

МЕХАНИЗМЫ ОКИСЛЕНИЯ И ГОРЕНИЯ
НОРМАЛЬНЫХ ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ
 C_8H_{18} , C_9H_{20} И $C_{10}H_{22}$

**В. Я. Басевич, А. А. Беляев, С. Н. Медведев,
В. С. Посвянский, С. М. Фролов**

ИХФ РАН
г. Москва, Россия

Для высших углеводородов часто предлагаются детальные кинетические механизмы окисления и горения, содержащие сотни частиц и тысячи реакций. Несмотря на ряд достоинств таких механизмов, их применение при моделировании турбулентного горения и газодинамических явлений затруднено вследствие громоздкости. Вместе с тем, до сих пор не доказано, что такие механизмы адекватно описывают многостадийное окисление углеводородов с образованием не только холодных, но и голубых пламен.

Для практических задач представляют интерес не максимальные, а оптимальные механизмы, в которых не должны быть упущены главные процессы, определяющие скорость реакции и образование основных промежуточных и конечных продуктов. Эти механизмы, даже если они достаточно компактные, не теряют статус неэмпирических детальных механизмов, пока все их элементарные реакции имеют кинетическое обоснование. Таким образом, есть путь неэкстенсивного построения кинетических механизмов для моделирования окисления и горения углеводородов с ограничением многообразия продуктов и реакций, но сохранением основных каналов процесса и принципиально важных типов элементарных актов.

Ввиду большой общности в феноменологии окисления и горения парафиновых углеводородов нами разработан алгоритм построения химических механизмов для парафиновых углеводородов [1]. В алгоритм заложен принцип неэкстенсивного построения механизмов, характеризующихся двумя особенностями. Во-первых, предполагага-

ется, что низкотемпературное разветвление обязано группе реакций с одним присоединением кислорода. Во-вторых, предполагается, что путь окисления через изомерные формы может быть исключен, так как он медленнее, чем путь окисления через неизомеризованные частицы. По этому алгоритму нами построены механизмы окисления и горения для пропана [2], н-бутана [1], н-пентана [3], н-гексана [4] и н-гептана [5]. В данной работе алгоритм [1] применен для построения механизмов окисления и горения н-октана C_8H_{18} , н-нонана C_9H_{20} и н-декана $C_{10}H_{22}$.

Согласно алгоритму [1] за основу кинетического механизма для углеводорода C_nH_{2n+2} берется механизм для его аналога в гомологическом ряду с числом атомов углерода n , меньшим на единицу: $C_{n-1}H_{2(n-1)+2}$. Это относится и к реагентам, и к реакциям. Для н-октана C_8H_{18} предыдущим аналогом в гомологическом ряду является н-гептан. Поэтому за основу построения механизма окисления и горения алкана C_8 взят механизм окисления и горения алканов C_1 – C_7 [6]. Последний включает 81 компонент и 623 реакции. В механизм окисления и горения н-октана по сравнению с механизмом н-гептана потребовалось ввести 9 новых компонентов и 140 новых элементарных актов, так что полный объем октанового механизма — 90 компонентов и 763 реакции. Соответствующий объем для нонанового механизма — 99 компонентов и 915 реакций, а для деканового — 108 компонентов и 1083 реакции. Вычислительная программа [1] отбирает и новые компоненты, и новые реакции с их Аррениусовскими параметрами.

Известно, что критические явления в химической кинетике, в том числе и такие, как возникновение холодного или голубого пламени при многостадийном самовоспламенении, многофункциональны и проявляются при определенном соотношении скоростей разных элементарных актов. Поэтому при моделировании простая подстановка приближенных значений определяющих констант скоростей реакций подчас не позволяет описать наблюдаемые явления. В связи с этим требуются дополнительный анализ и подбор констант скоростей реакций в диапазоне значений, допустимом теорией и не превосходящих экспериментальные погрешности. Такая корректировка констант скоростей для полученных кинетических механизмов потребовалась применительно лишь к ограниченному числу реакций.

