

ДЕТАЛЬНЫЙ КИНЕТИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ И ГОРЕНИЯ МЕТАНА В ПРИСУТСТВИИ ДИОКСИДА СЕРЫ*

В. Я. Басевич¹, А. А. Беляев², В. А. Сметанюк³, С. М. Фролов⁴, Ф. С. Фролов⁵

Аннотация: Предложен детальный кинетический механизм (ДКМ) окисления и горения метана в присутствии диоксида серы SO_2 . Механизм проверен на известных прямых опытных данных по влиянию SO_2 на кинетику низкотемпературного окисления CH_4 и на косвенных опытных данных по распространению ламинарного пламени в метаноокислородных смесях, разбавленных азотом. Показано, что при низкотемпературном окислении метана диоксид серы действует как промотор. При численном моделировании распространения ламинарного пламени в смесях $\text{CH}_4\text{--O}_2\text{--SO}_2$ разного состава обнаруживается ингибирующее действие диоксида серы.

Ключевые слова: метан; диоксид серы; детальный кинетический механизм; объемная реакция; распространение пламени; ингибитор; промотор

Один из технологических процессов, используемых для очистки сернистых дымовых газов в металлургии и теплоэнергетике, основан на восстановлении кислородсодержащего сернистого газа метаном. Сначала имеющийся кислород сгорает с метаном в топочном устройстве с повышением температуры до 1200–1300 °С, а затем сернистый газ восстанавливается продуктами конверсии метана в отсутствие кислорода. Для определения наилучших условий организации такого технологического процесса необходимо иметь ДКМ окисления и горения метана CH_4 в присутствии диоксида серы SO_2 . В литературе опубликованы ДКМ для систем H--C--O [1], H--S--O [2] и C--S--O [3], проверенные по опытным данным. Цель работы — на основе этих ДКМ построить ДКМ для системы H--C--O--S и проверить его на известных экспериментальных данных.

Новый ДКМ, построенный на основе механизмов [1–3], содержит 53 компонента, участвующих в 282 обратимых реакциях. По сравнению с ДКМ окисления метана [1] новый ДКМ включает 17 дополнительных компонентов (SO_2 , SO , S , S_2O , S_2 , SO_3 , COS , CS_2 , CS , H_2S , HS , H_2S_2 , HS_2 , HSO , HOS , HSO_2 и HOSO_2) и соответствующие дополнительные термодимические данные в виде стандартной энтальпии образования, энтропии и коэффициентов полиномов для теплоемкости при постоянном

давлении. Взаимодействие между системами H--C--O , H--S--O и C--S--O осуществляется через общие активные центры.

Разработанный ДКМ проверили, используя известные прямые и косвенные экспериментальные данные.

В [4] экспериментально исследовалось влияние добавок SO_2 на кинетику низкотемпературного окисления CH_4 в объеме. Опыты проводились в статическом реакторе с одним и тем же количеством метаноокислородной смеси $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 1 : 2$ и различных добавках SO_2 . На рис. 1, а показаны измеренные зависимости концентрации метана от времени в смеси $\text{CH}_4\text{--O}_2$ без добавки (кривая 1) и с добавками SO_2 (кривые 2–6) до ~ 25% при начальной температуре 786 К и давлении от 0,156 до 0,207 ата. На рис. 1, б показаны результаты расчетов по новому ДКМ для условий экспериментов [4]. Расчеты проводились по кинетической программе KINET, разработанной в ИХФ РАН М. Г. Нейгауз, без учета теплообмена в стенку реактора и гетерогенных реакций на стенках. Несмотря на то что расчетные скорости окисления метана выше, чем в эксперименте, и в эксперименте, и в расчете обнаруживается промотирующее действие SO_2 на низкотемпературное окисление метана.

