
**ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ
И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ**

УДК 541.124

Светлой памяти А.А. Борисова посвящается

**ВЛИЯНИЕ РЕАКЦИИ $\text{CH}_3 + \text{O}_2$ НА КИНЕТИКУ
САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ
ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ**
© 2019 г. А. М. Тереза^{1*}, Э. К. Андержанов¹¹Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: tereza@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 22.03.2019;

после доработки 22.03.2019;

принята в печать 22.04.2019

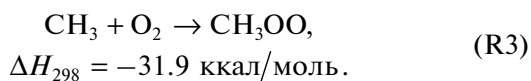
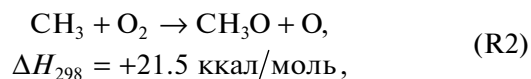
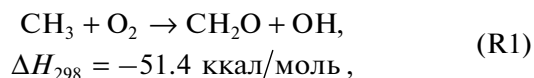
В рамках численного моделирования проведено изучение влияния реакции метильного радикала с молекулярным кислородом на самовоспламенение различных углеводородов при температурах выше 1300 К. Расчеты с использованием детального кинетического механизма показали, что взаимодействие CH_3 с O_2 существенно для самовоспламенения метана и ацетона и не имеет значительного влияния в случае остальных углеводородов. Обнаружено, что с повышением температуры чувствительность к каналу взаимодействия CH_3 с O_2 ослабевает. Модельные расчеты показали, что увеличение количества компонентов и реакций в детальных кинетических механизмах может приводить к снижению влияния взаимодействия CH_3 с O_2 .

Ключевые слова: задержка воспламенения, ударные волны, химическая кинетика, численное моделирование, константа скорости.

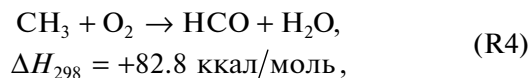
DOI: 10.1134/S0207401X19080120

ВВЕДЕНИЕ

Радикал CH_3 – самый стабильный алкильный радикал, поэтому его реакции с молекулярным кислородом являются очень важными в кинетике воспламенения и горения большинства углеводородных топлив. Это определило проведение большого числа экспериментальных и теоретических исследований, напрямую направленных на получение кинетической информации по каждому из возможных каналов взаимодействия CH_3 с O_2 [1, 2]. В основном реакция протекает по трем каналам:



Четвертый возможный канал, а именно,



более эндотермичный, чем (R1). Канал (R3) проявляет зависимость от давления и становится существенным при $T < 1000$ К [2]. При температурах выше 1000 К окисление метильных радикалов определяется исключительно конкуренцией каналов (R1) и (R2) [1–3]. Важность реакций (R1)–(R3) при воспламенении углеводородов определяется их присутствием среди ведущих стадий при анализах локальной чувствительности в рамках различных детальных кинетических механизмов (ДКМ) [4–12].

Самовоспламенение углеводородных топлив наиболее сильно проявляет себя при $T > 1000$ К. Поэтому основные экспериментальные значения констант скорости взаимодействия метильных радикалов с молекулярным кислородом, k_1 и k_2 , были получены посредством измерений на ударных трубах [3, 13–19]. Методики исследования высокотемпературного самовоспламенения различных углеводородных топлив достаточно хорошо известны [1]. В их ряду метод ударной трубы является одним из самых значимых, поскольку за достаточно короткое время удается нагреть исследуемую смесь до заданной температуры [1, 20–22]. При этом минимизируется влияние многих побочных физико-химических факторов, таких,

