

МЕХАНИЗМЫ ОКИСЛЕНИЯ И ГОРЕНИЯ НОРМАЛЬНЫХ
ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ: ПЕРЕХОД ОТ C₁–C₁₀ К C₁₁–C₁₆

© 2013 г. В. Я. Басевич*, А. А. Беляев, В. С. Посвянский, С. М. Фролов

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва

*E-mail: basevich@center.chph.ras.ru

Поступила в редакцию 06.04.2012

В последнее время для высших углеводородов предлагаются детальные механизмы, содержащие сотни компонентов и тысячи элементарных химических актов. Несмотря на достоинства таких детальных механизмов, их применение для моделирования турбулентного горения и газодинамических явлений затруднено в силу громозкости. В то же время они не могут претендовать на всеобъемлемость, так как в определенной степени ограничены. В работе применяется предложенный ранее алгоритм построения оптимального механизма высоко- и низкотемпературного окисления и горения нормальных парафиновых углеводородов с главными процессами, определяющими скорость реакции и образование основных промежуточных и конечных продуктов. Механизм имеет статус неэмпирического детального механизма, поскольку все элементарные реакции имеют кинетическое обоснование, а так же две особенности: 1) в нем отсутствуют реакции так называемого двойного присоединения кислорода (сначала к перекисному радикалу, а затем к его изомерной форме), т.е. первое присоединение считается достаточным; 2) в нем не рассматриваются в качестве промежуточных компонентов изомерные соединения и их производные, так как этот путь окисления медленнее, чем окисление через молекулы и радикалы нормального строения. Применение алгоритма приводит к достаточно компактным механизмам, что важно для моделирования химических процессов в случае парафиновых углеводородов C_n с большим n. Ранее на основе такого алгоритма построены компактные механизмы окисления и горения пропана, н-бутана, н-пентана, н-гексана, н-гептана, н-октана, н-нонана и н-декана. В данной работе построен неэмпирический детальный механизм окисления и горения углеводородов от н-ундекана до н-гексадекана. Важнейшая особенность нового механизма — проявление стадийности в виде холодных и голубых пламен при низкотемпературном самовоспламенении. Проведено сравнение результатов расчетов с экспериментальными данными.

Ключевые слова: самовоспламенение, парафиновые углеводороды, кинетические механизмы.

DOI: 10.7868/S0207401X13040031

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время для высших углеводородов предлагаются детальные механизмы окисления и горения, содержащие сотни компонентов и тысячи элементарных химических реакций. Такие механизмы учитывают многообразие промежуточных стабильных молекул и радикалов в реакциях окисления и горения углеводородов. Например, в [1] для н-гептана представлена схема, содержащая 650 компонентов и 2300 реакций, а в [2] для ряда углеводородов от н-октана до н-гексадекана — схема, содержащая 2116 компонентов и 8130 реакций. Несмотря на неоспоримые достоинства таких детальных механизмов, применение последних для решения многомерных задач газовой динамики горения затруднено в силу их громозкости. Вместе с тем, если учесть все возможные компоненты-изомеры и все реакции между всеми компо-

нентами, легко показать, что объемы механизмов могут быть намного превзойдены (например, за счет включения полициклических ароматических углеводородов, сажи, колебательно-возбужденных молекул, реакций их образования и расхода и т.д. [3, 4]).

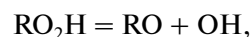
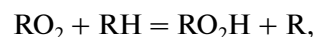
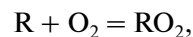
Кроме того, имеется неопределенность в построении таких механизмов, поскольку отсутствуют многие необходимые и достаточно проверенные данные по термодинамике и по скоростям реакций. Это сказывается на обоснованности и точности кинетических механизмов. Наконец, во всех известных публикациях отсутствует информация о применимости предлагаемых детальных кинетических механизмов к описанию многостадийного низкотемпературного окисления углеводородов [5, 6], сопровождаемого образованием не только холодных, но и голубых пламен [7].

Таким образом, известные детальные кинетические механизмы, как правило, не являются всеобъемлющими и в определенной степени ограничены. Между тем для конкретных задач, в которых должны быть учтены главные процессы, определяющие скорость реакции и образование основных промежуточных и конечных продуктов, представляют интерес не максимальные, а оптимальные механизмы окисления и горения углеводородов. Такие механизмы, даже если они достаточно компактные, не теряют статус неэмпирических детальных механизмов, пока все составляющие их элементарные реакции имеют кинетическое обоснование. Другими словами, для моделирования окисления и горения углеводородов всегда имеется возможность неэкстенсивного построения механизмов с целевым ограничением многообразия продуктов и реакций, но сохранением основных каналов процесса и принципиально важных типов элементарных актов.

Известна большая общность в феноменологии реакций парафиновых углеводородов [5–8]. Эта общность позволяет применить алгоритм [8–13], использованный ранее для построения химического механизма окисления и горения парафиновых углеводородов от пропана до *n*-декана, для построения механизма окисления и горения следующих членов гомологического ряда – от *n*-ундекана $C_{11}H_{24}$ до *n*-гексадекана $C_{16}H_{34}$. В алгоритм [8–13] заложен принцип неэкстенсивного построения механизма, основанный на двух допущениях: предполагается, что 1) низкотемпературное разветвление описывается группой реакций с одним присоединением кислорода, и 2) каналы реакций окисления через изомерные формы можно исключить из рассмотрения, поскольку они медленнее, чем окисление через неизомеризованные компоненты.

В связи с первым допущением отметим, что для описания холоднопламенной кинетики окисления углеводородов иногда применяются схемы с так называемым двойным присоединением кислорода – сначала к перекисному радикалу, а затем к его изомеризованной форме [4]. Экспериментальных данных по скоростям реакций, требующихся для описания двойного присоединения, в справочной литературе нет, поэтому в работах, в которых двойное присоединение все же учитывается, используются лишь предположительные теоретические оценки. Однако необходимость второго присоединения кислорода для количественной интерпретации скоростей реакции до сих пор не доказана: при окислении CH_4 и C_2H_6 такие реакции затруднены из-за структурного напряжения, а для более тяжелых углеводородов, например для пропана [8] и даже для *n*-декана [13], для удовлетворительного описания известных экспериментальных данных оказалось доста-

точным учесть лишь первое присоединение. Это вполне согласуется с тем известным фактом, что в химической кинетике при заданных термодинамических условиях две реакции очень редко могут вносить равнозначный вклад в процесс окисления. Поэтому в [8–13] предполагали, что низкотемпературное разветвление для углеводородов алканового ряда от C_3H_8 до *n*-декана описывается лишь группой реакций с одним присоединением кислорода. В этой группе имеются реакции, которые обеспечивают низкотемпературное окисление:



(RH – исходный углеводород, R – углеводородный радикал), после которых следуют другие реакции распада и окисления образующихся радикалов и молекул.