В работе [5] в статическом реакторе исследовалась реакция в смеси 0,1 CH_4 – 0,1 SO_2 – 0,8 N_2

* Работа выполнена в рамках соглашения с компанией LeGaz Integral (Франция). Файл с данными нового ДКМ размещен на сайте www.combex.ru.

¹ Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, basevich@chph.ras.ru

² Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, belyaevIHF@yandex.ru

³ Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, smetanuk@chph.ras.ru

⁴ Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук; Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», smfrol@chph.ras.ru

⁵ Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, f.frolov@chph.ru

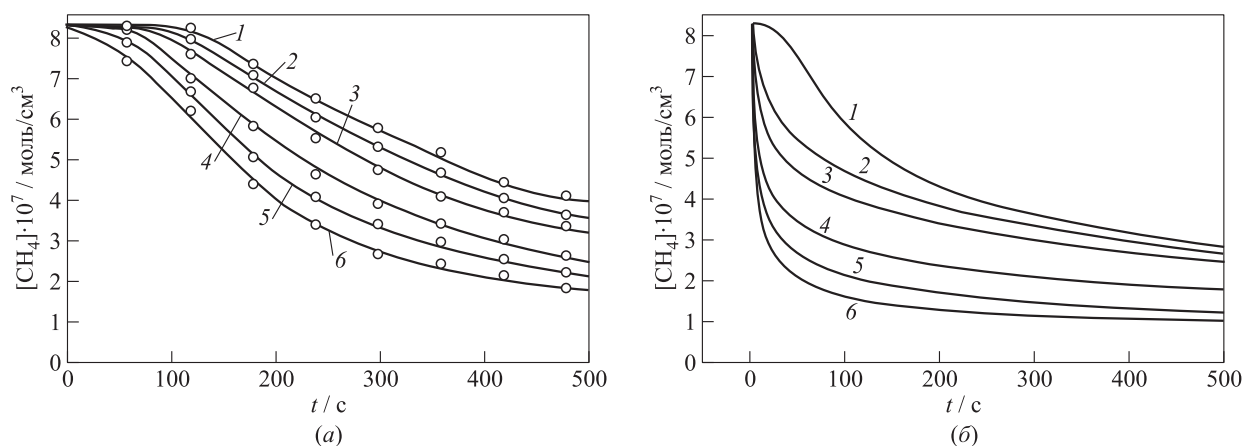


Рис. 1 Измеренные в [4] (а) и расчетные (б) зависимости концентрации CH_4 от времени при низкотемпературном (786 К) окислении стехиометрической смеси $\text{CH}_4\text{--O}_2$ с добавками SO_2 при давлении P , ата (концентрация SO_2 , %): 1 — 0,156 (0); 2 — 0,164 (4,8); 3 — 0,172 (9,1); 4 — 0,187 (16,6); 5 — 0,198 (21,1); 6 — 0,207 (24,8)