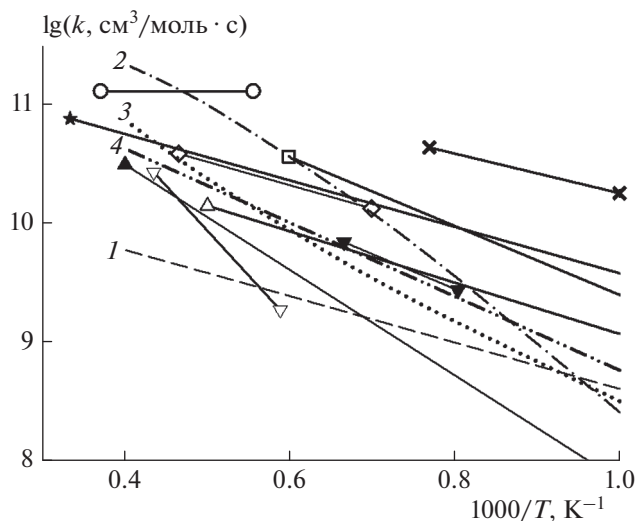


Рис. 1. Температурные зависимости константы скорости реакции (R1). Экспериментальные измерения: \circ – [13], ∇ – [14], \square – [15], \diamond – [16], \star – [3], \times – [17], \blacktriangle – [18], \blacktriangledown – [19]. Теоретические расчеты в рамках РРKM: \triangle – [25]. Значения, принятые в ДKM: 1 – [6], 2 – [9], 3 – [8, 11], 4 – [5].

например, как диффузия и влияние стенки. Оборудованная различными диагностическими приборами ударная труба позволяет регистрировать целый ряд физико-химических параметров, определяющих процесс самовоспламенения реагирующих смесей, и получать кинетические зависимости расходов и формирования исходных реагентов и их различных продуктов [1, 23].

Из представленного краткого обзора видно, какой большой вклад в развитие подходов и методик в получении кинетической информации оказали работы с участием проф. А.А. Борисова и его учеников [1, 20–24]. В своих ранних работах [20, 22] А.А. Борисов показал, что, правильно используя научный аналитический подход при постановке экспериментов, на основании простых кинетических схем, состоящих всего из нескольких элементарных реакций, можно определять искомые значения констант скорости заданных реакций с высокой степенью надежности. Такой подход в полной мере был осуществлен коллективом под руководством проф. А.А. Борисова для измерения значения k_1 [15]. Для этого авторы работы [15] использовали статическую перепускную установку и отраженные ударные волны в диапазоне температур от 880 до 1880 К для измерения задержек воспламенения τ в различных обедненных топливом и стехиометрических смесях $\text{CH}_4\text{--O}_2$ с добавками N_2O от 5 до 40%. Добавки N_2O использовались в качестве источника зарождения активных центров в виде атомов O для развития цепной реакции $\text{CH}_4\text{--O}_2$. Сведя кинетический механизм развития цепного процесса

всего к пяти основным реакциям, в условиях квазистационарного состояния по активным частицам из измеренных температурных зависимостей τ Борисову с соавт. [15] удалось определить значение $k_1 = 2 \cdot 10^{12} \exp(-6670/T) \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$. Полученное значение k_1 в течение всех последующих лет до настоящего времени практически не изменялось в пределах фактора три. На рис. 1 значками с линиями представлены данные по измеренным и теоретически рассчитанным значениям k_1 , а только линиями – значения k_1 , принимаемые в различных ДKM, представленных в литературе. Из рис. 1 видно, что разброс значений k_1 при $T > 1000 \text{ К}$ представляет более двух порядков по величине. Измерения, проведенные позднее [3, 16], практически подтвердили результат работы [15]. В то же время данные работ [14, 17, 18] значительно отличаются с учетом экстраполяции в область низких температур от результатов из работ [3, 15, 16]. Самые поздние прямые измерения k_1 , проведенные [19], имеют ту же энергию активации, что и в [13, 15, 16], и приблизительно в три раза меньше по значению предэкспонента k_1 . При этом данные k_1 из [19] совпадают с теоретическими расчетами в рамках теории Райса–Рамспегера–Касселя–Маркуса (РРKM), проведенными в [25]. Результаты работы [19], фактически подтвердившие полученные в [15] данные, вынудили разработчиков ДKM [5, 11] внести коррективы в значение k_1 . В ДKM из [4] осталось значение k_1 , близкое к полученным в работах [3, 15, 16]. Следует заметить, что в выражении для k_1 в работах [8, 9] присутствует иное значение энергии активации, чем в [3, 15, 16]. С изменением температуры влияние параметра k_1 может стать существенным. Кроме того, в ДKM из [7] канал (R1) отсутствует совсем при наличии каналов (R2) и (R3). Таким образом, вопрос влияния канала (R1) и его соотношений с (R2) и (R3) на самовоспламенение остается открытым.

