



НЕРАВНОВЕСНОЕ УФ-ИЗЛУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛ СО ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ОКИСЛЕНИИ БУТАНОЛА, ДМЭ И МЕТАНА



Быстров Н.С.¹, Емельянов А.В.¹, Еремин А.В.¹, Луховицкий Б.И.^{1,2}, Шарипов А.С.^{1,2}, Яценко П.И.^{1,3}

¹Объединённый Институт Высоких Температур Российской Академии Наук, Москва, Россия

²Центральный институт авиационного моторостроения имени П.И. Баранова, Москва, Россия

³Московский Государственный Технический Университет им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

aemelia@ihed.ras.ru

Исследование экзотермических реакций при горении органических топлив имеет первостепенную роль в химической кинетике. Различные кинетические схемы, разработанные для моделирования окисления углеводородов в высокотемпературном диапазоне, не учитывают возможные возбужденные состояния молекул, которые могут влиять на процессы горения в определенные промежутки времени. Молекула СО, включая ее возбужденные состояния, представляет особый интерес, поскольку при высоких температурах она потенциально может активировать новые пути реакции или влиять на существующие отношения ветвления, что приводит к перераспределению состава продуктов.

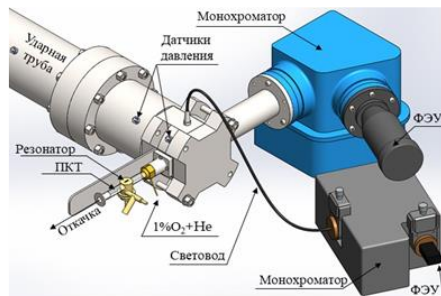


Рис. 1. Экспериментальная установка.

Целью данной работы является экспериментальное исследование возникновения электронно-возбужденного состояния монооксида углерода ($a^3\Pi_r$), которое образуется при взаимодействии бутанола ($n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$), диметилэфира (CH_3OCH_3 , ДМЭ) и метана (CH_4) с атомарным кислородом за отраженными ударными волнами. Экспериментальные результаты были получены в высоковакуумной кинетической ударной трубе (Рис. 1). В качестве источника атомов кислорода использовалась закись азота, которая уже при температуре

1800-2000 К быстро диссоциирует на атом кислорода и молекулу азота. Эксперименты проводились в смесях 10 ppm CH_3OCH_3 , $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$, или CH_4 с 10 ppm N_2O в аргоне при температурах 1900–3200 К и давлениях $2,4 \pm 0,4$ бар. В

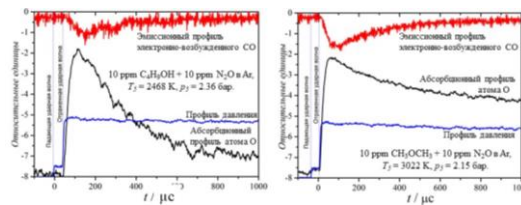


Рис. 2. Характерные осциллограммы.

экспериментах использовалась методики измерения АРАС (атомно-резонансная абсорбционная спектроскопия) на линии атома кислорода - 130,5 нм и эмиссионной спектроскопии СО в полосе Кэмерона на 216,0 нм. Характерные осциллограммы представлены на рис. 2. Чтобы перевести экспериментальные профили в соответствующие

концентрационные, были проведены калибровочные процедуры (подробнее о них см. [1, 2].) По полученным временным профилям атомарного кислорода были прове-

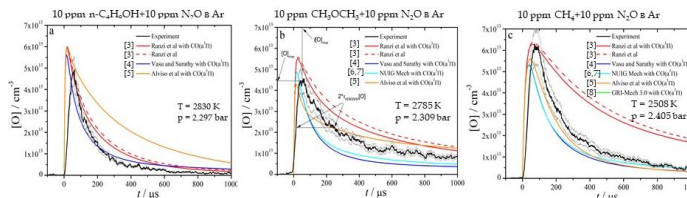


Рис. 3. Экспериментальные и смоделированные концентрационные профили О в различных смесях.

дены численные расчеты кинетики окисления исследуемых топлив. В качестве моделей были выбраны наиболее полные и современные кинетические механизмы горения исследуемых веществ доступные на данный момент

[3-8]. Для того, чтобы подтвердить корректность проведенных экспериментов и калибровочной процедуры, было проведено сравнение тестовой схемы диссоциации N_2O

Табл. 1. Термодинамика некоторых экзотермических реакций с участием CO в основном электронном состоянии.