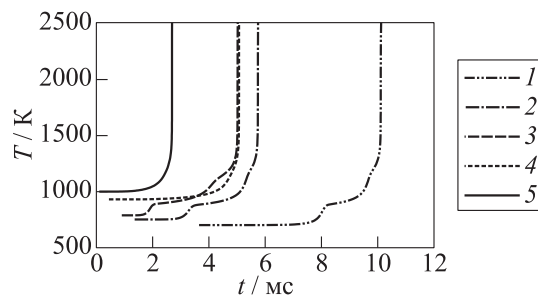


Рис. 1 Расчетные зависимости температуры от времени при самовоспламенении стехиометрических *n*-декановоздушных смесей. Начальные температуры: 1 — $T_0 = 700$ К; 2 — 750; 3 — 787; 4 — 930; 5 — $T_0 = 1000$ К. Начальное давление $P_0 = 12$ атм

Новый механизм окисления и горения *n*-декана проверяли на описанных в литературе экспериментах, относящихся к процессу самовоспламенения $C_{10}H_{22}$. Подходящих экспериментов для $n-C_8H_{18}$ и $n-C_9H_{20}$ в литературе не нашли. Для расчетов самовоспламенения применяли ту же стандартную кинетическую программу, что и в [1].

На рис. 1 представлены типичные расчетные зависимости температуры от времени при самовоспламенении стехиометрической *n*-декановоздушной смеси с поведением кривых, характерным для низких и высоких начальных температур. Первый ступенчатый подъем температурной кривой при относительно низкой начальной температуре $T_0 = 700$ К связан с возникновением холодного пламени. По истечении короткого промежутка времени возникает голубое (второй ступенчатый подъем температуры), а затем — горячее пламя с резким увеличением температуры до 2500 К. Так проявляется многостадийность самовоспламенения — последовательное появление холодного, голубого и горячего пламен. Ускорение реакции в холодном пламени является следствием разветвления при распаде алкилгидроперекиси $C_{10}H_{21}O_2H$ с образованием гидроксила и оксирадикала. Возникновение голубого пламени связано с разветвлением вследствие распада перекиси водорода H_2O_2 . Это отчетливо следует из поведения расчетных кривых для концентраций перекисей и подтверждается двумя пиками концентрации

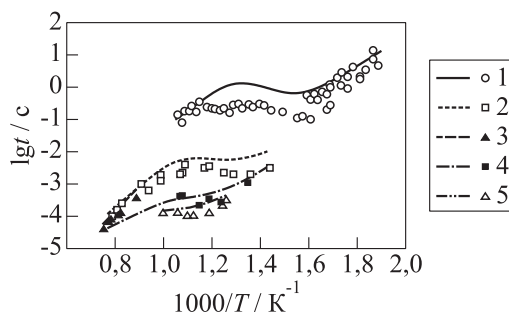


Рис. 2 Задержки самовоспламенения стехиометрических *n*-деcano-воздушных смесей при разных температурах и давлениях. Точки — эксперименты [9–11], линии — расчет: 1 — $P = 1$ атм [8]; 2 — 12 [6]; 3 — 13 [7]; 4 — 50 [6]; 5 — $P = 80$ атм [7]

гидроксила. В экспериментах такое разделение стадий может не обнаруживаться вследствие возможных неодородностей температуры, хотя в действительности реализуется.

Многостадийность приводит к явлению отрицательного температурного коэффициента скорости реакции (ОТК), когда при более высокой начальной температуре суммарные задержки самовоспламенения оказываются большими, чем при низкой. Это видно из сравнения профилей температур при $T_0 = 787$ и 930 К на рис. 1 и 2, где представлены задержки самовоспламенения при разных температурах и давлениях. Состав смеси стехиометрический: $1,33\%C_{10}H_{22}$ -воздух.

Дополнительно провели расчеты с определением скорости ламинарного пламени u_n в *n*-деcano-воздушных смесях разного состава при атмосферном давлении и начальной температуре $T_0 = 360$ К. На рис. 3 представлено сравнение расчетных и опытных значений u_n [9].

Применение детального кинетического механизма в модели испарения, воспламенения и горения капель [10] позволило провести расчеты периода индукции самовоспламенения и константы горения капель. Расчетные и измеренные значения периода индукции для капель *n*-декана удовлетворительно согласуются друг с другом (рис. 4). На рис. 4 период индукции приблизительно соответствует

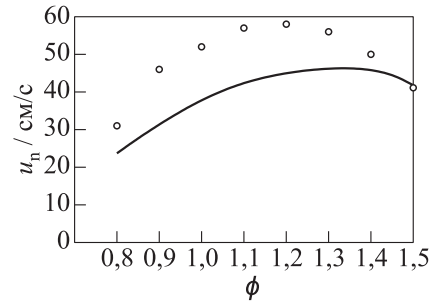


Рис. 3 Зависимость скорости ламинарного пламени u_n от коэффициента избытка горючего ϕ . Смесь н-декана с воздухом, давление атмосферное, $T_0 = 360$ К. Точки — эксперименты [9], линия — расчет