В данной работе проведено численное моделирование самовоспламенения ряда простейших углеводородов с использованием ДKM из работ [8, 10, 12] с целью получения информации о влиянии реакций (R1) и (R2) на воспламенение при $T > 1300 \text{ К}$. Температурный диапазон ниже 1300 К не рассматривался в связи с неоднозначными объяснениями особенности температурной зависимости задержек воспламенения смесей углеводородов и водорода с кислородом и воздухом (эффект обратного температурного коэффициента (ОТК)). Так, в литературе не только образованием перекисных радикалов R'OO ($\text{R} = \text{C}_i\text{H}_j$) объясняется экспериментально наблюдаемый эффект ОТК, а также влиянием роста давления за отраженной ударной волной на временах более 0.001 с [26], колебательной и поступательной неравновесностью радикалов и молекул за фронтом удар-

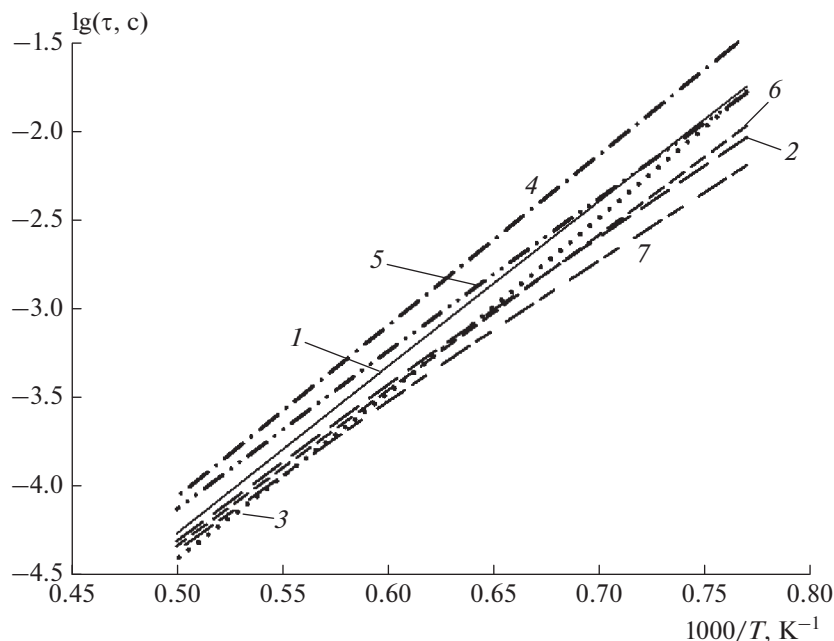


Рис. 2. Температурная зависимость рассчитанных по ДКМ из работы [10] задержек воспламенения τ для смесей метана с воздухом при $P_0 = 1$ атм: 1 – 10% $\text{CH}_4 + 20\% \text{O}_2 + 70\% \text{N}_2$ ($\phi = 1$), 4 – 24% $\text{CH}_4 + 16\% \text{O}_2 + 60\% \text{N}_2$ ($\phi = 3$), 6 – 3.4% $\text{CH}_4 + 20.4\% \text{O}_2 + 76.2\% \text{N}_2$ ($\phi = 0.33$). Линии 2, 5, 7 – расчеты по ДКМ из [10] с $3k_1$ для $\phi = 1, 3, 0.33$ соответственно. Линия 3 – расчет по ДКМ из [8] для $\phi = 1$.

ной волны [27, 28], остаточной малой примесью атомов, радикалов и частиц [29–31], квантовыми поправками к значениям констант скорости реакций инициирования [32] и очаговым воспламенением [31, 33]. Поскольку в результатах работ [2] и [19] было показано, что при $T > 1200$ К доминирует реакция (R1), то основной анализ касался именно этой реакции.