Подчеркнем, что механизмы окисления C_nH_{2n+2} при $n > 10$ уже предлагались ранее (см., например, [2–4]), однако нигде не было показано, что предлагаемые механизмы адекватно описывают многостадийное окисление углеводородов с образованием не только холодных, но и голубых пламен при самовоспламенении. Поэтому разработанные механизмы окисления и горения парафиновых углеводородов вплоть до $n = 16$ на базе принципа неэкстенсивности представляется важной и полезной для практики, поскольку такие тяжелые углеводороды присутствуют в моторных топливах.

ПОСТРОЕНИЕ МЕХАНИЗМА

Согласно алгоритму [8–13], при разработке кинетического механизма окисления углеводорода C_nH_{2n+2} за основу берется механизм окисления 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. Например, для *n*-ундекана предыдущим аналогом в гомологическом ряду является *n*-декан, поэтому для него за основу взят механизм окисления и горения углеводородов C_1 – C_{10} , включающий 108 компонентов и 1083 реакции [13]. Алгоритм, использованный в [8–13] реализован в виде вычислительной программы, которая отбирает новые компоненты, новые реакции и их аррениусовские параметры. В таблице представлены новые компоненты для каждого $n = 11, \dots, 16$.

Используя рекомендации работы [14], для выбранных компонентов на основе правил аддитивности вычисляли энтальпию образования $\Delta H_{f,298}^\circ$, энтропию S_{298}° и коэффициенты полинома для изобарной теплоемкости $c_p = c_0 + c_1 T/10^3 + c_2 T^2/10^6 + c_3 T^3/10^9$. С каждым прибавлением

Реагенты механизма окисления и горения

№	Название компонента	Формула
1	Нормальный парафиновый углеводород	C_nH_{2n+2}
2	Углеводородный радикал	C_nH_{2n+1}
3	Перекисный радикал	$C_nH_{2n+1}O_2$
4	Гидроперекись	$C_nH_{2n+1}O_2H$
5	Оксирадикал	$C_nH_{2n+1}O$
6	Альдегид	$C_{n-1}H_{2(n+1)+1}CHO$
7	Альдегидный радикал	$C_{n-1}H_{2(n+1)+1}CO$
8	Непредельный углеводород	C_nH_{2n}
9	Радикал непредельного углеводорода	C_nH_{2n-1}

группы CH_2 к компонентам механизма окисления н-декана инкремент изменения энтальпии образования выбирали равным -4.932 ккал/моль, инкремент изменения энтропии – равным 9.564 кал/моль \cdot К, а инкременты изменения коэффициентов полинома для изобарной теплоемкости, c_0 , c_1 , c_2 и c_3 (размерность c_p – кал/моль \cdot К), – равными 0.3934 , 0.021363 , $-0.1197 \cdot 10^{-4}$ и $0.2596 \cdot 10^{-8}$ соответственно.

Ниже представлены новые реакции для каждого $n = 11, \dots, 16$:

- $C_nH_{2n+2} + O_2 = C_nH_{2n+1} + HO_2$;
- $C_nH_{2n+2} + OH = C_nH_{2n+1} + H_2O$;
- $C_nH_{2n+2} + H = C_nH_{2n+1} + H_2$;
- $C_nH_{2n+2} + O = C_nH_{2n+1} + OH$;
- $C_nH_{2n+2} + HO_2 = C_nH_{2n+1} + H_2O_2$;
- $C_nH_{2n} + H = C_nH_{2n+1}$;
- $C_nH_{2n+1} + O_2 = C_nH_{2n} + HO_2$;
- $C_nH_{2n+1} + OH = C_nH_{2n} + H_2O$;
- $C_nH_{2n+2} = C_mH_{2m+1} + C_{n-m}H_{2(n-m)+1}$,
 $m = 0, \dots, n/2$ для четных n ,
 $m = 0, \dots, (n-1)/2$ для нечетных n ;
- $C_nH_{2n+1} + C_mH_{2m+1} = C_nH_{2n} + C_mH_{2m+2}$,
 $m = 0, \dots, (n-1)$;
- $C_nH_{2n+1} + O = C_nH_{2n} + OH$,
- $C_nH_{2n+1} + O_2 = C_nH_{2n+1}O_2$,
- $C_nH_{2n+2} + C_mH_{2m+1}O_2 =$
 $= C_nH_{2n+1} + C_mH_{2m+1}O_2H$,
 $m = 1, \dots, 4$;
- $C_nH_{2n+1}O_2H = C_nH_{2n+1}O + OH$,
- $C_nH_{2n+1}O = C_mH_{2m+1}CHO + C_{n-m-1}H_{2(n-m-1)+1}$,
 $m = 0, \dots, (n-1)$;
- $C_nH_{2n+1}O_2 + C_mH_{2m+1} = C_nH_{2n+1}O + C_mH_{2m+1}$,
 $m = 0, \dots, n$;
- $C_nH_{2n+1}O_2 + C_mH_{2m+1}CHO =$
 $= C_nH_{2n+1}O_2H + C_mH_{2m+1}CO$,
 $m = 0, \dots, (n-1)$;
- $C_nH_{2n+1} + HO_2 = C_nH_{2n+1}O + OH$,
- $C_nH_{2n+1} + O_2 = C_{n-1}H_{2n-1}CHO + OH$,
- $C_nH_{2n+1} + C_mH_{2m+1} =$
 $= C_mH_{2n+2} + C_mH_{2m}$, $m = 2, \dots, n$;
- $C_nH_{2n+1} + O_2 = C_mH_{2m+1}CHO + C_{n-m-1}H_{2(n-m)-1}$,
 $m = 0, \dots, (n-2)$;
- $C_nH_{2n+1} + OH = C_mH_{2m+1} + C_{n-m}H_{2(n-m)+1}$,
 $m = 1, \dots, (n-1)$;
- $C_nH_{2n+1} + H = C_mH_{2m+1} + C_{n-m}H_{2(n-m)+1}$,
 $m = 1, \dots, n/2$ для четных n ,
 $m = 1, \dots, n-1/2$ для n нечетных;
- $C_nH_{2n+1} + H = C_mH_{2m} + C_{n-m}H_{2(n-m)+2}$,
 $m = 1, \dots, (n-1)$;
- $C_nH_{2n+1} + O = C_mH_{2m+1} + C_{n-m-1}H_{2(n-m)-1}CHO$,
 $m = 0, \dots, (n-1)$;
- $C_{n-1}H_{2n-1}CO + HO_2 = C_{n-1}H_{2n-1}CHO + O_2$;
- $C_{n-1}H_{2n-1}CHO + OH = C_{n-1}H_{2n-1}CO + H_2O$;
- $C_{n-1}H_{2n-1}CHO + H = C_{n-1}H_{2n-1}CO + H_2$;
- $C_{n-1}H_{2n-1}CHO + O = C_{n-1}H_{2n-1}CO + OH$;
- $C_{n-1}H_{2n-1}CHO + HO_2 = C_{n-1}H_{2n-1}CO + H_2O_2$;
- $C_{n-1}H_{2n-1} + HCO = C_{n-1}H_{2n-1}CHO$;
- $C_{n-1}H_{2n-1} + CO = C_{n-1}H_{2n-1}CO$;
- $C_{n-1}H_{2n-1}CO + H = C_{n-1}H_{2n-1} + HCO$;
- $C_{n-1}H_{2n-1}CO + O = C_{n-1}H_{2n-1}O + CO$;
- $C_nH_{2n} + OH = C_nH_{2n-1} + H_2O$;

