[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201304123

www.whxb.pku.edu.cn

正癸烷热解的小规模化学动力学机理模型

姚 通 钟北京*

(清华大学航天航空学院, 北京 100084)

摘要: 正癸烷是目前常用的吸热型燃料的替代组分, 但是其热解机理的研究迄今还很少, 且现有的少数几个机理由于规模庞大使用不便. 本文首先构建了一个包含 33 种组分和 75 个基元反应的正癸烷热解动力学机理模型(Mech33); 随后, 在该机理的基础上进一步通过灵敏度分析得到影响主要热裂解组分生成的速率控制步, 并采用局部平衡和稳态假设对 Mech33 机理简化得到了规模更小的、仅包含 22 种组分和 59 步反应动力学机理模型(Mech22). 在较宽的温度和压力范围内对流动反应器及激波管中正癸烷热解过程进行了数值模拟, 并与实验数据进行了对比, 结果表明, Mech33 和 Mech22 两个动力学机理模型都能够很好地描述正癸烷热裂解过程, 并准确预测主要热裂解产物的浓度分布, 为进一步实现化学反应与计算流体力学(CFD)耦合的工程计算提供了有价值的动力学机理模型.

关键词: 正癸烷; 热解; 化学动力学机理模型; 灵敏度分析; 简化模型

中图分类号: O643

Small-Scale Chemical Kinetic Mechanism Models for Pyrolysis of *n*-Decane

YAO Tong ZHONG Bei-Jing*

(School of Aerospace, Tsinghua University, Beijing 100084, P. R. China)

Abstract: *n*-Decane is a component of commonly used fuels, but so far studies into its pyrolysis mechanism are rare and the few existing mechanisms are inconvenient to use owing to their large scales. A small-scale chemical kinetic model (Mech33) for describing the process of *n*-decane pyrolysis containing 33 species and 75 elementary reactions was constructed. Based on partial equilibrium and quasi-steady state assumptions through sensitivity analysis, a smaller kinetic model (Mech22) containing 22 species and 59 reactions was developed from Mech33. Simulations of *n*-decane pyrolysis using these two models were compared with experimental data from flow reactor and shock tube over a wide range of temperatures and pressures. The results showed that Mech33 and Mech22 could reproduce the process of *n*-decane pyrolysis well and accurately predict the concentrations profile of main products, and finally provide valuable chemical kinetic models for engineering simulations when coupled with computational fluid dynamics (CFD).

Key Words: *n*-Decane; Pyrolysis; Chemical kinetic mechanism model; Sensitivity analysis; Reduced model

1 引言

超燃冲压发动机是高速导弹、高超声速飞行器

以及航天器实现高超声速飞行的关键, 其设计研制非常复杂, 其中一个关键问题是发动机壁面冷却和

Received: February 26, 2013; Revised: April 12, 2013; Published on Web: April 12, 2013.

*Corresponding author. Email: zhongbj@tsinghua.edu.cn; Tel: +86-10-62772928.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (51036004).

国家自然科学基金(51036004)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

热管理问题。¹ 目前提出了一种再生冷却方式, 即将吸热型碳氢燃料作为冷却剂来冷却发动机壁面, 利用燃料的热沉(物理热沉和化学热沉), 吸收发动机燃烧室放出的热量, 在不增加飞行器负担情况下实现了对发动机的有效冷却。²⁻⁴ 同时, 燃料吸热发生了裂解反应, 生成易于着火和燃烧的小分子进入燃烧室进行燃烧, 有助于改善燃烧过程, 提高能量的利用率。为了研究燃料裂解热沉和裂解吸热的效果, 需要对航空燃料裂解动力学进行深入的研究。