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Все вычисления в данной работе проводились с помощью пакета программ CHEMKIN III [34] в предположении $V = \text{const}$ при $P_0 = 1$ атм. Данный программный модуль требует использования термодинамических параметров для всех содержащихся в ДКМ частиц в формате NASA [35]. Поэтому численное моделирование проводилось только с представленными в литературе ДКМ [8, 10, 12], содержащими соответствующие термодинамические файлы данных. Под задержкой самовоспламенения горючих смесей в расчетах принималось значение времени τ , соответствующее максимальному росту давления. В случае, если в эксперименте не наблюдалось значительного роста давления, что характерно для сильно разбавленных смесей, значение τ определялось по максимуму свечения регистрируемого излучателя. Почти все расчеты проводились с использованием ДКМ из работы [10] с k_1 из [19]. Поскольку

данные по k_1 из [19] отличаются от значения k_1 , полученного в [15], приблизительно в три раза, то влияние канала (R1) определялось по увеличенному в 3 раза значению k_1 .

На рис. 2 представлены результаты расчета задержек воспламенения для смесей CH_4 –воздух с $\phi = 3, 1$ и 0.33. Видно, что для всех трех значений ϕ при увеличении в три раза значения k_1 наблюдается одинаковая тенденция их изменения. Если при $T = 1300$ К задержка воспламенения сокращается приблизительно в 1.5–2 раза, то с ростом температуры зависимость τ от увеличения k_1 практически исчезает при $T = 2000$ К. На рис. 2 также приведены расчетные значения τ по ДКМ из работы [8] для $\phi = 1$. Значения τ , рассчитанные по ДКМ из работ [8] и [10], оказываются очень близкими, незначительно различаясь по наклону их температурных зависимостей. Это незначительное различие определяется разными значениями энергии активации в выражении для k_1 (рис. 1).

В случае самовоспламенения других углеводородов в смесях с воздухом заметной температурной зависимости τ с ростом величины k_1 не наблюдается. На рис. 3 представлены температурные зависимости τ для стехиометрических смесей ($\phi = 1$) метана (10% $\text{CH}_4 + 20\% \text{O}_2$), этана (5.7% $\text{C}_2\text{H}_6 + 20\% \text{O}_2$), этилена (6.5% $\text{C}_2\text{H}_4 + 19.5\% \text{O}_2$), ацетилена (7.75% $\text{C}_2\text{H}_2 + 19.38\% \text{O}_2$) и ацетона (4.99% $(\text{CH}_3)_2\text{CO} + 19.95\% \text{O}_2$) с воздухом. Поскольку для смесей этана, этилена и ацетилена зависимости τ