36. $C_nH_{2n-1} + H_2 = C_nH_{2n} + H$;
 37. $C_nH_{2n-1} + O_2 = C_{n-2}H_{2(n-2)+1}O_2 + C_2H_2$;
 38. $C_nH_{2n} + HCO = C_nH_{2n-1} + H_2CO$;
 39. $C_nH_{2n} + C_mH_{2m+1} = C_nH_{2n-1} + C_mH_{2m+2}$,
 $m = 1, \dots, (n - 1)$;
 40. $C_{n-2}H_{2n-3} + C_2H_2 = C_nH_{2n-1}$,
 41. $C_nH_{2n} = C_mH_{2m-1} + C_{n-m}H_{2(n-m)+1}$,
 $m = 2, \dots, (n - 1)$;
 42. $C_nH_{2n} + O_2 = C_nH_{2n-1} + HO_2$;
 43. $C_nH_{2n} + O = C_{n-1}H_{2n-1} + HCO$;
 44. $C_nH_{2n-1} + OH = C_{n-1}H_{2n-1} + HCO$;
 45. $C_nH_{2n-1} + H = C_{n-2}H_{2n-2} + C_2H_2$;
 46. $C_nH_{2n-1} + O = C_{n-1}H_{2n-1} + CO$;
 47. $C_nH_{2n-1} + O = C_{n-2}H_{2n-3}O + C_2H_2$;
 48. $C_{m-1}H_{2m-1} + C_{n-m+1}H_{2(n-m)+3} = C_nH_{2n} + H_2$,
 $m = 2, \dots, (n - 1)$;
 49. $C_nH_{2n} + H + H = C_mH_{2m+1} + C_{n-m}H_{2(n-m)+1}$,
 $m = 1, \dots, (n - 2)$.

Здесь запись типа $m = 0, \dots, n$ означает, что число m варьируется от 0 до n , где n — число атомов углерода в том или ином химическом компоненте. В механизме для n -ундекана по сравнению с механизмом для n -декана потребовалось ввести 9 новых компонентов и 180 элементарных актов, так что полный объем n -ундеканового механизма — 117 компонентов и 1263 реакции. Соответственно, объем n -додеканового механизма увеличился до 126 компонентов и 1459 реакций, n -тридеканового механизма — до 135 компонентов и 1667 реакций, n -тетрадеканового механизма — до 144 компонентов и 1892 реакций, n -пентадеканового механизма — до 153 компонентов и 2128 реакций, и n -гексадеканового механизма — до 162 компонентов и 2380 реакций (каждая реакция учитывается в прямом и обратном направлении).

Как и в [8–13], при оценке кинетических параметров новых реакций полагали, что значения констант механизма окисления пропана [8] вполне удовлетворительны и их можно использовать для построения массива констант для более сложных углеводородов на основе выведенных выражений для двухпараметрической формы константы скорости i -й реакции с предэкспоненциальным множителем A_i и энергией активации E_i :

$$A_{i(n)} = A_{i(n=3)} \exp[(\Delta S_{i(n)} - \Delta S_{i(n=3)})/R], \quad (1)$$

$$E_{i(n)} = E_{i(n=3)} - 0.25(\Delta H_{i(n)} - \Delta H_{i(n=3)}) \quad (2)$$

для экзотермических реакций и

$$E_{i(n)} = E_{i(n=3)} + 0.75(\Delta H_{i(n)} - \Delta H_{i(n=3)}) \quad (3)$$

для эндотермических реакций, где R — газовая постоянная, $\Delta S_{i(n)}$ и $\Delta S_{i(n=3)}$ — соответствующие изменения энтропии реакций, $\Delta H_{i(n)}$ и $\Delta H_{i(n=3)}$ — соответствующие изменения энтальпии реакций.

Возникновение холодного и голубого пламени при многостадийном самовоспламенении — яркий пример критических явлений в химической кинетике. Известно, что критические явления многофункциональны и проявляются при определенном соотношении скоростей разных элементарных актов. Поэтому при их кинетическом моделировании требуются дополнительный анализ и подбор констант скоростей важнейших реакций в допустимом теорией диапазоне значений, не превосходящих экспериментальные погрешности. Другими словами, простая подстановка приближенных значений определяющих констант скоростей не всегда позволяет описать наблюдаемые критические явления. Для полученных механизмов окисления парафиновых углеводородов с $n = 11, \dots, 16$ такая корректировка констант скорости потребовалась применительно к ограниченному числу реакций, а именно, реакций этих углеводородов с гидроперекисными радикалами и реакций алкильного радикала с молекулярным кислородом.

ПРОВЕРКА МЕХАНИЗМА

Самовоспламенение газовых смесей

Предсказательную способность механизма проверили, сравнив результаты расчетов с известными экспериментальными данными по самовоспламенению изучаемых углеводородов. Следует, однако, отметить, что прямых экспериментов для таких углеводородов мало, поэтому для проверки механизмов привлекали и косвенные данные. Расчеты проводили по стандартной кинетической программе, ранее использованной в [8–13].