Реакции	ΔH_{298} , kJ/mole
$CO+M=C+O+M$	-1076.3
$C+O=CO+CO$	-854.1
$CH_2(a^1A)+O=CO+H_2$	-784.5
$CH_2+O=CO+H_2$	-746.7
$NCO+N=N+CO$	-742.6
$CH+O=CO+H_2O$	-739.3
$CH+O=CO+H$	-736.0
$HCCO+CH=C+H+CO$	-655.5
$C+OH=CO+H$	-646.5
$O+C_2H=CO+HCO$	-633.3
$C_2H+NO=HCN+CO$	-631.9
$HCCO+N=HCN+CO$	-625.5
$C+O_2=CO+O$	-578.0
$CO+CO=C+CO_2$	-544.2
$O+PC_2H=C_2H+CO$	-492.7
$C_2H+NO=N+CO$	-444.9
$O+C_2H_5=C_2H_5+CO$	-430.2
$NCO+O=NO+CO$	-428.8
$NCO+HCO=HNCO+CO$	-417.7

Табл. 2. Кинетический механизм образования и расходования электронно-возбужденного CO.

Процесс	k , $cm^3mole^{-1}s^{-1}$	Метод
Химические реакции		
$CO(a^3\Pi)+M=C+O+M$	$2.7 \times 10^{23} T^{-2.2} \exp(-61550 K/T)$	[9]
$CO(a^3\Pi)+O=C+O_2$	4.0×10^{13}	[9]
$CO(a^3\Pi)+CO=C+CO_2$	$4.1 \times 10^{14} \exp(-23822 K/T)$	[10]
$CO(a^3\Pi)+O_2=CO_2+O$	1.0×10^{14}	[11]
$C+NO=CO(a^3\Pi)+N$	$2.8 \times 10^{13} \exp(-16593 K/T)$	[12]
$C+OH=CO(a^3\Pi)+H$	$4.80 \times 10^{14} T^{-0.34}$	[13]
$CH+O=CO(a^3\Pi)+H$	$6.14 \times 10^{13} \exp(-3668 K/T)$	[14]
$CH_2+O=CO(a^3\Pi)+H_2$	$1.23 \times 10^{14} \exp(-1141 K/T)$	[15]
$CH_2(a^1A)+O=CO(a^3\Pi)+H_2$	$1.23 \times 10^{14} \exp(-945 K/T)$	[15]
$C_2H+O=CO(a^3\Pi)+CH$	$1.45 \times 10^{13} \exp(-41355 K/T)$	[16]
Столкновительное тушение		
$CO(a^3\Pi)+Ar=CO+Ar$	$3.5 \times 10^8 T^{0.5}$	[11]
$CO(a^3\Pi)+O=CO+O$	1.1×10^{14}	[11]
$CO(a^3\Pi)+N_2O=CO+N_2O$	1.6×10^{14}	[11]
$CO(a^3\Pi)+CH_4=CO+CH_4$	2.1×10^{14}	[11]
$CO(a^3\Pi)+C_2H_2=CO+C_2H_2$	4.5×10^{14}	[11]
$CO(a^3\Pi)+CO=CO+CO$	6.6×10^{13}	[11]
$CO(a^3\Pi)+NO=CO+NO$	1.2×10^{14}	[11]
$CO(a^3\Pi)+N_2=CO+N_2$	5.4×10^{12}	[11]
$CO(a^3\Pi)+H_2=CO+H_2$	1.1×10^{14}	[11]
Радиационное тушение		
$CO(a^3\Pi)=CO$	$200 s^{-1}$	[17]

[2]. В тех моделях, где отсутствовал собственный блок реакций с NO_x , он был внедрен из механизма Ranzi et al. [3], который предварительно был редуцирован. На рис. 3 показано сравнение экспериментальных профилей атомарного кислорода с расчетами. Для моделирования поведения триплетного CO был разработан

собственный механизм его формирования и расходования, отсутствующий во всех кинетических схемах. Для этого по кинетическим моделям, базе данных NIST и литературным источникам был выполнен поиск всех возможных каналов формирования и расходования

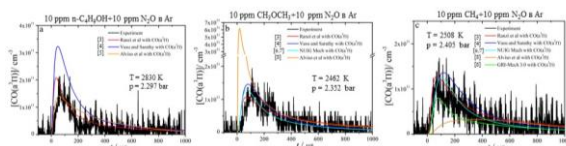


Рис. 4. Экспериментальные и смоделированные концентрационные профили $CO(a^3\Pi)$ в различных смесях.