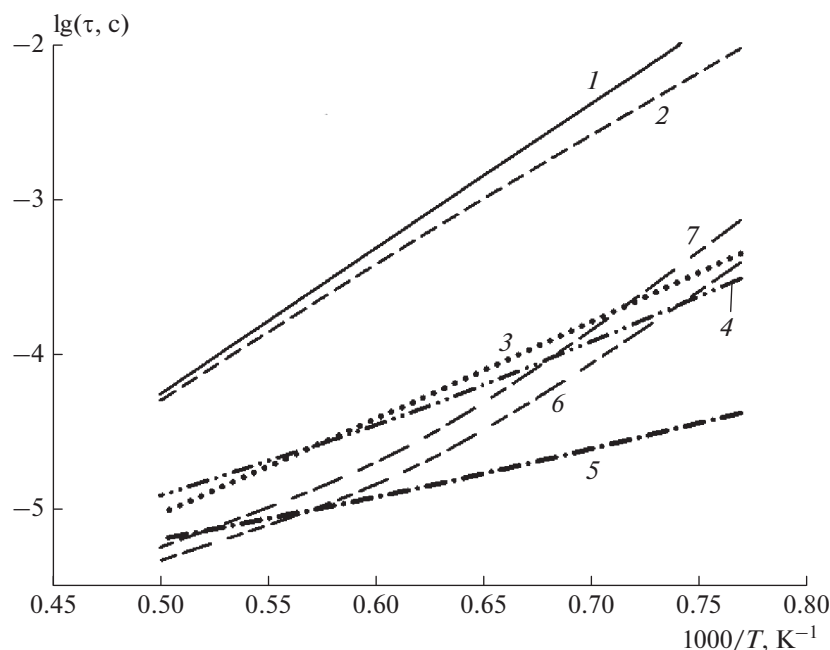


Рис. 3. Температурная зависимость рассчитанных по ДКМ из [10] задержек воспламенения τ для стехиометрических смесей метана (1 – k_1) и (2 – $3k_1$), этана (3 – k_1 и $3k_1$), этилена (4 – k_1 и $3k_1$), ацетилена (5 – k_1 и $3k_1$), ацетона (6 – k_1 и (7 – $3k_1$). Состав смесей в воздухе: 10% CH_4 + 20% O_2 , 5.7% C_2H_6 + 20% O_2 , 6.5% C_2H_4 + 19.5% O_2 , 7.75% C_2H_2 + 19.38% O_2 , 4.99% $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ + 19.95% O_2 . Начальное давление $P_0 = 1$ атм.

от изменения значения k_1 не обнаружено в рамках ДКМ из [10], то на рис. 3 соответствующие им линии расчетов для k_1 и $3k_1$ совпадают. Следует полагать, что наибольшее влияние реакции (R1) должно ощущаться при самовоспламенении тех углеводородов, которые быстро образуют при своем пиролизе радикалы CH_3 . Таким углеводородом является ацетон. На рис. 3 представлены рассчитанные температурные зависимости τ для ацетона со значениями k_1 и $3k_1$. Видно, что влияние реакции (R1) в случае самовоспламенения ацетона незначительно и по масштабу своего вклада сопоставимо с воспламенением метана (рис. 3).

Как было показано в работе [36], задержки воспламенения всех углеводородов располагаются между нижними граничными значениями τ для ацетилена и верхними граничными значениями этого параметра для метана. При этом различия по этим границам уменьшается с трех порядков величины τ при 1300 К до одного порядка при 2000 К (рис. 3). В то же время задержки воспламенения остальных углеводородов располагаются в диапазоне разброса значений, равных половине порядка величины τ (рис. 3). Это позволяет во многих случаях моделирования сложных процессов горения и детонации значительно упростить ДКМ до аппроксимационных формул для τ [1] или уравнений глобальной кинетики [37].

Незначительное влияние реакции (R1) на самовоспламенение углеводородов в рамках расчетов по ДКМ не отменяет важности этой реакции

при описании профилей концентраций атомов, радикалов и электронно-возбужденных частиц, регистрация которых позволяет проводить мониторинг процессов горения топливовоздушных смесей. Так, в работе [38] показана важность реакции (R1) в формировании радикала CH , приводящего к образованию электронов по реакции $\text{CH} + \text{O} = \text{CHO}^+ + e^-$. Аналогичная ситуация наблюдается при описании профилей эмиссионных сигналов радикалов OH^* , CH^* и молекулы CO_2^* в электронно-возбужденном состоянии [39, 40]. На рис. 4 представлен экспериментальный [41] и вычисленные временные профили свечения электронно-возбужденных CO_2^* и OH^* . Помимо увеличения значения k_1 в три раза при моделировании были проведены расчеты с увеличением k_2 . Обнаружено, что десятикратное увеличение k_2 вносит тот же вклад, что и трехкратное увеличение k_1 . Поэтому на рис. 4 кривые с $3k_1$ и $10k_2$ совпадают. Из рис. 4 видно, что изменение k_1 и k_2 не вносит существенного влияния в формирование рассчитанной задержки воспламенения τ , которая определялась как время достижения максимума свечения CO_2^* и OH^* [40–42]. В то же время она способна вносить вклад в характер нарастания сигнала свечения CO_2^* и OH^* [40]. Известно, что характер свечения OH^* меняется при увеличении значения ϕ и разных комбинациях углеводородных топлив [39, 42].