На рис. 1 представлены типичные расчетные зависимости температуры от времени t при самовоспламенении стехиометрической воздушной смеси n -гексадекана при относительно низкой (787 К) и высокой (1000 К) начальных температурах. Видно, что при высокой начальной температуре самовоспламенение происходит как одностадийное: температура монотонно возрастает без каких-либо особенностей на кривой зависимости $T(t)$, и взрыв наступает при $t \approx 2.4$ мс. При низкой начальной температуре самовоспламенение происходит как многостадийное с последовательным появлением холодного и голубого пламен, а затем и горячего взрыва. Первый ступенчатый подъем на кривой зависимости $T(t)$ происходит при $t \approx 0.9$ мс и связан с возникновением холодного пламени. По истечении некоторого периода времени (при $t \approx 2$ мс) за холодным

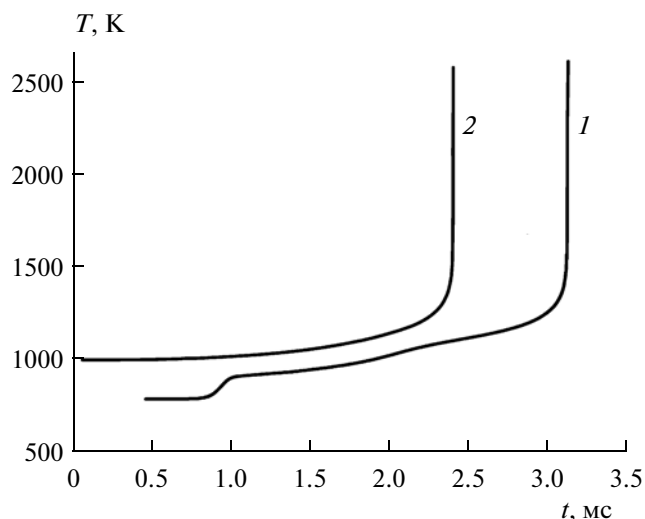


Рис. 1. Расчетные зависимости температуры газа T от времени t при самовоспламенении стехиометрической воздушной смеси n -гексадекана при $T_0 = 787$ (1) и 1000 К (2) и $P_0 = 15$ атм.

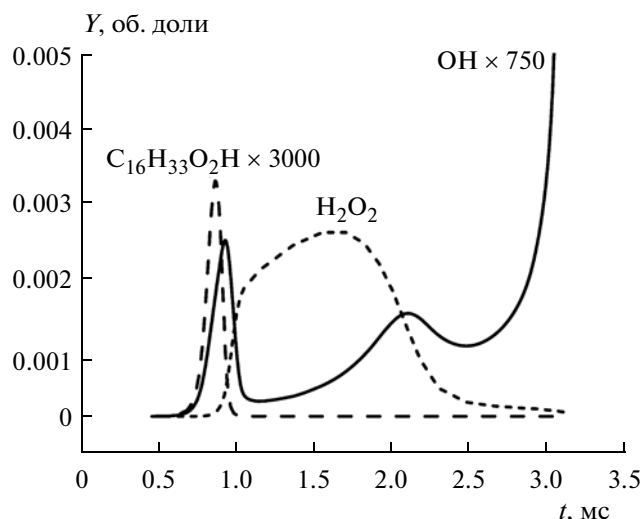


Рис. 2. Расчетные зависимости безразмерных концентраций пероксидов и гидроксила от времени при самовоспламенении стехиометрической воздушной смеси n -гексадекана; $T_0 = 787$ К, $P_0 = 15$ атм.

пламенем возникает голубое пламя, а затем (при $t \approx 3.2$ мс) происходит горячий взрыв и температура возрастает до значений, превышающих 2500 К.

Ускорение реакции в холодном пламени является следствием разветвления при распаде алкилгидроперекиси (здесь – алкилгидроперекиси $C_{16}H_{33}O_2H$) с образованием гидроксила и оксирадикала. Голубое пламя возникает вследствие разветвления, вызванного распадом пероксида водорода H_2O_2 . На это указывает поведение расчетных кинетических кривых пероксидов и два пика на кривой для концентрации гидроксила (рис. 2). Горячий взрыв – следствие цепной разветвленной реакции атомарного водорода H с молекулярным кислородом O_2 . Отметим, что в экспериментах такое четкое разделение стадий может не обнаруживаться вследствие температурных неоднородностей, однако в действительности оно должно локально проявляться.

Сравнение разработанного кинетического механизма с данными эксперимента было сделано для самовоспламенения $C_{12}H_{26}$. На рис. 3 представлены расчетные (кривые) и измеренные (точки [15, 16]) задержки самовоспламенения для смеси $0.00562C_{12}H_{26}-0.21O_2-Ar$ (стехиометрическое отношение $\Phi = 0.5$) при различных температурах и начальных давлениях $P_0 = 6.7$ и 20 атм. По данным работ [17, 18] можно построить опытную зависимость задержек самовоспламенения смеси n -додекана с воздухом ($\Phi = 0.5$) непосредственно от давления и сравнить ее с расчетной кривой (рис. 4). В [17, 18] приводится так же экспериментальная зависимость задержек самовоспламенения для этой же смеси в широком диапазоне тем-

ператур, включающем область отрицательного температурного коэффициента (ОТК) при давлении 20 атм. Сравнение расчетов с этими экспериментальными данными представлено на рис. 5. На рис. 6 проведено сравнение наших расчетов с экспериментальными данными из работы [19] по изменению концентраций компонентов в ударной волне для разбавленной аргоном кислородной смеси n -додекана. На рис. 7 проведено сравнение расчетных задержек самовоспламенения с экспериментальными данными из [17] для воз-

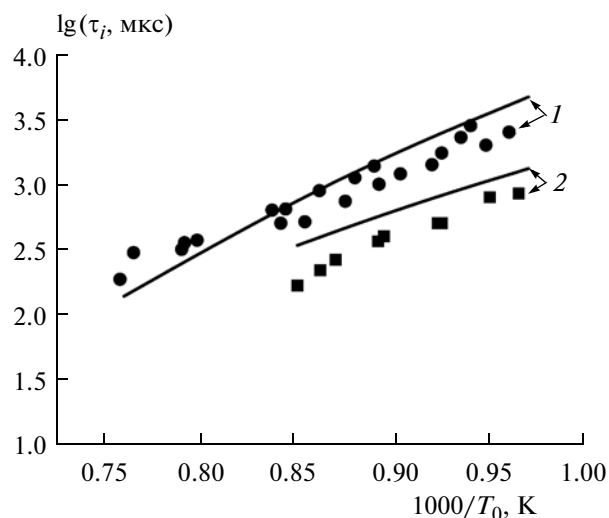


Рис. 3. Сравнение расчетных (кривые) и измеренных (точки [15, 16]) зависимостей задержек самовоспламенения τ_i смеси $0.00562C_{12}H_{26}-0.21O_2-Ar$ от начальной температуры T_0 при $P_0 = 6.7$ (1, ●) и 20 атм (2, ■).