СО в основном электронном состоянии. На основе термодинамического анализа выделен список реакций, в которых теоретически возможно образование триплетного CO (Табл. 1). Исходя из этих данных был разработан механизм (см. Табл. 2.), в котором так же были учтены процессы радиационного и столкновительного тушения. Константы скорости отдельных элементарных реакций взяты из литературных данных, либо оценены с помощью модели вибронных термов [18]. Внедрив разработанный механизм в существующие модели, профили концентрации CO были рассчитаны и сравнены с экспериментальными. Характерные профили CO представлены на рис. 4. Чтобы проанализировать поведение профилей концентрации, все данные были сопоставлены

по трем введенным параметрам характеризующим максимальную концентрацию в пике, время пика и ширину концентрации на его полувысоте, отражающую скорость убыли концентрации (см. средний рис. 3.). На рис. 5 приведено сравнение данных параметров экспериментальных профилей кислорода с кинетическими моделями для смесей бутанола, ДМЭ и метана. В целом все модели достаточно хорошо описывают поведение атомарного кислорода. Некоторые разногласия присутствуют в метане и диметилэфире в поздние времена при высоких температурах. Концентрация пика при высоких температурах несколько занижена в метане и бутаноле. Экспериментальное время пика ограничено временным разрешением установки (около 25 мкс), поэтому при высоких температурах сравнение некорректно. Видно, что в поздние времена наблюдается определенное влияние возбужденного

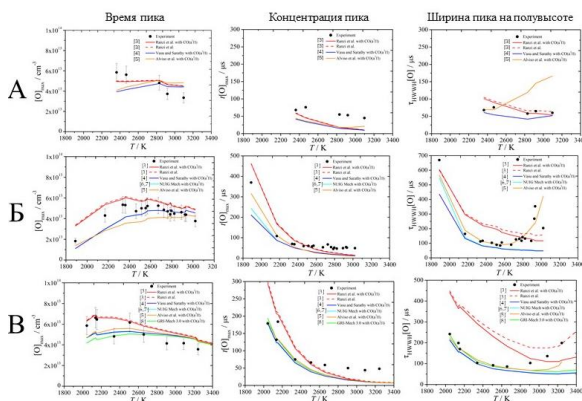


Рис. 5. Сравнение параметров экспериментальных профилей O с кинетическими моделями в смесях: А-бутанола, Б-ДМЭ, В-метана.

кислорода. Экспериментальное время пика ограничено временным разрешением установки (около 25 мкс), поэтому при высоких температурах сравнение некорректно. Видно, что в поздние времена наблюдается определенное влияние возбужденного

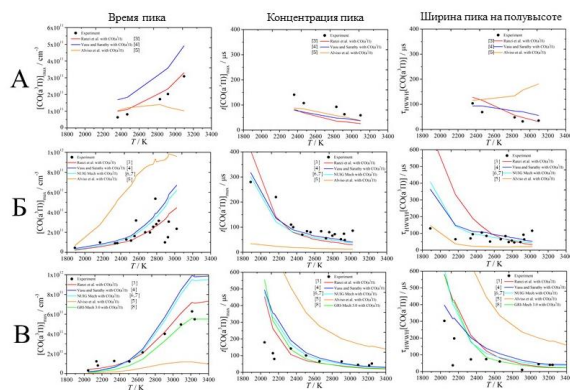


Рис. 6. Сравнение параметров экспериментальных профилей СО с кинетическими моделями в смесях: А-бутанола, Б-ДМЭ, В- метана.

элементарные реакции являются наиболее важными и могут быть уточнены в дальнейшем. Анализ был проведен по модели Ranzi et al. [3] для всех смесей по всем параметрам при наибольшей и наименьшей экспериментальной температуре. В результате проведенного анализа установлено, что наиболее влиятельными реакциями для профилей концентрации

Табл. 3. Важные реакции.

Реакция	Реакция
1.	$C_2H_2+O=H+HC\dot{C}O$
2.	$C_2H_2+O=CH_2+CO$
3.	$CH_2+O=CO(T)+H_2$
4.	$CH_2+H=CH+H_2$
5.	$CH_3+OH=CH_2+O$
6.	$CH_3+M=CH_2+H+M$
7.	$CH_3+O=M=CH_2O+M$
8.	$CH_2+O=CH+CO$
9.	$CH_2(S)+O=CO(T)+H_2$
10.	$CH_2(S)+H_2=CH_2+H$
11.	$CH_3+OH=CH_2(S)+H_2O$
12.	$nC_4H_9OH=H_2O+nC_4H_7$
13.	$nC_4H_9OH=C_2H_4OH+nC_2H_5$

как атома О (реакции 1-8, табл. 3), так и триплета СО (реакции 9-11, табл. 3) оказываются реакции химии ацетилена и его первичных продуктов горения, а также реакции радикала CH_3 . Кроме того важную роль в образовании СО играют реакции с возбужденным радикалом CH_2 . Вместе с тем, реакция первичной диссоциации исходного топлива существенна только при горении бутанола (реакции 12-13, табл. 3).

