлениях и температурах.

Считали, что ДКМ должен состоять из блоков реакций C_2H_2 , NH_3 , блока перекрестных реакций и блока реакций сажеобразования. В качестве основы для построения блока реакций C_2H_2 приняли ДКМ окисления и горения углеводородов C_1-C_2 [2], а для блока реакций NH_3 — часть ДКМ окисления и горения метиламина [3] и аммиака [4]. Для учета перекрестных реакций в ДКМ были введены реакции взаимодействия между блоками. Наконец, в ДКМ были добавлены эмпирические прямые (без обратных) реакции образования сажи [5]. При формировании схемы реакций сажеобразования предполагали, что сажа представлена газофазными компонентами C , C_2H , C_4H_2 , C_4H_3 и C_4H_4 . Для возможности моделирования окисления и горения бинарных смесей $C_2H_2-NH_3$ в кислороде (воздухе) в ДКМ оставлены все реакции окисления исходных компонентов и промежуточных продуктов. Полученный ДКМ содержит 51 компонент: O_2 , OH , O , HO_2 , HCO , CH_3 , CH_2 , H , H_2 , H_2O , H_2O_2 , CO , CO_2 , CH_2O , CH_3O , CH_3OH , CH_3CO , CH_3CHO , C_2H_5 , CH , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_6 , C_2H_3 , C_2H_4 , C_2H_5O , $C_2H_5O_2H$, CH_3O_2 , CH_3O_2H , C_2H_5O , CH_3CO_3H , CH_3CO_3 , CH_2OH , N_2 , NH , NH_2 , HNO , CN , HCN , NO_3 , NO_2 , NO , N , NH_3 , NCO , C , C_2 , C_2H , C_4H_2 , C_4H_3 , C_4H_4 .

Эти компоненты участвуют в 225 прямых и 219 обратных реакциях (для краткости не приводятся). Этот механизм реакций рассматривается как первое приближение: впоследствии он может корректироваться.

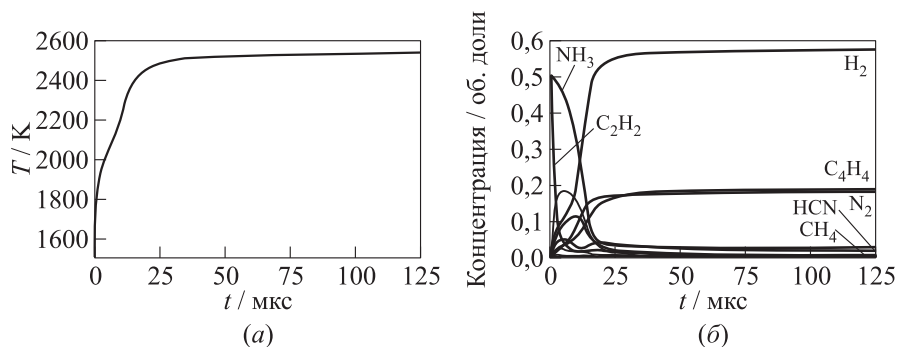


Рис. 1 Расчетные зависимости температуры (а) и концентраций основных компонентов реакции (б) от времени при самовоспламенении смеси 50 % (об.) C_2H_2 –50 % (об.) NH_3 при $P_0 = 300$ атм и $T_0 = 1500$ К

Сначала полученный ДКМ всесторонне проверили на известных экспериментальных данных по термическому распаду и самовоспламенению исходных компонентов смеси — C_2H_2 и NH_3 — в воздухе и кислороде, разбавленном аргоном, а также по структуре и скорости распространения ламинарного пламени в чистом ацетилене и в ацетиленовоздушных смесях. Результаты расчетов оказались в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными.

Затем провели расчеты самовоспламенения бинарных смесей ацетилен–аммиак разного состава при начальном давлении P_0 от 1 до 300 атм и начальной температуре T_0 от 750 до 1500 К. Начальное объемное (массовое) содержание ацетилена в бинарной смеси изменяли от 0% до 100%, а аммиака — от 0 до 70 % (об.) (от 0 до 80 % (мас.)).