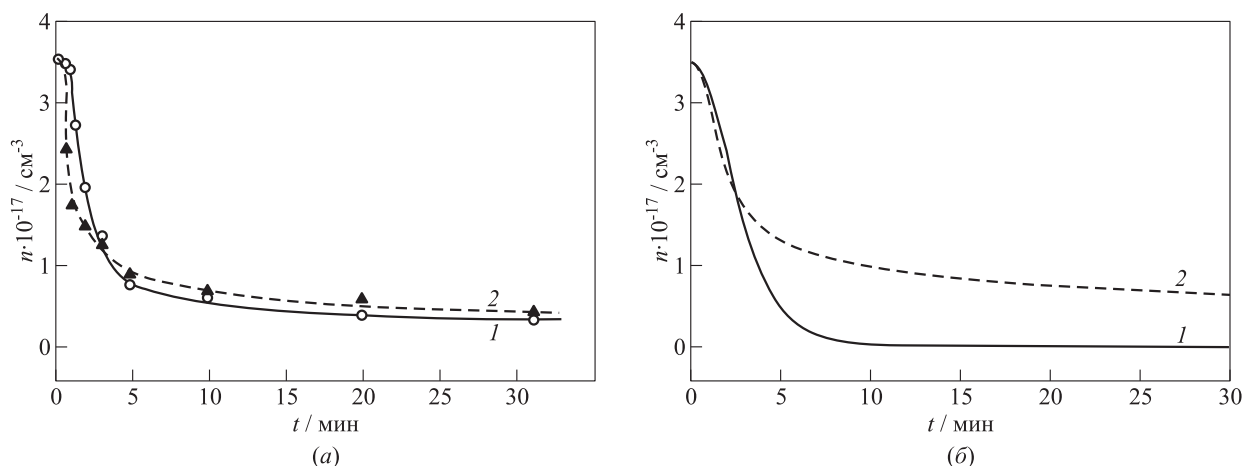


Рис. 2 Измеренные в [5] (а) и расчетные (б) зависимости концентраций SO_2 (1) и CH_4 (2) от времени в смеси $0,1 \text{ CH}_4\text{--}0,1 \text{ SO}_2\text{--}0,8 \text{ N}_2$ при температуре 1200 К и давлении 0,587 ата

при более высокой температуре 1200 К и при давлении 0,587 ата. На рис. 2 показаны измеренные в [5] и расчетные зависимости концентраций SO_2 и CH_4 от времени. Расчеты также проводились по программе KINET. Как и на рис. 1, на рис. 2 наблюдается общее качественное согласие между экспериментом и расчетом. Следует иметь в виду несомненное влияние на медленную реакцию в объеме (продолжительность реакции — десятки минут) различных стеночных эффектов, которые невозможно учесть в кинетическом расчете.

Далее, используя стандартную термодинамическую программу и программу [6] для расчета структуры и скорости распространения ламинарного пламени u_n , исследовали высокотемпературное окисление и горение газовых смесей $\text{CH}_4\text{--O}_2\text{--SO}_2$. В таблице в качестве примера проведено сравнение равновесных и «неравновесных» значений темпе-

ратуры и мольных долей различных компонентов смеси, полученных в термодинамическом расчете (второй столбец) и в расчете структуры ламинарного пламени (третий столбец, «неравновесные» значения взяты в конце зоны горения) для стехиометрической смеси $\text{CH}_4\text{--O}_2\text{--SO}_2$ при мольной доле SO_2 $X_{\text{SO}_2} = 0,45$, давлении $P = 1,6$ ата и начальной температуре $T_0 = 375$ К. Видно, что равновесные и неравновесные значения всех сравниваемых параметров близки друг к другу, причем все серосодержащие компоненты, кроме SO_2 и SO , получаются в пренебрежимо малом количестве. Подчеркнем, что численное решение задачи о структуре ламинарного пламени ищется на участке конечной длины, поэтому полное термодинамическое равновесие здесь не достигается.

Поскольку прямых экспериментальных данных по скорости распространения ламинарного пламе-

Сравнение результатов термодинамического расчета с результатами расчета структуры ламинарного пламени в стехиометрической смеси $\text{CH}_4\text{-O}_2\text{-SO}_2$ при $X_{\text{SO}_2} = 0,45$, $P = 1,6$ ата и $T_0 = 375$ К

Компонент	Мольные доли	
	Термодинамический расчет, 2635 К	В конце зоны ламинарного пламени, 2630 К
[CO ₂]	0,133	0,134
[CO]	0,041	0,040
[H ₂ O]	0,320	0,324
[H ₂]	0,016	0,010
[O ₂]	0,033	0,035
[OH]	0,021	0,021
[H]	0,004	0,004
[O]	0,004	0,005
[SO ₂]	0,406	0,396
[SO]	0,021	0,026

ни в смесях $\text{CH}_4\text{-O}_2\text{-SO}_2$ в литературе нет, на рис. 3 проведено сравнение расчетов с имеющимися данными по u_n для стехиометрической смеси $\text{CH}_4\text{-O}_2\text{-N}_2$ с разным содержанием азота при нормальных условиях [7]. Видно, что расчет для системы Н-С-О с азотом N_2 при использовании нового ДКМ удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными [7] в широких пределах изменения мольной доли азота (от 0,3 до 0,7).

