

МЕХАНИЗМЫ ОКИСЛЕНИЯ И ГОРЕНИЯ
НОРМАЛЬНЫХ ПАРАФИНОВЫХ
УГЛЕВОДОРОДОВ $C_{11}H_{24}$ – $C_{16}H_{34}$

**В. Я. Басевич¹, А. А. Беляев¹, А. Н. Гоц²,
В. С. Посвянский¹, С. М. Фролов¹, Ф. С. Фролов¹**

¹ИХФ РАН

г. Москва, Россия

²ВлГУ

г. Владимир, Россия

Для моделирования химических превращений в энергопреобразующих устройствах, работающих на тяжелом углеводородном горючем, в настоящее время предлагаются детальные кинетические механизмы, содержащие сотни частиц и тысячи реакций [1, 2]. Однако при внимательном анализе выясняется, что далеко не все такие механизмы описывают многостадийное окисление углеводородов [3] с образованием не только холодных, но и голубых пламен перед самовоспламенением. Последнее особенно важно при исследовании явлений стука в поршневых двигателях с искровым зажиганием или условий устойчивой работы двигателей с гомогенным зарядом и зажиганием от сжатия.

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. Ранее, на основе известной общности в феноменологии окисления и горения алканов [3, 4], нами построены относительно компактные неэмпирические детальные механизмы окисления и горения углеводородов от пропана до н-декана [5–10]. Важнейшая особенность всех этих механизмов —

проявление стадийности при низкотемпературном самовоспламенении с возникновением холодных и голубых пламен.

Цель данной работы — построить кинетические механизмы окисления более тяжелых углеводородов алканового ряда — от *n*-ундекана до *n*-гексадекана, используя алгоритм [5–10]. Согласно этому алгоритму за основу кинетического механизма для углеводорода C_nH_{2n+2} брали механизм для его аналога в гомологическом ряду с числом атомов углерода *n*, меньшим на единицу, а именно: $C_{(n-1)}H_{2(n-1)+2}$. Это относилось и к компонентам, и к реакциям. Для новых компонентов, используя рекомендации [11], по правилам аддитивности определяли энтальпию образования, энтропию и коэффициенты полинома в формуле для теплоемкости при постоянном давлении. Для *n*-ундекана $C_{11}H_{24}$ предыдущим аналогом в гомологическом ряду является *n*-декан $C_{10}H_{22}$, поэтому за основу построения механизма окисления и горения алкана C_{11} был взят механизм окисления и горения алканов C_1 – C_{10} [10]. Последний включает 108 частиц и 1083 реакции.

Новые компоненты и реакции определялись с помощью вычислительной программы [5]. В механизм окисления и горения *n*-ундекана по сравнению с механизмом *n*-декана потребовалось ввести 9 новых компонентов и 180 новых элементарных актов, так что полный объем ундеканового механизма включал 117 компонентов и 1263 реакции. Соответственно додекановый механизм включал 126 компонентов и 1459 реакций, тридекановый — 135 компонентов и 1667 реакций, тетрадекановый — 144 компонента и 1892 реакции, пентадекановый — 153 компонента и 2128 реакций и гексадекановый — 162 компонента и 2380 реакций.

Полученный механизм сначала проверяли, сравнивая расчетные характеристики самовоспламенения с известными опытными данными. Расчеты проводили с помощью стандартной кинетической программы [6]. Следует отметить, что в литературе оказалось мало данных о прямых экспериментах с рассматриваемыми углеводородами (*n* = 11–16), поэтому для проверки приходилось привлекать не только прямые, но и косвенные данные.

Для всех рассматриваемых углеводородов самовоспламенение при высокой температуре протекает как одностадийное, а при относительно низкой температуре — как многостадийный процесс с последовательным появлением холодного, голубого и горячего пла-

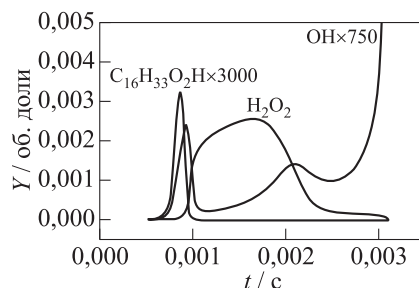


Рис. 1 Расчетные зависимости концентраций перекисей и гидроксила от времени при самовоспламенении стехиометрической смеси *n*-гексадекан–воздух: начальная температура $T_0 = 787$ К, начальное давление $P_0 = 15$ атм

мен. Ускорение реакции в холодном пламени является следствием разветвления при распаде алкилгидроперекиси (например, для $n = 16$ — алкилгидроперекиси $C_{16}H_{33}O_2H$) с образованием гидроксила и оксирадикала. Возникновение голубого пламени вызвано разветвлением вследствие распада перекиси водорода H_2O_2 . Это отчетливо фиксируется поведением расчетных кривых перекисей и двумя максимумами гидроксила (рис. 1).