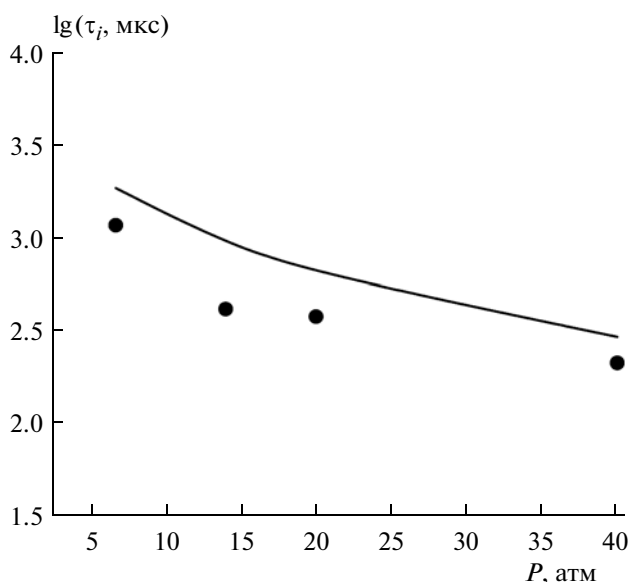


Рис. 4. Сравнение расчетной (кривая) и измеренной (точки [17, 18]) зависимостей задержек самовоспламенения τ_i от давления для смеси н-додекана с воздухом при $\Phi = 0.5$, $T_0 = 1110$ К.

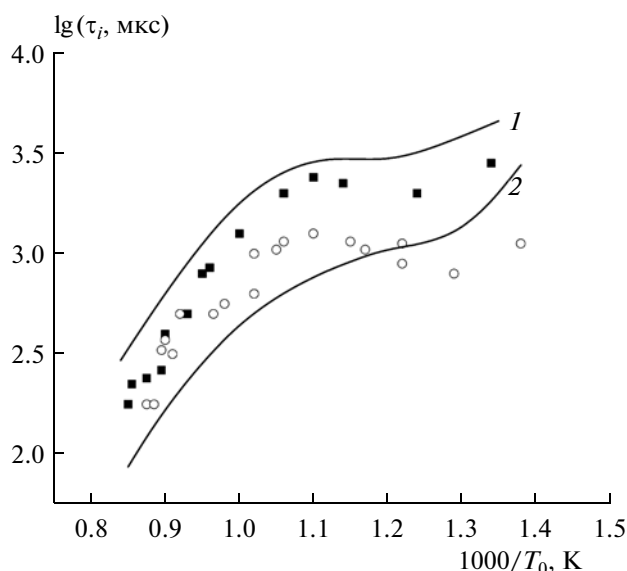


Рис. 5. Сравнение расчетных (кривые) и измеренных (точки [17, 18]) зависимостей задержек самовоспламенения τ_i от начальной температуры для смеси н-додекана с воздухом при $\Phi = 0.5$ (1, ■) и 1.0 (2, ○), $P_0 = 20$ атм.

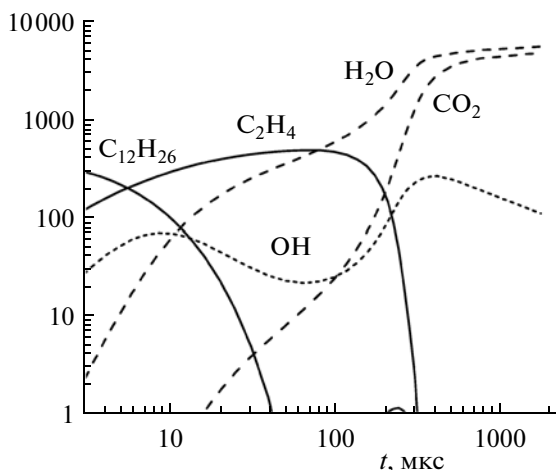
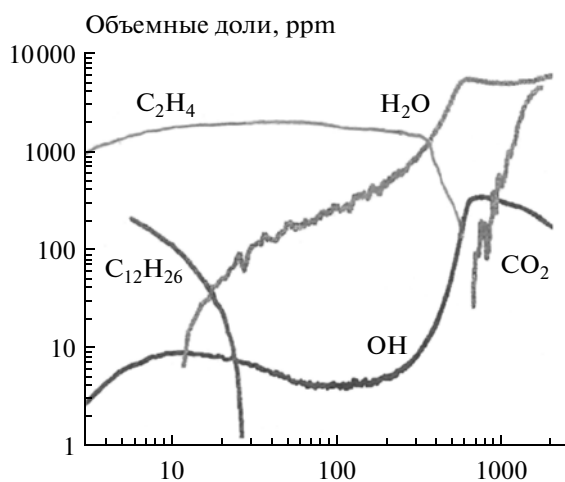


Рис. 6. Сравнение экспериментальных данных [19] (слева) с расчетными зависимостями (справа) концентраций компонентов в ударной волне для смеси 457 ppm н-додекана – O_2 – Ar при $\Phi = 1.0$, $T_0 = 1410$ К, $P_0 = 2.3$ атм.

душных смесей н-тетрадекана $C_{14}H_{30}$ разного состава.

На рис. 8 представлены расчетные зависимости задержек самовоспламенения для стехиометрических воздушных смесей углеводородов с $n = 3-7, 10$ и 16 от начальной температуры при одинаковом давлении $P_0 = 15$ атм. Можно видеть качественную согласованность между всеми расчетными кривыми. Отметим, что ранее [8–13] результаты расчетов для $n = 3-7, 10$ сравнивались с опытными данными, поэтому наблюдаемую согласованность

результатов для $n = 3-7, 10$ и $n = 16$ можно рассматривать как косвенное доказательство удовлетворительности моделирования процесса самовоспламенения для углеводородов с $n = 11, \dots, 16$. Важнейшая особенность воздушных смесей всех этих углеводородов – проявление многостадийности самовоспламенения: при низких и средних температурах на всех кривых имеется участок с отрицательным или нулевым температурным коэффициентом скорости реакции, когда при высокой начальной температуре суммарные задержки са-

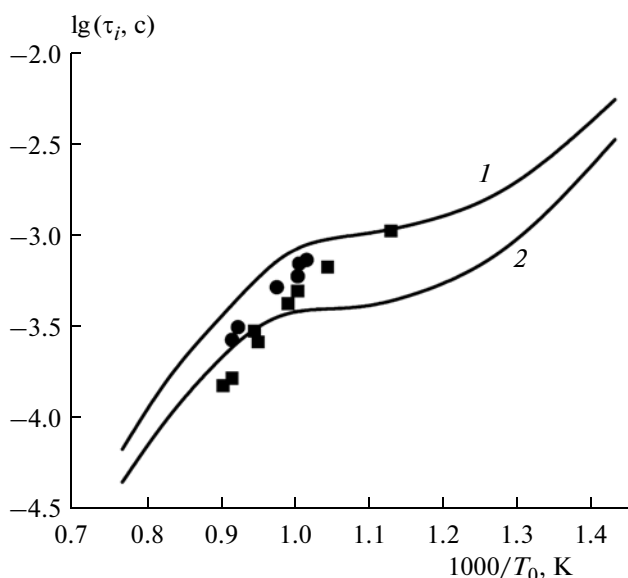


Рис. 7. Сравнение расчетных (кривые) и измеренных (точки [17]) зависимостей задержек самовоспламенения τ_i от начальной температуры для смесей *n*-тетрадекана с воздухом разного состава при ($\Phi = 0.5$ (1, ●) и 1.0 (2, ■)), $P_0 = 40$ атм.