На рис. 4 показаны расчетные зависимости скорости ламинарного пламени u_n от коэффициента избытка горючего (CH_4) в смесях $\text{CH}_4\text{-O}_2\text{-SO}_2$ с разной мольной долей SO_2 : от 0,3 до 0,45 при $P = 1,6$ ата и $T_0 = 375$ К. Все кривые имеют ярко выраженный максимум при составе смеси, близ-

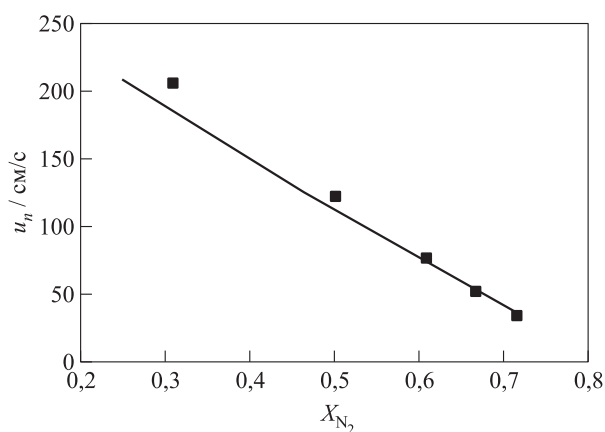


Рис. 3 Сравнение расчетной (кривая) и измеренной в [7] (значки) зависимостей скорости распространения ламинарного пламени в стехиометрической смеси $\text{CH}_4\text{-O}_2\text{-N}_2$ от мольной доли азота при нормальных условиях

ком к стехиометрическому. Увеличение мольной доли SO_2 в смеси приводит к снижению u_n . Бедный и богатый пределы распространения пламени достигаются при коэффициентах избытка горючего 0,25–0,26 и 2,24–2,25 соответственно, когда значения u_n снижаются до уровня 10–20 см/с.

На рис. 5 показана треугольная диаграмма «горючести» смеси $\text{CH}_4\text{-O}_2\text{-SO}_2$ при изменении мольной доли SO_2 от 0 до 1,0 при нормальных условиях. Полутоновая шкала показывает уровень расчетной скорости распространения ламинарного пламени в см/с. Пунктирная прямая, выходящая из правой вершины треугольника, соответствует смесям стехиометрического состава. Штриховая кривая показывает концентрационные пределы распространения пламени в смеси $\text{CH}_4\text{-O}_2\text{-N}_2$, заимствованные из [7]. Видно, что концентрационные пределы распространения пламени в смеси $\text{CH}_4\text{-O}_2\text{-SO}_2$ несколько уже, чем в смеси $\text{CH}_4\text{-O}_2\text{-N}_2$, особенно при большой мольной доле SO_2 в смеси. Другими словами, в отличие от инертного азота добавки SO_2 могут оказывать и химическое (ингибирующее) влияние на горение метана.

Чтобы определить, является ли добавка SO_2 промотором или ингибитором горения метана, введем понятие коэффициента влияния SO_2 . Определим этот коэффициент как отношение расчетных скоростей ламинарного пламени при участии и при отсутствии участия диоксида серы в химическом процессе:

$$\beta = \frac{u_n(\text{SO}_2 - \text{active})}{u_n(\text{SO}_2 - \text{inert})}$$

При отсутствии участия диоксида серы в химическом процессе расчет структуры и скорости распространения ламинарного пламени проводится