В экспериментах вследствие возможных пространственных неоднородностей температуры такое четкое разделение стадий может не проявляться, однако в действительности оно локально реализуется. Важно отметить, что и в экспериментах, и в расчетах многостадийность самовоспламенения приводит к явлению отрицательного (или нулевого) температурного коэффициента (ОТК) скорости реакции, когда при высокой начальной температуре суммарные задержки самовоспламенения оказываются больше, чем при низкой.

Проверить правильность разработанного кинетического механизма удалось, сравнив расчетные задержки самовоспламенения с экспериментальными данными, например, для $C_{12}H_{26}$, описанными в [12, 13]. Такое сравнение представлено на рис. 2. Рассматривалась смесь с составом, вдвое беднее стехиометрического (0,562% $C_{12}H_{26}$ –воздух) при начальных давлениях $P_0 = 6,7$ и 20 атм.

Для *n*-тетрадекана $C_{14}H_{30}$ расчетные результаты сравнивались с опытными данными [14].

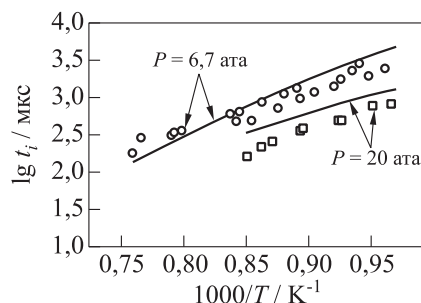


Рис. 2 Задержки самовоспламенения стехиометрических смесей *n*-додекан–воздух при разных температурах и давлениях. Значки — эксперименты [12, 13], кривые — расчет

Затем полученный механизм проверяли, сравнивая расчетные и измеренные скорости ламинарного пламени u_n . Расчеты проводили с помощью стандартной программы [15]. Например, для смеси *n*-додекан–воздух при атмосферном давлении и начальной температуре $T_0 = 400$ К получено удовлетворительное согласие расчетных значений u_n со значениями, измеренными в [16].

Для проверки разработанных кинетических механизмов использовали и косвенные данные — результаты экспериментов по самовоспламенению капель жидких углеводородов. Расчеты проводили с помощью вычислительной программы [17]. Решая задачу о самовоспламенении одиночных капель разного размера и капельных газозвесей (в предположении однородности и монодисперсности газозвесей) в широком диапазоне давлений, начальных температур воздуха и начальных составов смеси Φ , мы обнаружили проявление такой же многостадийности процесса окисления, как и при самовоспламенении гомогенной газовой смеси. Отметим, что холодные пламена при самовоспламенении капельных струй ранее наблюдались экспериментально в [18]. Как и в эксперименте, при прочих равных условиях для более тяжелых углеводородов расчетные задержки самовоспламенения увеличиваются, а характерная скорость горения капель остается приблизительно на одном уровне. На рис. 3 представлено сравнение расчетной (кривая) и измеренной (значки) [19, 20] зависимостей задержки самовоспламенения от

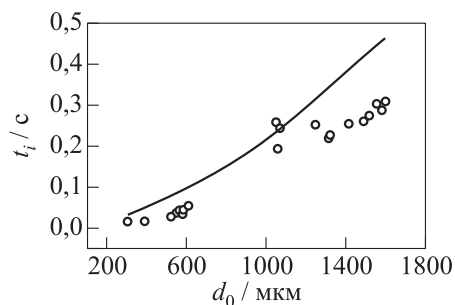


Рис. 3 Сравнение расчетной (кривая) и измеренной (значки) [19, 20] зависимостей задержки самовоспламенения для от начального диаметра капли *n*-гексадекана при $T_{g0} = 1220$ К и $P_0 = 1$ атм

начального диаметра капли *n*-гексадекана при температуре $T_0 = 1220$ К и давлении $P_0 = 1$ атм. Отметим, что эксперименты проводились в условиях направленной вынужденной конвекции с небольшим числом Рейнольдса, тогда как в расчетах направленная конвекция не учитывалась. Тем не менее, полученное согласие результатов можно признать удовлетворительным.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты 11-08-01168, 11-08-97548-р_центр и 11-08-01297).