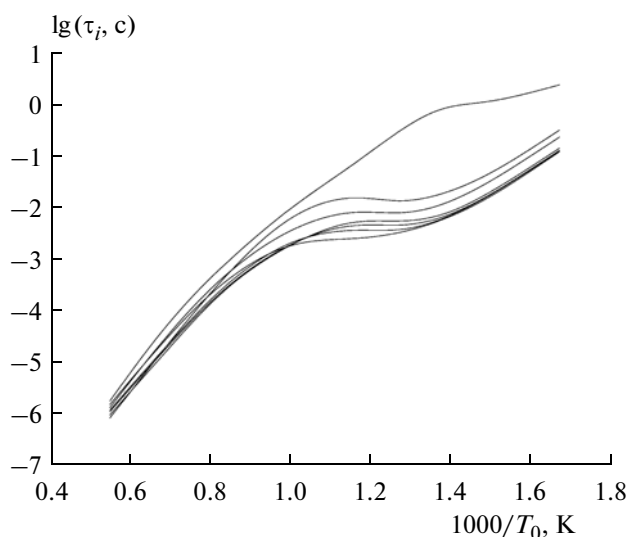


Рис. 8. Сравнение расчетных зависимостей задержек самовоспламенения τ_i от начальной температуры для стехиометрических воздушных смесей углеводородов ($n = 3-7, 10, 16$ соответственно для кривых сверху вниз) при $P_0 = 15$ атм.

мовоспламенения оказываются больше, чем при низкой.

На рис. 9 представлены задержки самовоспламенения для стехиометрических воздушных смесей парафиновых углеводородов с $n = 3-16$ при начальной температуре $T_0 = 787$ К и начальном давлении $P_0 = 15$ атм. Здесь темные точки получены путем обработки известных из литературы опытных данных, темный квадрат – результат их экстраполяции с помощью экспоненциальной зависимости, а кривая построена по результатам расчетов с использованием детального механизма окисления *n*-гексадекана, в котором участвуют все углеводороды с n до 16.

Распространение ламинарного пламени

Для проверки нового кинетического механизма дополнительно провели расчеты скорости распространения ламинарного пламени u_n для воздушных смесей *n*-додекана с разным коэффициентом избытка горючего Φ при атмосферном давлении и начальной температуре $T_0 = 400$ и 470 К, используя одномерную вычислительную программу [20]. На рис. 10 проведено сравнение расчетных значений u_n с опытными данными [21].

Самовоспламенение капель

Полученные детальные кинетические механизмы также применили к расчету самовоспламенения и горения капель изучаемых индивидуальных углеводородов. В основе расчета – нестационар-

ные одномерные (сферическая симметрия) уравнения сохранения массы, химических компонентов и энергии для газовой и конденсированной фазы с сопряжением решений на поверхности капли. Детальное описание математической модели и методики расчета приведено в [22]. Вокруг капли задавали постоянную начальную температуру воздуха T_{g0} , а начальную температуру жидкости

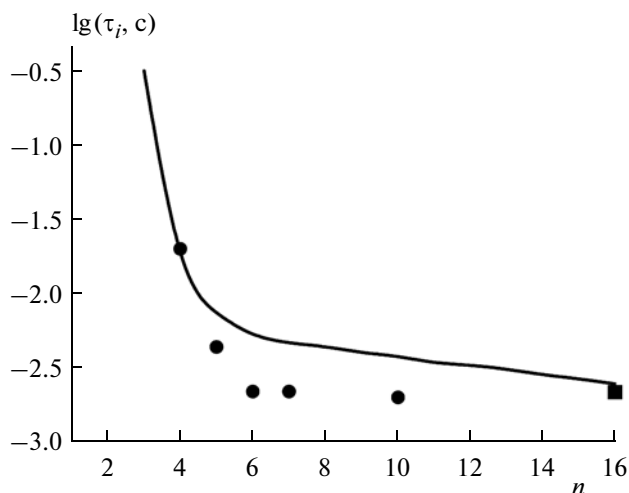


Рис. 9. Сравнение расчетных (кривая) и измеренных (точки) задержек самовоспламенения τ_i стехиометрических смесей парафиновых углеводородов C_nH_{2n+2} с разным n при $T_0 = 787$ К и $P_0 = 15$ атм: ● – обработка литературных опытных данных, ■ – результат экстраполяции.

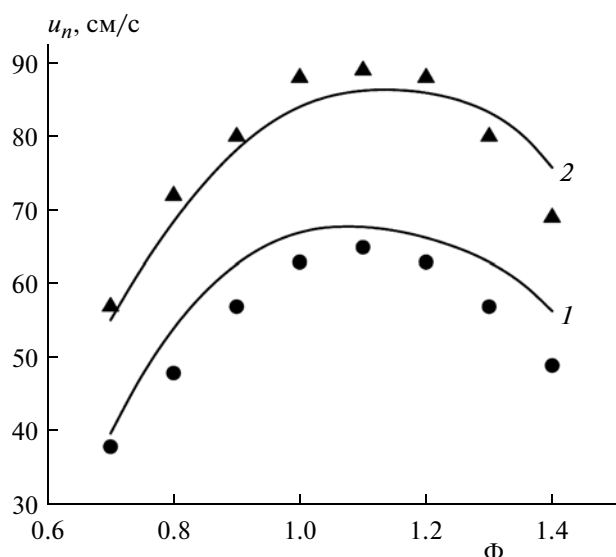


Рис. 10. Сравнение расчетной (кривая) и измеренной (точки [21]) зависимостей скорости распространения ламинарного пламени u_n от коэффициента избытка горючего Φ для смеси н-додекана с воздухом при $T_0 = 400$ (1, ●) и 470 К (2, ▲), $P_0 = 1$ атм.