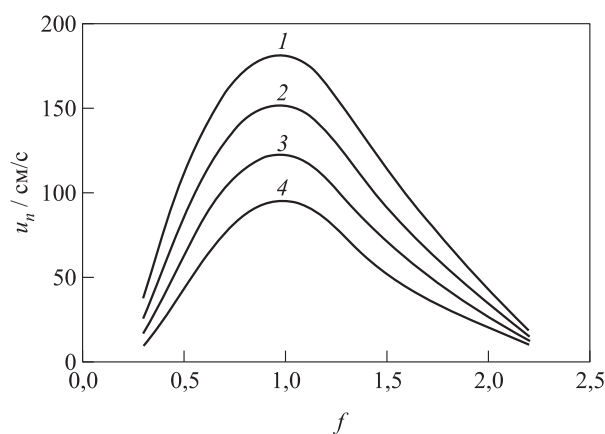


Рис. 4 Расчетные зависимости скорости распространения ламинарного пламени от коэффициента избытка горючего в смесях $\text{CH}_4\text{-O}_2\text{-SO}_2$ с разной мольной долей SO_2 : 1 – 0,3; 2 – 0,35; 3 – 0,4; 4 – 0,45 ($P = 1,6$ ата; $T_0 = 375$ К)

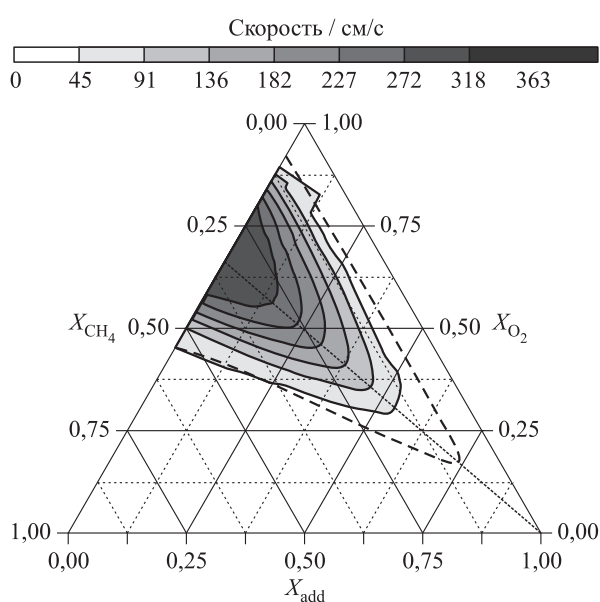


Рис. 5 Диаграмма «горючести» трехкомпонентной смеси $\text{CH}_4\text{--O}_2\text{--SO}_2$

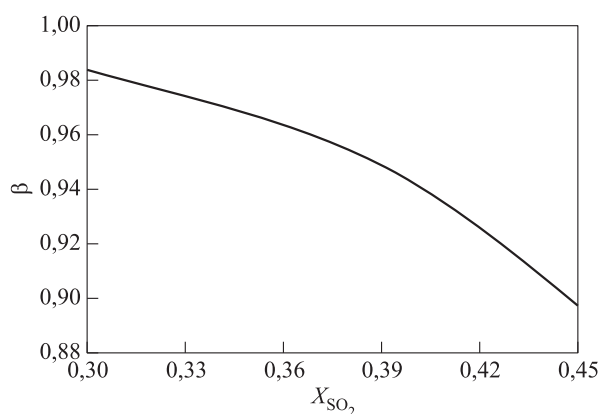


Рис. 6 Расчетная зависимость коэффициента влияния SO_2 от мольной доли диоксида серы в стехиометрической смеси метана с кислородом при $P = 1,6$ ата и $T_0 = 375$ К

по новому ДКМ с химически инертным SO_2 , т. е. константы скорости всех элементарных реакций с участием SO_2 принимаются равными нулю, за исключением реакций, в которых SO_2 участвует в качестве третьего тела.