На рис. 1 представлены результаты расчета самовоспламенения бинарной смеси 50 % (об.) C_2H_2 –50 % (об.) NH_3 в виде зависимостей температуры (рис. 1, а) и концентраций основных компонентов реакции (рис. 1, б) от времени при начальных значениях давления и температуры $P_0 = 300$ атм и $T_0 = 1500$ К. Видно, что при таких условиях реакция протекает очень быстро: оба компонента смеси расходуются практически полностью в течение 25 мкс, а температура за это время возрастает приблизительно в 1,7 раза: от 1500 до 2500 К. Основные продукты реакции — водород, азот и сажа.

Аналогичные расчеты провели для бинарных смесей другого состава при других начальных температурах и давлениях (рис. 2). Оказалось, что при уменьшении температуры от 1500 до 750 К (при давлении 300 атм) период индукции самовоспламенения в смесях 50 % (об.) C_2H_2 –50 % (об.) NH_3 и 72 % (об.) C_2H_2 –28 % (об.) NH_3 увеличивается, но остается очень малым (менее 0,2 мс). Снижение начального давления приводит к увеличению периода индукции самовоспламенения и снижению максимальной температуры,

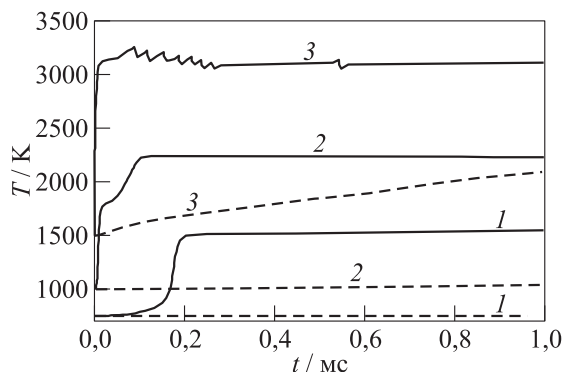


Рис. 2 Расчетные зависимости температуры от времени при самовоспламенении бинарных смесей ацетилен–аммиак разного состава (объемное содержание компонентов 50%/50% (штриховые кривые, $P_0 = 3$ атм) и 72%/28% (сплошные кривые, $P_0 = 300$ атм)) при $T_0 = 750$ (1), 1000 (2) и 1500 К (3)

причем последнее связано со снижением полноты реакции. Действительно, представленные на рис. 3 расчетные зависимости концентраций основных компонентов реакции от времени при самовоспламенении бинарной смеси 50% (об.) C_2H_2 –50% (об.) NH_3 при начальной температуре 750 К и начальном давлении 3 атм показывают, что в продуктах реакции имеется большое количество неизрасходованных аммиака, синильной кислоты и метана.

В целом, расчеты показали, что бинарные смеси C_2H_2 – NH_3 , обладая в выбранном диапазоне температур и давлений относительно короткими периодами индукции самовоспламенения, проявляют очень длительную стадию

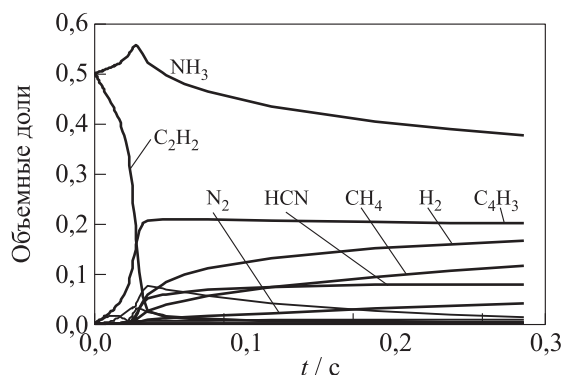


Рис. 3 Расчетные зависимости концентраций основных компонентов от времени при самовоспламенении 50% (об.) C_2H_2 –50% (об.) NH_3 при $T_0 = 750$ К и $P_0 = 3$ атм