T_0 всегда принимали равной 293 К. Начальный радиус расчетной области R_0 вокруг капли выбирали много большим начального радиуса капли r_0 . В соответствии с [22] любому выбранному значению R_0 соответствует определенное значение коэффициента избытка горючего Φ в однородной монодисперсной каплевой газозвеси. По истечении некоторого времени – периода индукции самовоспламенения – в газе на некотором расстоянии от центра капли происходило самовоспламенение.

При решении задачи для одиночных капель разного размера и для каплевых газозвесей (в предположении однородности и монодисперсности газозвесей) в широком диапазоне давлений, начальных температур воздуха и начальных составов смеси Φ обнаружилось проявление такой же многостадийности процесса окисления, как и при самовоспламенении газовой смеси. Так, на рис. 11 представлены результаты расчетов самовоспламенения капель н-тетрадекана в воздухе в виде зависимостей максимальной температуры газа от времени при начальных температурах воздуха $T_{g0} = 750, 850, 1000$ и 1200 К и начальном давлении $P_0 = 20$ атм. Расчеты проведены для каплевой газозвесей с $d_0 = 2r_0 = 60$ мкм и коэффициентом избытка горючего $\Phi = 1$, рассчитанным по массе жидкого горючего и воздуха (начальная концентрация паров горючего в воздухе была равна нулю). Видно, что кривые рис. 11 очень похожи на кривые рис. 1, т.е. при самовоспламенении капель на кривых максимальной температуры газовой фазы могут наблюдаться сменяющие друг

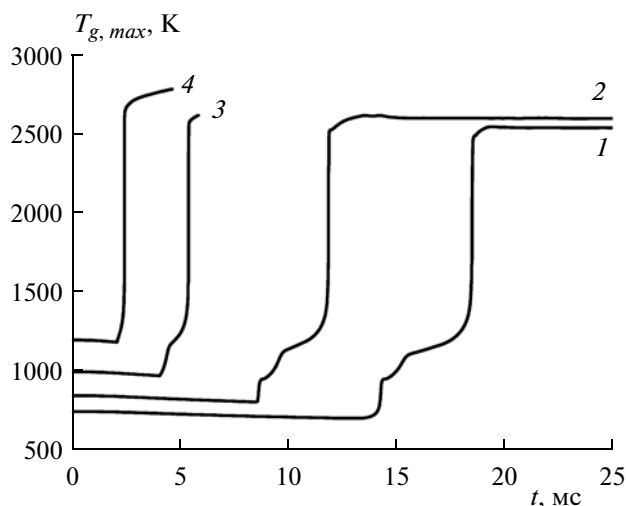


Рис. 11. Расчетные зависимости максимальной температуры газа $T_{g, max}$ от времени t при самовоспламенении стехиометрических каплевых смесей н-тетрадекана в воздухе при $T_{g0} = 750, 850, 1000$ и 1200 К (кривые 1–4): $d_0 = 60$ мкм, $P_0 = 20$ атм.

друга холодные и голубые пламена с последующим горячим взрывом. Отметим, что холодные пламена при самовоспламенении каплевой струи экспериментально наблюдались в [23].

На рис. 12 представлены расчетные зависимости максимальной температуры газа вокруг каплей $T_{g, max}$ и квадрата диаметра каплей d^2 от времени t при самовоспламенении каплевых газозвесей углеводородов $C_{11}H_{24}$, $C_{13}H_{28}$ и $C_{16}H_{34}$ с $d_0 = 60$ мкм, $\Phi = 1$ при $T_{g0} = 1000$ К и $P_0 = 20$ атм. Из рис. 12 видно, что квадрат диаметра капли сначала возрастает, а затем (с началом роста кривой зависимости $T_{g, max}(t)$) начинает ступенчато уменьшаться, и спустя некоторое время кривая $d^2(t)$ приобретает почти постоянный (отрицательный) наклон. Начальный рост размера капель объясняется тепловым расширением жидкости. Продолжительность этого периода тем больше, чем тяжелее углеводород, и может превышать половину всего времени жизни капли. По темпу снижения кривой зависимости $d^2(t)$ на ее последнем почти линейном участке можно судить о константе скорости горения капли k . В целом, из рис. 9 видно, что расчетные задержки самовоспламенения с ростом n (от 11 до 16) увеличиваются, а константа скорости горения k остается приблизительно постоянной. Этот результат качественно согласуется с известными экспериментальными данными.

На рис. 13 проведено количественное сравнение расчетных (кривая) и измеренных (точки [24, 25]) зависимостей задержки самовоспламенения τ_i одиночных капель н-гексадекана в воздухе от начального диаметра капли d_0 при $T_{g0} = 1220$ К и

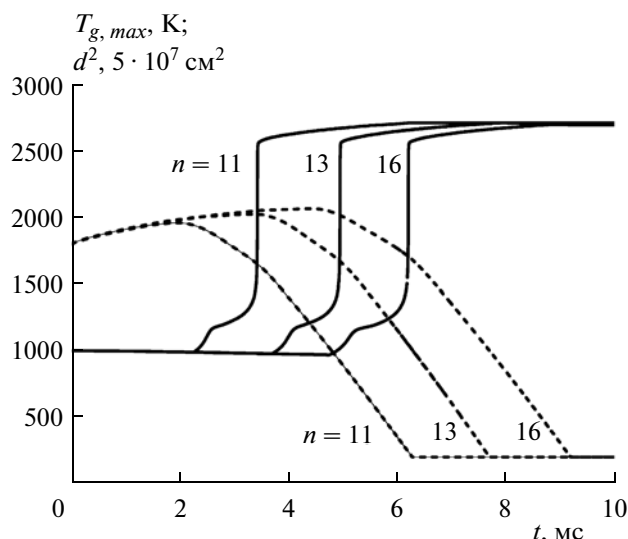


Рис. 12. Расчетные зависимости максимальной температуры газа $T_{g, max}$ (сплошные кривые) и квадрата диаметра капли d^2 (штриховые) от времени t при самовоспламенении капель углеводородов $C_{11}H_{24}$, $C_{13}H_{28}$ и $C_{16}H_{34}$ ($n = 11, 13, 16$); $d_0 = 60$ мкм, $T_{g0} = 1000$ К, $P_0 = 20$ атм и $\Phi = 1$.