Выводы: 1. Методами абсорбционной и эмиссионной спектроскопии, было исследовано окисление смесей CH_3OCH_3 , C_4H_9OH и CH_4 в диапазоне температур 1900-3200 К 2. Впервые при окислении исследуемых

топлив экспериментально зафиксировано неравновесное излучение триплета СО. 3. Для описания профилей неравновесного излучения СО был разработан собственный механизм формирования и расходования триплета СО ($a^3\Pi_r$), который внедрен и проверен в современных кинетических моделях по горению углеводородов. 4. Отмечено определенное влияние триплета СО на кинетику горения исследуемых веществ. 5. Установлены наиболее важные химические реакции, определяющие механизмы высокотемпературного окисления исследуемых топлив. 6. Развита и представлена новая эмиссионная диагностика для изучения процессов горения топлив с использованием монооксида углерода.

Исследование поддержано грантом РФФИ-DFG в рамках научного проекта № 20-58-12003.

Литература

1. Быстров Н.С., Емельянов А.В., Еремин А.В., Яценко П.И. Физико-химическая кинетика в газовой динамике (электронный журнал), 2019, 20, 1, 1-15
2. N. Bystrov, A. Emelianov, A. Eremin, B. Loukhovitski, A. Sharipov, P. Yatsenko Combustion and Flame, 218, (2020), 121–133.
3. Detailed and lumped mechanism of pyrolysis, partial oxidation and combustion of hydrocarbon and oxygenated fuels, with NOx, http://creckmodeling.chem.polimi.it/images/site/kinetic_mechanisms/version1412/POLIMI_TOT_NOX_1412.CKI.
4. S.S. Vasu, S.M. Sarathy, Energy Fuels 27 (2013) 7072–7080.
5. D. Alviso, S. Duarte, N. Alvarenga, J. C. Rolón, N. Darabiha Energy Fuels 32(10) (2018) 10984–10998.
6. U. Burke, K.P. Somers, P. O'Toole and etc. Combust. Flame 162(2) (2015) 315–330.
7. Detailed Chemical Kinetic Mechanism of CH4/DME http://c3.nuigalway.ie/media/researchcentres/combustionchemistrycentre/files/mechanismdownload/ethers/56.54_c3_chem.dat.txt.
8. G.P. Smith, D.M. Golden, M. Frenklach and etc. http://www.me.berkeley.edu/gri_mech.
9. G.G. Chernyi, S.A. Losev, Development of heat-shielding systems for interplanetary flights, ISTC project 036-96 Institute of Mechanics, MSU, 1999.
10. P.R.P. Barreto, H. de O. Euclides, A.F. Albernaz and etc. Eur. Phys. J. D 71 (2017) 259.
11. K.J. Schofield, Phys. Chem. Ref. Data 8 (1979) 723.
12. A.J. Dean, R.K. Hanson, C.T. Bowman, J. Phys. Chem. 95 (1991) 3180–3189.
13. A. Zanchet, B. Bussery-Honvault, M. Jorfi, P. Honvault, Phys. Chem. Chem. Phys. 11 (2009) 6182–6191.
14. J.N. Murrell, J.A. Rodriguez, Predicted rate constants for the exothermic reactions of ground state oJ. Mol. Struct. 139 (1986) 267.
15. D.L. Baulch, C.T. Bowman, C.J. Cobos and etc. J. Phys. Chem. Ref. Data 34 (2005) 757–1397.
16. K. Devriendt, K. and J. Peeters, J. Phys. Chem. A 101 (1997) 2546–2551.
17. C. Ottinger, J. Simonis, D.W. Setser, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 82 (1978) 655–660.
18. Stark A., Sharipov A. Phys. Chem. Chem. Phys. 13 (2011) 16424–16436.

СО на кинетику расходования атомарного кислорода. На примере схемы Ranzi et al. [3] это отражают сплошная и пунктирная кривая. На рис. 6 приведено сравнение параметров экспериментальных профилей возбужденного СО с кинетическими моделями для смесей бутанола, ДМЭ и метана. Профили СО неплохо предсказываются разработанным механизмом. Исключение составляет лишь модель Alviso et al.[5], которая значительно отличается от остальных. Однако абсолютного согласия с экспериментами по всем смесям ни в одной модели достигнуто не было. Поэтому был проведен анализ чувствительности [2], который помог определить, какие