На рис. 6 показана зависимость коэффициента β от мольной доли диоксида серы X_{SO_2} в стехиометрической смеси метана с кислородом при $P = 1,6$ ата и $T_0 = 375$ К. Из рис. 6 следует, что $\beta \approx 0,98$ при $X_{\text{SO}_2} = 0,3$ и уменьшается до $\beta \approx 0,89$ при $X_{\text{SO}_2} = 0,45$, т. е. диоксид серы оказывает ингибирующее влияние на ламинарное пламя, причем это влияние тем больше, чем больше X_{SO_2} . Для

смесей $\text{CH}_4\text{--O}_2$ другого состава расчет дает аналогичные зависимости $\beta(X_{\text{SO}_2})$.

Таким образом, в работе предложен новый ДКМ окисления и горения метана в присутствии диоксида серы SO_2 . С помощью этого ДКМ проведены расчеты медленного низкотемпературного окисления смесей $\text{CH}_4\text{--O}_2\text{--SO}_2$ и их быстрого высокотемпературного окисления и горения в ламинарном пламени и сравнение результатов расчетов с имеющимися экспериментальными данными. Показано, что в отличие от низкотемпературного окисления метана, при котором добавки диоксида серы промотируют химический процесс, при высокотемпературном окислении метана в ламинарном пламени добавки диоксида серы ингибируют химический процесс. Подчеркнем, что вывод об ингибирующем влиянии добавок SO_2 на ламинарное пламя метана требует тщательной экспериментальной проверки, поскольку применимость нового ДКМ к высокотемпературному пламени проверена лишь на косвенных опытных данных по распространению пламени в смесях $\text{CH}_4\text{--O}_2$, разбавленных азотом.

Литература

1. Басевич В. Я., Беляев А. А., Посвянский В. С., Фролов С. М. Механизмы окисления и горения нормальных парафиновых углеводородов: переход от $\text{C}_1\text{--C}_{10}$ к $\text{C}_{11}\text{--C}_{16}$ // Хим. физика, 2013. Т. 32. № 4. С. 87–96.
2. Чернышева А. В., Басевич В. Я., Веденеев В. И., Арутюнов В. С. К механизму газофазного окисления сероводорода при повышенных температурах // Изв. АН СССР, сер. хим., 1990. № 9. С. 1956–1966.
3. Чернышева А. В., Басевич В. Я., Веденеев В. И., Арутюнов В. С. К механизму газофазного окисления сероуглерода при повышенных температурах (система C--S--O) // Изв. АН СССР, сер. хим., 1992. № 4. С. 812–822.
4. Mantashyan A. A., Wang H., Avetisyan A. M., Makaryan E. M. Methane oxidation in presence of sulfur dioxide // Хим. ж. Армении, 2006. Т. 59. № 4. С. 9–21.
5. Арутюнов В. С., Басевич В. Я., Веденеев В. И., Соколов О. В., Ушаков В. А. Кинетика восстановления диоксида серы. IV. Кинетика распада реагентов при взаимодействии диоксида серы с метаном // Кинетика и катализ, 1991. Т. 32. № 5. С. 1240–1244.
6. Беляев А. А., Посвянский В. С. Нормальная скорость распространения ламинарного пламени // Алгоритмы и программы. Информ. бюлл. Гос. фонда алгоритмов и программ СССР, 1985. Т. 3. № 66. С. 35.
7. Льюис Б., Эльбе Г. Горение, пламя и взрывы в газах / Пер. с англ. — М.: Мир, 1968. 592 с. (Lewis B., von Elbe G. Combustion, flames, and explosions of gases. New York, NY, USA: Academic Press, 1961. 731 p.)