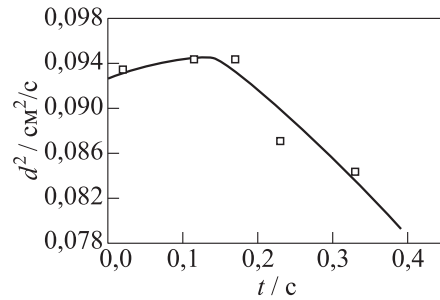


Рис. 4 Зависимость квадрата диаметра капли н-декана d^2 от времени при ее самовоспламенении и горении при начальной температуре $T_0 = 1093$ К и давлении $P = 1$ атм в воздухе. Начальный диаметр капли $d_0 = 0,091$ мм. Опытные точки — [11], кривая — расчет

времени достижения максимума квадрата диаметра d^2 (рост диаметра капли на этом участке объясняется тепловым расширением капли при ее нагреве). По скорости дальнейшей регрессии квадрата диаметра капли можно определить значение константы скорости горения капли K , входящей в классическое выражение квадратичной зависимости диаметра капли от времени:

$$d^2 = d_0^2 - Kt,$$

где d_0 — начальный диаметр капли. Из рис. 4 видно, что расчетная скорость горения капли также соответствует опытным данным [11].

Таким образом, в работе построен новый неэмпирический детальный механизм окисления и горения высших алканов: октана, нонана и декана. Важнейшая особенность механизма — проявление стадийности в виде холодных и голубых пламен при низкотемпературном самовоспламенении. Из сравнения результатов расчетов и опытов можно сделать вывод об удовлетворительном качественном согласии между опытными и расчетными данными.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (государственный контракт № П502) и при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 08-08-00068).

Литература

1. Басевич В. Я., Беляев А. А., Фролов С. М. Механизмы окисления и горения нормальных алкановых углеводородов: переход от C_1 – C_3 к C_4H_{10} // Хим. физика, 2007. Т. 26. № 7. С. 37–44.
2. Басевич В. Я., Веденеев В. И., Фролов С. М., Романович Л. Б. Неэкстенсивный принцип построения механизмов окисления и горения нормальных алкановых углеводородов: переход от C_1 – C_2 к C_3H_8 // Хим. физика, 2006. Т. 25. № 11. С. 87–96.
3. Басевич В. Я., Беляев А. А., Фролов С. М. Механизмы окисления и горения нормальных парафиновых углеводородов: переход от C_1 – C_4 к C_5H_{12} // Хим. физика, 2009. Т. 28. № 8. С. 59–66.
4. Басевич В. Я., Беляев А. А., Фролов С. М. Механизмы окисления и горения нормальных алкановых углеводородов: переход от C_1 – C_5 к C_6H_{14} // Хим. физика, 2010. Т. 29. № 7. С. 71–78.
5. Басевич В. Я., Беляев А. А., Медведев С. Н., Посвянский В. С., Фролов Ф. С., Фролов С. М. Моделирование самовоспламенения и горения капель *n*-гептана с использованием детального кинетического механизма // Хим. физика, 2010. Т. 29. № 12. С. 50–59.
6. Pfahl, U., K. Fieweger, and G. Adomeit. 1996. Self-ignition of diesel-relevant hydrocarbon–air mixtures under engine conditions. *26th Symposium (International) on Combustion*. Pittsburgh, PA: The Combustion Institute. 781–89.

7. Zhukov, V. P., V. A. Sechenov, and A. Yu. Starikovskii. 2008. Autoignition of *n*-decane at high pressure. *Combust. Flame* 153(1-2):130–36.
8. Трошин К. Я. Экспериментальное исследование воспламенения суррогатных топлив на основе *n*-гексана и *n*-декана // Хим. физика, 2008. Т. 27. № 6. С. 6–13.
9. Kumar, K., and C. J. Sung. 2007. Laminar flame speeds and extinction limits of preheated *n*-decane/O₂/N₂ and *n*-dodecane/O₂/N₂ mixtures. *Combust. Flame* 151(1-2):209–24.
10. Фролов С. М., Посвянский В. С., Басевич В. Я., Беляев А. А., Сметанюк В. А., Марков В. В., Семенов И. В. Испарение и горение капли углеводородного топлива. II. Неэмпирическая модель испарения капли с учетом многокомпонентной диффузии // Хим. физика, 2004. Т. 23. № 4. С. 75–83.
11. Moriue, O., C. Eigenbrod, H. J. Rath, J. Sato, K. Okai, M. Tsue, and M. Kono. 2000. Effects of dilution by aromatic hydrocarbons on staged ignition behavior of *n*-decane droplets. *Proc. Combustion. Inst.* 28(1):969–75.