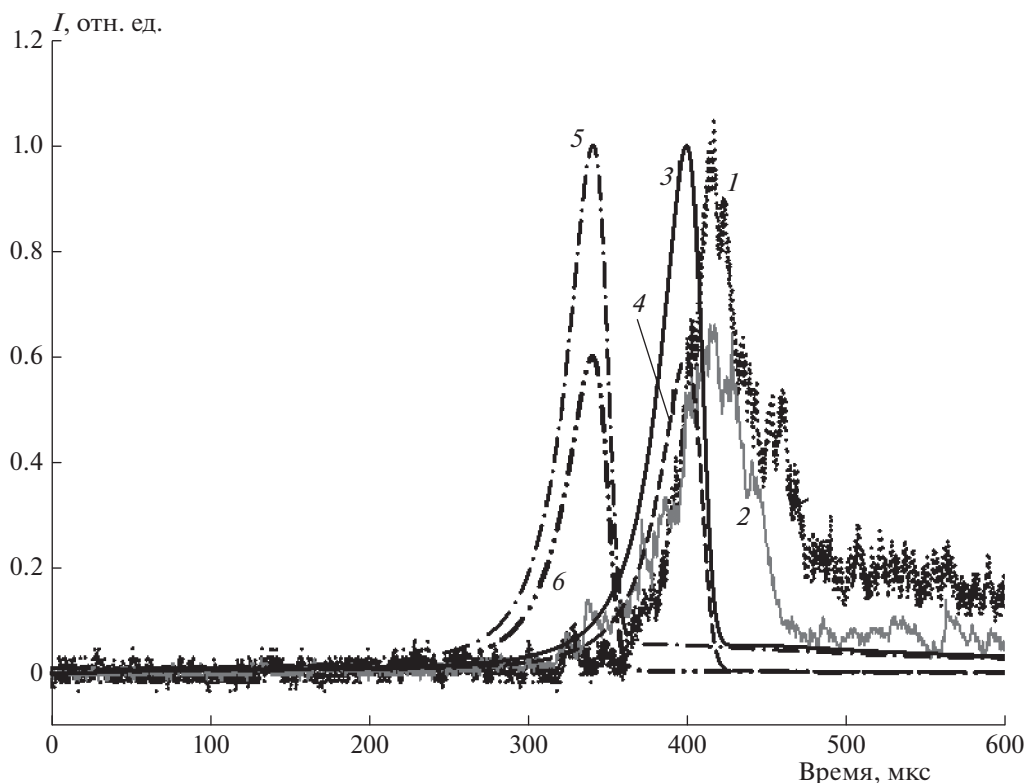


Рис. 4. Сравнение экспериментальных и рассчитанных по ДКМ из [12] временных профилей свечения электронно-возбужденных CO_2^* и OH^* : 1, 2 – экспериментальные профили для CO_2^* и OH^* , соответственно, по данным [41]. Линии 3, 5 и 4, 6 – рассчитанные профили для CO_2^* и OH^* с k_1 и $3k_1$ ($10k_2$) соответственно. Условия эксперимента: 0.5% $(\text{CH}_3)_2\text{CO} + 2\% \text{O}_2$ в аргоне ($\phi = 1$), $T_{50} = 1469 \text{ K}$ и $P_{50} = 1.23 \text{ атм}$.