Таблица 1 Расчетная скорость ламинарного пламени u_n в парах бинарной смеси 40%(об.) C_2H_2 –60%(об.) NH_3 при $P_0 = 3$ атм и разных начальных температурах

T_0 , К	u_n , см/с
223	—
293	1,7
450	4,1
600	8,9
≥ 750	—

Таблица 2 Расчетная скорость ламинарного пламени u_n в парах бинарной смеси 40%(об.) C_2H_2 –60%(об.) NH_3 при $T_0 = 293$ К и разных давлениях

P_0 , атм	u_n , см/с
3	1,7
5	1,5
10	1,3
20	0,9
≥ 40	—

реакции до достижения стационарного состояния или термодинамического равновесия с полным или частичным выгоранием исходных компонентов. Длительность этой стадии реакции существенно зависит от состава смеси, температуры и давления. Следует иметь в виду, что все расчеты самовоспламенения выполнены в адиабатическом приближении и дают завышенную оценку реакционной способности бинарных смесей ацетилен–аммиак.

Кроме самовоспламенения провели расчеты распространения пламени в бинарных смесях C_2H_2 – NH_3 . В табл. 1 представлены расчетные значения скорости адиабатического ламинарного пламени u_n в парах смеси 40%(об.) C_2H_2 –60%(об.) NH_3 при давлении 3 атм и разных начальных температурах. При пониженной температуре (223 К или -50 °С) распространение ламинарного пламени в парах такой смеси невозможно (прочерк в табл. 1). С ростом начальной температуры от комнатной до 600 К наблюдается увеличение скорости ламинарного пламени от 1,7 до 8,9 см/с. При высоких начальных температурах стационарный режим распространения ламинарного пламени становится невозможным: пламя распространяется в среде, реагирующей при начальной температуре.

В табл. 2 представлены расчетные значения u_n в парах бинарной смеси 40%(об.) C_2H_2 –60%(об.) NH_3 при комнатной начальной температуре и разных давлениях. Видно, что с ростом давления значение нормальной скорости уменьшается. При высоких давлениях (выше 40 атм) распространение ламинарного пламени в парах такой бинарной смеси становится невозможным.

На основе проведенных расчетов можно сделать следующие выводы.

Разработан ДКМ самовоспламенения и горения бинарных смесей ацетилен–аммиак и их компонентов как в отсутствие кислорода, так и при его наличии. Механизм всесторонне проверен на известных экспериментальных данных по самовоспламенению, горению и термическому распаду ацетилена, а также по самовоспламенению и горению кислородсодержащих смесей ам-

миака. Механизм применен для систематических расчетов реакционной способности паров бинарных смесей ацетилен–аммиак разного состава в широком диапазоне начальных температур и давлений. Показано, что наибольшей реакционной способностью в ряду бинарных смесей ацетилен–аммиак с содержанием ацетилена от 0% до 100% обладает чистый ацетилен. Следовательно, при работах с бинарными смесями ацетилен–аммиак необходимо руководствоваться правилами взрывобезопасности, принятыми для ацетилена.

Работа выполнена в рамках проекта Фонда Сколково «Ацетам — высокоэффективное горючее для кислородных ЖРД».

Литература

1. http://community.sk.ru/press/events/april2012/popechitelsky_sovet/p/energomash_akademika_glushko.aspx.
2. Басевич В. Я., Фролов С. М. Кинетика «голубых» пламен при газофазном окислении и горении углеводородов и их производных // *Успехи химии*, 2007. Т. 6. № 9. С. 927–944.
3. Басевич В. Я., Когарко С. М., Тюрин А. Н. Механизм горения метиламина в атомарном кислородном пламени // *Хим. физика*, 1983. Т. 2. № 1. С. 113.
4. Басевич В. Я., Веденеев В. И. Распространение ламинарного пламени аммиака // *ФГВ*, 1991. Т. 27. № 5. С. 50.
5. Tanzawa, T., and W. C. Gardiner. 1979. Homogeneous thermal decomposition of acetylene. *17th Symposium (International) on Combustion Proceedings*. Combustion Institute. 147.