但是, 航空燃料是由包括链烷烃、环烷烃、芳烃在内的上百种化合物组成的复杂混合物, 对其直接进行详细机理的研究目前还存在许多困难。由于正癸烷是航空煤油重要组分, 常用作单组分替代燃料⁵或多组分替代燃料的一种组分^{6,7}来研究煤油特性, 因此对于正癸烷热解动力学的研究具有重要的意义。然而, 目前对于正癸烷热解机理的研究还非常少, Yu 和 Eser⁸研究了温度 673–723 K、压力 1.26–7.24 MPa 临界和超临界状态下包括正癸烷在内的 C₁₀–C₁₄ 链烷烃的热解动力学, 得到了链烷烃与碳原子个数相关联的热裂解一阶反应动力学常数, 但无法描述热解详细动力学过程; 焦毅等⁹通过自制常压裂解装置, 研究了正癸烷在温度范围为 973–1123 K、停留时间为 0.5–2 s 的裂解产物随停留时间的变化, 并通过机理生成程序得到了 281 种组分和 1072 个反应的正癸烷裂解机理, 但是这个机理不仅不能准确地预报其自身的实验结果, 而且还存在较大的偏差。此外, 由于该机理规模过于庞大, 不适用于多维湍流数值模拟; Zeppieri 等¹⁰在正庚烷机理基础上发展了一个正癸烷裂解和氧化反应机理(69 种组分和 494 个反应)机理, 并通过简化得到了 52 种组分和 407 个反应骨架机理。但是, 与实验结果的对比表明, 该机理模型的预报结果与实验结果吻合程度较差。¹¹ Lawrence 实验室的 Westbrook 等¹²发展出了适用于 C₈–C₁₆ 的直链烷烃氧化和裂解的动力学模型, 该模型包含了 2116 种组分和 8130 个反应, 对正癸烷在流动反应器中的裂解过程进行了模拟, 计算结果与实验结果符合情况良好, 但是该机理规模过于庞大, 很难用于与多维计算流体力学(CFD)的耦合计算。因此, 能够实现准确预报正癸烷热解过程的化学反应机理的研究仍然需要进一步完善。本文的目的是在现有的正癸烷热解机理的基础上构建一个能够比较准确描述正癸烷热解过程, 并预测主要热解产物分布的、规模较小的正癸烷热解化

学反应机理模型, 在提高对正癸烷裂解过程及主要产物分布预测准确性的同时, 为实现与多维计算流体力学耦合计算的工程应用提供有价值的动力学模型。

2 正癸烷裂解动力学机理模型构建

许多研究^{10,13–16}表明高碳氢燃料热裂解主要包括以下几个动力学过程: 燃料分子裂解和脱氢反应、烷基的 β 断键反应、烯烃的脱氢和裂解反应、以及小分子及其自由基的反应。根据 Zeppieri 等¹⁰和 Malewicki 和 Brezinsky¹⁷的实验研究, 正癸烷裂解的主要产物包括 C₂H₄、CH₄、C₃H₆、C₄H₈、C₂H₆ 和 C₂H₂, 且不同条件下这些产物中碳含量的总和占到了正癸烷总碳量的 78.9%–96.1%。因此, 要准确预测正癸烷热裂解过程, 以及热裂解产物的分布和热沉, 除了构建大碳氢分子分解的化学反应动力学机理外, 同时还必须有准确描述小分子烷烃和烯烃分子的动力学机理。小分子碳氢的动力学机理有许多学者进行过详细的研究和讨论,^{18–20} 本文有关 C₀–C₃ 小分子及其自由基的反应直接通过反应动力学分析引自文献²¹裂解机理的核心部分, 因此下面主要讨论 C₄ 及以上分子的热裂解动力学机理。

2.1 燃料分子裂解和脱氢反应

正癸烷的消耗主要通过正癸烷单分子裂解反应和脱氢反应进行。正癸烷热解的起始反应步是 C–C 键或 C–H 键的断裂, 生成两个烷基或者癸烷基和氢原子的反应。但是, 由于 C–H 键能较高, 相比而言, C–C 键的断裂较 C–H 键的断裂更易于发生, 因此本文主要考虑正癸烷的 C–C 键断裂反应。根据 Peters 等^{21,22}和 Olchanski 和 Burcat²³的研究, 正癸烷单分子裂解反应产物包括 C₁–C₉ 的烷基。为了减少热裂解机理涉及的组分数和反应数, 根据对机理进行的反应流分析结果,^{21–23} 本文的动力学机理模型只考虑下面的两个主要裂解反应路径:

并通过修正反应动力学参数来弥补删除路径造成的误差。由于 C–C 键断裂是单分子生成双分子的反应, 会带来压力降低引起反应速率常数降低的 fall-off 效应, 目前, 尚无实验或理论计算研究过 C₃ 以上烷烃的 C–C 解离速率随温度和压力的变化。现有较权威的大分子碳氢燃料氧化及裂解机理中, 研究者对于 C₅ 以上烷烃 C–C 键裂解的 fall-off 效应