Возникает вопрос, почему вычисляемая задержка воспламенения углеводородов проявляет слабую чувствительность к реакции $\text{CH}_3 + \text{O}_2$. Ответ может быть в следующем. С развитием ДКМ число составляющих их компонентов и, соответственно, реакций резко возрастает. Новые компоненты и реакции берут на себя часть потока химических превращений, которые определяются реакциями (R1)–(R3), тем самым снижая чувствительность к ним. Расчеты задержки воспламенения для стехиометрической смеси этана с воздухом показали для ряда ДКМ [4, 6, 9], что прямое исключение реакций (R1)–(R3) практически не изменяет значения τ при $T > 1300 \text{ K}$. Однако при использовании редуцированных кинетических механизмов влияние этих реакций существенно [1]. Поэтому, проводя редуцирование ДКМ, необходимое при его адаптации к различным физико-химическим расчетам, требуется соблюдать процедуры, ограничивающие исключение таких важных химических взаимодействий, как реакции (R1)–(R3).

ВЫВОДЫ

В рамках численного моделирования показано, что при $T > 1300 \text{ K}$ взаимодействие CH_3 с O_2

существенно для самовоспламенения метана и ацетона и не имеет значительного влияния в случае остальных углеводородов. Установлено, что с повышением температуры чувствительность к каналу взаимодействия CH_3 с O_2 ослабевает. Обнаружено, что увеличение количества компонентов и реакций в ДКМ приводит к снижению вклада реакции CH_3 с O_2 . Однако при редуцировании ДКМ в сторону глобального кинетического механизма исключение взаимодействия CH_3 с O_2 может приводить к существенным ошибкам при численном моделировании [1].

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований Российской академии наук на 2013–2020 гг. по теме ИХФ РАН № 49.23 (номер государственной регистрации ЦИТИС – АААА-А18-118031590088-8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Заманский В.М., Борисов А.А. // Итоги науки и техники. Сер. “Кинетика и катализ”. М.: ВИНТИ, 1989. С. 160.
2. Zhu R., Hsu C.-C., Lin M.C. // J. Chem. Phys. 2001. V. 115. P. 195.