Поступила в редакцию 10.01.17

DETAILED KINETIC MECHANISM OF METHANE OXIDATION AND COMBUSTION IN THE PRESENCE OF SULPHUR DIOXIDE

V. Ya. Basevich, A. A. Belyaev, V. A. Smetanyuk, S. M. Frolov, and F. S. Frolov

N. N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation

Abstract: A detailed kinetic mechanism of methane oxidation and combustion in the presence of sulfur dioxide SO_2 is developed. The mechanism is validated on the direct experimental data on the effect of SO_2 on the kinetics of low-temperature oxidation of CH_4 and indirect experimental data on the propagation of laminar flame in methane–oxygen mixtures diluted with nitrogen. It is shown that in the low-temperature oxidation of methane, sulfur dioxide acts as a promoter. Numerical simulation of laminar flame propagation in the $\text{CH}_4\text{--O}_2\text{--SO}_2$ mixtures of different compositions revealed the inhibiting effect of sulfur dioxide.

Keywords: methane; sulphur dioxide; detailed kinetic mechanism; volumetric reaction; flame propagation; inhibitor; promoter

Acknowledgments

The work was performed within the Agreement with LeGaz Integral Co. (France). The file with the data of the DKM can be found at www.combex.ru.

References

1. Basevich, V. Ya., A. A. Belyaev, V. S. Posvyanskii, and S. M. Frolov. 2013. Mechanisms of the oxidation and combustion of normal paraffin hydrocarbons: Transition from $\text{C}_1\text{--C}_{10}$ to $\text{C}_{11}\text{--C}_{16}$. *Russ. J. Phys. Chem. B* 7(2):161–169.
2. Chernysheva, A. V., V. Ya. Basevich, V. I. Vedeneev, and V. S. Arutyunov. 1990. Mechanism of gas-phase oxidation of hydrogen sulfide at high temperatures. *Russ. Chem. Bull.* 39(9):1775–1784.
3. Chernysheva, A. V., V. Ya. Basevich, V. I. Vedeneev, and V. S. Arutyunov. 1992. Mechanism of the gas-phase oxidation of carbon disulfide at elevated temperatures (the C–S–O system). *Russ. Chem. Bull.* 41(4):629–637.
4. Mantashyan, A. A., H. Wang, A. M. Avetisyan, and E. M. Makaryan. 2006. Methane oxidation in presence of sulfur dioxide. *Chem. J. Armenia* 59(4):9–21.
5. Arutyunov, V. S., V. Ya. Basevich, V. I. Vedeneev, O. V. Sokolov, and V. A. Ushakov. 1991. Kinetika vosstanovleniya dioksida sery. IV. Kinetika raspada reagentov pri vzaimodeystvii dioksida sery s metanom [Kinetics of reduction of Sulphur dioxide. IV. Kinetics of decay of reagents during the interaction of Sulphur dioxide with methane]. *Kinetika i kataliz* [Kinetics Catalysis] 2(5):1240–1244.
6. Belyaev, A. A., and V. S. Posvyanskiy. 1985. Normal'naya skorost' rasprostraneniya laminarnogo plameni [Normal velocity of laminar flame propagation]. *Algoritmy i programmy. Inform. byull. Gos. fonda algoritmov i program SSSR* [Algorithms and programs. Newsletter of the State Fund of Algorithms and Programs of the USSR] 3(66):35.
7. Lewis, B., and G. von Elbe. 1961. *Combustion, flames, and explosions of gases*. New York, NY: Academic Press. 731 p.

Received January 10, 2017

Contributors

Basevich Valentin Ya. (b. 1926) — Doctor of Science in technology, professor, chief research scientist, N. N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation; basevich@chph.ras.ru

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

Smetanyuk Viktor A. (b. 1978) — Candidate of Science in physics and mathematics, senior research scientist, N. N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation; smetanuk@chph.ras.ru

Frolov Sergey M. (b. 1959) — Doctor of Science in physics and mathematics, Head of Department, N. N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation; professor, National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), 31 Kashirskoe Sh., Moscow 115409, Russian Federation; smfrol@chph.ras.ru

Frolov Fedor S. (b. 1981) — Candidate of Science in physics and mathematics, senior research scientist, N. N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation; f.frolov@chph.ru