Литература

1. Chevalier, C., P. Louessard, U.-C. Müller, and J. Warnatz. 1990. A detailed low-temperature reaction mechanism of *n*-heptane auto-ignition. *2nd Symposium (International) on Diagnostics and Modeling of Combustion in Reciprocating Engines Proceedings*. The Japan Society of Mechanical Engineers, Tokyo. 93–97.
2. Westbrook, C. K., W. J. Pitz, O. Herbinet, H. J. Curran, and E. J. Silke. 2008. A comprehensive detailed chemical kinetic reaction mechanism for combustion of *n*-alkane hydrocarbons from *n*-octane to *n*-hexadecane. *Combust. Flame* 156(1):181–99.
3. Соколик А. С. Самовоспламенение, пламя и детонация в газах. — М.: Изд-во АН СССР, 1960.

4. Lewis, B., and G. Elbe. 1987. *Combustion flames and explosions of gases*. Orlando: Acad. Press.
5. 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 // *Химическая физика*, 2006. Т. 25. № 11. С. 87.
6. 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} // *Химическая физика*, 2007. Т. 26. № 7. С. 37–44.
7. Фролов С. М., Басевич В. Я., Фролов Ф. С., Борисов А. А., Сметанюк В. А., Авдеев К. А., Гоц А. Н. Корреляция между испарением и самовоспламенением капли // *Химическая физика*, 2009. Т. 28. № 5. С. 3–18.
8. 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} // *Химическая физика*, 2010. Т. 29. № 7. С. 71–78.
9. Басевич В. Я., Беляев А. А., Посвянский В. С., Фролов С. М. Механизмы окисления и горения нормальных парафиновых углеводородов: переход от C_1-C_6 к C_7H_{16} // *Химическая физика*, 2010. Т. 29. № 12. С. 40–49.
10. Басевич В. Я., Беляев А. А., Медведев С. Н., Посвянский В. С., Фролов С. М. Механизмы окисления и горения нормальных парафиновых углеводородов: переход от C_1-C_7 к C_8H_{18} , C_9H_{20} и $C_{10}H_{22}$ // *Химическая физика*, 2011. Т. 30. № 12. С. 9–25.
11. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. — Л.: Изд-во Химия, 1982.
12. Vasu, S. S., D. F. Davidson, and R. K. Hanson. 2007. High-pressure shock tube experiments and modeling of *n*-dodecane/air ignition. *26th Symposium (International) on Shock Waves*. Gottingen, Germany. Paper No. P2730.
13. Davidson, D. F., D. R. Haylett, and R. K. Hanson. 2008. Development of an aerosol shock tube for kinetic studies of low-vapor-pressure fuels. *Combust. Flame* 155(1-2):108–17.
14. Shen, H.-P. S., J. Steinberg, J. Vanderer, and M. A. Oehlschlaeger. 2009. A shock tube study of the ignition of *n*-heptane, *n*-decane, *n*-dodecane, and *n*-tetradecane at elevated pressures. *Energy Fuels* 23:2482–89.
15. Беляев А. А., Посвянский В. С. Программа для нахождения нормальной скорости распространения пламени // *Алгоритмы и программы. Информ. бюлл. гос. фонда алгоритмов и программ СССР*, 1985. № 3. С. 35.

16. 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.
17. 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 // *Химическая физика*, 2010. Т. 29. № 12. С. 50–59.
18. Соколик А. С., Басевич В. Я. Задержки самовоспламенения моторных топлив // *ЖФХ*, 1954. Т. 28. С. 1935.
19. Whang, J.-J., C.-Y. Yukao, J.-T. Ho, and S.-C. Wong. 1997. Experimental study of the ignition of single droplets under forced convection. *Combust. Flame* 110(3):366–76.
20. Yang, J.-R., C.-Y. Yukao, J.-J. Whang, and S.-C. Wong. 2000. Experiments on the ignition of monocomponent and bocomponent fuel droplets in convective flow. *Combust. Flame* 123(1-2):266–74.