$P_0 = 1$ атм. Полученное согласие результатов можно рассматривать как удовлетворительное, если учесть, что в отличие от расчетов в экспериментах капли обтекались воздухом с небольшими числами Рейнольдса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе предложен кинетический механизм окисления парафиновых углеводородов вплоть до н-гексадекана $C_{16}H_{34}$. Механизм включает главные процессы, определяющие скорость реакции и образования основных промежуточных и конечных продуктов и имеет статус неэмпирического детального механизма, поскольку все элементарные реакции имеют кинетическое обоснование. Механизм построен на принципе неэкстенсивного построения механизмов, где главным считается не многообразие продуктов и реакций, а универсальность основных каналов процессов и важных типов элементарных актов. При переходе от детального механизма окисления углеводородов C_1 – C_{10} к окислению н-гексадекана $C_{16}H_{34}$ использовали следующие упрощения: 1) не применяли схемы с так называемым двойным присоединением кислорода (сначала к перекисному радикалу, а затем к его изомеризованной форме), а считали достаточным первое присоединение; и 2) не рассматривали в качестве промежуточных компонентов изоалкильные радикалы и их производные, поскольку этот путь окисления медленнее, чем окисление через компоненты с нормальным строением. Полученный детальный ки-

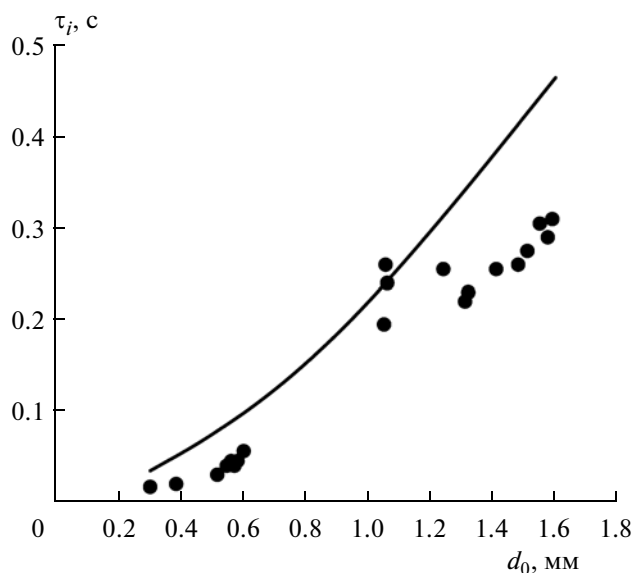


Рис. 13. Сравнение расчетной (кривая) и измеренной (точки [24, 25]) зависимостей периода индукции самовоспламенения τ_i от начального диаметра капель н-гексадекана d_0 при $T_{g0} = 1220$ К и $P_0 = 1$ атм.

нетический механизм окисления н-гексадекана $C_{16}H_{34}$ оказался достаточно компактным, что важно для построения механизмов окисления более сложных углеводородов.

Важнейшая особенность механизма — проявление стадийности в виде холодных и голубых пламен при низкотемпературном самовоспламенении. Нами выполнены расчеты самовоспламенения и горения гомогенных смесей и капель углеводородов от н-ундекана до н-гексадекана с воздухом в широком диапазоне начальных условий, проведено сравнение результатов расчетов с экспериментальными данными и получено их удовлетворительное согласие. Это позволяет утверждать, что принятый нами принцип построения механизмов окисления изучаемых углеводородов, а также основные каналы реакций выбраны в общем правильно. Файл с данными кинетического механизма будет размещен на сайте www.combex.ru.

Работа выполнена в рамках проекта Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 11-08-01297) и Программы Президиума РАН “Горение и взрыв”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chevalier C., Louessard P., Muller U.C., Warnatz J. // Proc. Joint meeting Sov. Ital. Sections Combust. Inst. Pisa: Combust. Inst., 1990. P. 5.
2. Westbrook C.K., Pitz W.J., Herbinet O. et al. // Combust. and Flame. 2009. V. 156. P. 181.

3. Лебедев А.Б., Секундов А.Н., Савельев А.М., Старик А.М., Титова Н.С. // Неравновесные физико-химические процессы в газовых потоках и новые принципы организации горения / Под. ред. Старика А.М. М.: Торус Пресс, 2011. С. 755.
4. Титова Н.С., Торохов С.А., Старик А.М. // Там же. С. 88.
5. Соколик А.С. Самовоспламенение, пламя и детонация в газах. М.: Изд-во АН СССР, 1960.
6. Lewis B., Elbe G. Combustion, Flames and explosions of Gases. Orlando: Acad. Press, 1987.
7. Басевич В. Я., Фролов С.М. // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 9. С. 927.
8. Басевич В.Я., Фролов С.М. // Хим. физика. 2006. Т. 25. № 11. С. 87.
9. Басевич В.Я., Беляев А.А., Фролов С.М. // Там же. 2007. Т. 26. № 7. С. 37.
10. Басевич В.Я., Беляев А.А., Фролов С.М. // Там же. 2009. Т. 28. № 3. С. 59.
11. Басевич В.Я., Беляев А.А., Фролов С.М. // Там же. 2010. Т. 29. № 7 С. 71.
12. Басевич В.Я., Беляев А.А., Посвянский В.С., Фролов С.М. // Там же. 2010. Т. 29. № 12. С. 40.
13. Басевич В.Я., Беляев А.А., Медведев С.Н., Посвянский В.С., Фролов С.М. // Там же. 2011. Т. 30. № 12. С. 9.
14. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982.
15. Vasu S.S., Davidson D.F., Hanson R.K. // Proc. 26th Intern. Symp. on Shock Waves. Gottingen, Germany, 2007. Paper № P2730.
16. Davidson D.F., Haylett D.R., Hanson R.K. // Combust. and Flame. 2008. V. 155. P. 108.
17. Shen H.-P.S., Steinberg J., Vanderer J. et al. // Energy Fuels. 2009. V. 23. P. 2482.
18. Vasu S.S., Davidson D.F., Hong Z. et al. // Proc. Combust. Inst. 2009. V. 32. P. 173.
19. Davidson D.F., Hong Z., Pilla A. et al. // Ibid. V. 33. P. 151.
20. Беляев А.А., Посвянский В.С. // Алгоритмы и программы. Информ. бюлл. гос. фонда алгоритмов и программ СССР. 1985. № 3. С. 35.
21. Kumar K., Sung C.J. // Combust. and Flame. 2007. V. 151. P. 209.
22. Басевич В.Я., Беляев А.А., Медведев С.Н., Посвянский В.С., Фролов Ф.С., Фролов С.М. // Хим. физика. 2010. Т. 29. № 12. С. 50.
23. Соколик А.С., Басевич В.Я. // ЖФХ. 1954. Т. 28. С. 1935.
24. Whang J.-J., Yukao C.-Y., Ho J.-T., Wong S.-C. // Combust. and Flame. 1997. V. 110. P. 366.
25. Yang J.-R., Yukao C.-Y., Whang J.-J., Wong S.-C. // Ibid. 2000. V. 123. P. 266.