3. Zellner R., Ewig F. // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. P. 2971.
4. Fernandez-Galisteo D., Sanchez A.L., Linan A., Williams F.A. // Combust. Theory and Modelling. 2009. V. 13. № 4. P. 74;
<http://web.eng.ucsd.edu/mae/groups/combustion/mechanism.html>
5. Westbrook C.K., Pitz W.J., Herbinet O., Curran H.J., Silke E.J. // Combust. and Flame. 2009. V. 156. P. 181.
6. Wang H., Warner S.J., Oehlschlaeger M.A. et al. // Ibid. 2010. V. 157. P. 1976;
http://ignis.usc.edu/USC_Mech_II.htm
7. Ranzi E., Frassoldati A., Grana R. et al. // Progr. Energy and Combust. Sci. 2012. V. 38. № 4. P. 468501;
<https://doi.org/10.1016/j.pecs.2012.03.004>
8. Metcalfe W.K., Burke S.M., Ahmed S.S., Curran H.J. // Intern. J. Chem. Kinet. 2013. V. 45. P. 638;
http://www.nuigalway.ie/c3/Mechanism_release/front-matter.html
9. Battin-Leclerc F., Warth V., Bounaceur R. et al. // Proc. 35th Sympos. (Intern.) on Combust. Pittsburgh, PA: The Combust. Inst., 2014. P. 349;
https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00772058/file/Supplemental_data_2.txt
10. Smirnov V.N., Tereza A.M., Vlasov P.A., Zhiltsova I.V. // Comb. Sci. and Tech. 2017. V. 189. № 5. P. 854;
http://old.chph.ras.ru/lab_0114.html
11. Tao Y., Smith G.P., Wang H. // Combust. and Flame. 2018. V. 195. P. 18;
<https://web.stanford.edu/group/haiwanglab/FFCM1/pages/FFCM1.html>
12. Tereza A.M., Medvedev S.P., Smirnov V.N. // Acta Astronaut. 2019;
<https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2019.03.001>
13. Olson D.B., Gardiner W.C., Jr. // Combust. and Flame. 1978. V. 32. P. 151.
14. Bhaskaran K.A., Frank P., Just Th. // Proc. Intern. Sympos. Shock Waves. V. 12. Jerusalem: Magnes Press, 1980. P. 503.
15. Борисов А.А., Драгалова Е.В., Заманский В.М., Лисянский В.В., Скачков Г.И. // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. № 2. С. 305.
16. Saito K., Ito R., Kakumoto T., Imamura A. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. P. 1422.
17. Grela M.A., Amorebieta V.T., Colussi A.J. // Ibid. 1992. V. 96. P. 7013.
18. Yu C.L., Wang C., Frenklach M. // Ibid. 1995. V. 99. P. 14377.
19. Srinivasan N.K., Su M.C., Michael J.V. // J. Phys. Chem. A. 2007. V. 111. P. 11589.
20. Козарко С.М., Борисов А.А. // Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. 1960. № 8. С. 1348.
21. Борисов А.А., Козарко С.М., Скачков Г.И. // Науч.-техн. проблемы горения и взрыва. 1965. № 1. С. 15.
22. Борисов А.А., Козарко С.М., Любимов А.В. // ЖПМТФ. 1960. № 3. С. 175.
23. Борисов А.А., Заслонко И.С., Козарко С.М. // Там же. 1964. № 6. С. 104.
24. Борисов А.А., Скачков Г.И., Трошин К.Я. // Хим. физика. 1999. Т. 18. № 9. С. 45.
25. Тейтельбойм М.А., Романович Л.Б., Веденев В.И. // Кинетика и катализ. 1978. Т. 19. С. 1399.
26. Davidson D.F., Hanson R.K. // Shock Waves. 2009. V. 19. P. 271;
<https://doi.org/10.1007/s00193-009-0203-0>
27. Диваков О.Г., Еремин А.В., Зиборов В.С., Фортвов В.Е. // Докл. АН. 2000. Т. 373. № 4. С. 487.
28. Скробков О.В., Каркач С.П. // Кинетика и катализ. 2007. Т. 48. № 3. С. 388.
29. Гельфанд Б.Е., Попов О.Е., Медведев С.П. и др. // Докл. АН. 1993. Т. 33. № 4. С. 457.
30. Тропин Д.А., Федоров А.В., Пенязьков О.Г., Лецевич В.В. // Физика горения и взрыва. 2014. Т. 50. № 6. С. 11.
31. Агафонов Г.Л., Тереза А.М. // Хим. физика. 2015. Т. 34. № 2. С. 49.
32. Medvedev S.P., Agafonov G.L., Khomik S.V. // Acta Astronautica. 2016. V. 126. P. 150153.
33. Medvedev S.P., Agafonov G.L., Khomik S.V., Gelfand B.E. // Combust. and Flame. 2010. V. 157. P. 1436.
34. Kee R.J., Rupley F.M., Meeks E., Miller J.A. СHEMКИN III: Tech. Rep. № SAND96-8216. Livermore CA: Sandia National Laboratories, 1996.
35. Burcat A. Report № TAE-867. Tel-Aviv: Technion-Israel Institute of Technology. 2001;
<http://garfield.chem.elte.hu/Burcat/burcat.html>
36. Slutsky V.G., Kazakov O.D., Severin E.S. et al. // Combust. and Flame. 1993. V. 94. P. 108.
37. Басевич В.Я., Беляев А.А., Фролов С.М. // Хим. физика. 1998. Т. 7. № 9. С. 112.
38. Agafonov G.L., Mikhailov D.I., Smirnov V.N., Tereza A.M., Vlasov P.A., Zhiltsova I.V. // Combust. Sci. Tech. 2016. V. 188. № 11. P. 1815.
39. Aul C.J., Metcalfe W.K., Burke S.M. et al. // Combust. and Flame. 2013. V. 160. P. 1153.
40. Tereza A.M., Nazarova N.V., Smirnov V.N. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2019. V. 1147. P. 012043;
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1147/1/012043>
41. Smirnov V.N., Tereza A.M., Vlasov P.A. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2018. V. 946. P. 012071.
42. Власов П.А., Демиденко Т.С., Смирнов В.Н., Тереза А.М., Аткин Э.В. // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 11. С. 54.