都不予考虑. 因此, 这里我们只考虑 C_4 以下烷烃裂解反应中的 fall-off 效应, 不考虑正癸烷直接裂解反应中压力 fall-off 效应. 许多研究者对上述正癸烷 $C-C$ 键断裂反应 R1 和 R2 给出了相同的动力学参数. Peters 等^{21,22} 在其正癸烷燃烧机理中给出的指前因子为 $3.16 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$, 活化能为 $399-343 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; Olchanski 和 Burcat²³ 在 Peters 机理参数的基础上乘以 1.5–2.5 的系数, 得到的指前因子为 $4.3 \times 10^{16} - 6.5 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$, 而活化能采用和 Peters 一样的数值; Ranzi 等²⁴ 在其发展的正癸烷热解及氧化反应模型中给出的指前因子为 $1 \times 10^{17} \text{ s}^{-1}$, 活化能为 $399 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; Zeppieri 等¹⁰ 在其发展的正癸烷裂解模型中给出的指前因子为 $2 \times 10^{17} \text{ s}^{-1}$, 活化能为 $348-352 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; Battin-Leclerc 模型²⁵ 给出的活化能为 $348-364 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; Lindstedt 和 Maurice²⁶ 在其燃烧反应模型中给出的指前因子为 $0.785 \times 10^{17} - 1.047 \times 10^{17} \text{ s}^{-1}$, 而活化能采用了较小的值, 为 $285 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 可见, 反应 R1 和 R2 的动力学参数存在较大的分散性. 为了使正癸烷热裂解产物计算值与实验结果吻合更好, 本文经过一系列的动力学参数的调整, 最后采用的这两个反应的指前因子为 $2.62 \times 10^{17} \text{ s}^{-1}$, 而活化能采用和 Zeppieri 机理中一样的数值.

正癸烷消耗的另外一种反应类型是有自由基参与的正癸烷脱氢反应. 自由基攻击正癸烷分子, 使其失去一个 H 原子从而产生正癸烷基. Westbrook 等¹² 的研究表明, 根据脱氢碳位的不同, 正癸烷脱氢反应可以生成五种正癸烷基的同分异构体. 为了减小机理规模, 可以采用具有代表性的同分异构体来代替. 但是, 也有研究表明, 完全不考虑烷基同分异构体之间的异构化反应, 容易造成动力学机理模型高估乙烯产率的计算结果,²⁷ 因此, 在 Olchanski 机理²³ 中考虑了三种同分异构体, 而在 Peters 机理^{21,22} 中考虑了两种同分异构体. 本文根据 Peters 等^{21,22} 的建议, 考虑 $2-C_{10}H_{21}$ 和 $3-C_{10}H_{21}$ 两种比较重要的同分异构体, 以及这两种同分异构体之间的氢迁移重排反应, 以保证对乙烯产率预测的准确性. 在热解过程中, 正癸烷分子脱氢主要是通过自由基 H 和 CH_3 的反应, 而与其他自由基的反应较少,²⁸ 因此在本文的模型中, 我们只考虑 H 和 CH_3 自由基与正癸烷分子的反应.

对于正癸烷脱氢反应速率常数, 根据 Tamura²⁹ 的研究结果, 脱氢反应的指前因子与脱氢碳位上的氢原子个数有关. 由于 $2-C_{10}H_{21}$ 和 $3-C_{10}H_{21}$ 脱氢碳位上的氢原子个数相等, 因此, 反应 R3 与 R4 以及 R5 与 R6 的指前因子和活化能相等. Olchanski 和 Burcat²³ 在正庚烷氧化机理²⁸ 基础上, 推断出了正癸烷脱氢反应指数前因子, 正癸烷与 CH_3 的反应生成 $2-C_{10}H_{21}$ 和 $3-C_{10}H_{21}$ 的指前因子为 $3.2 \times 10^{12} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, 与 H 反应的指前因子为 $1.91 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$; Peters 等^{21,22} 在他们的正癸烷氧化动力学机理模型中给出了正癸烷与自由基 CH_3 和 H 反应的指前因子分别为 1.0×10^{12} 和 $4.5 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. 由于热解模型中消耗正癸烷的自由基只考虑了 H 和 CH_3 , 而没有氧化模型中正癸烷与 OH 、 H_2O_2 等含氧自由基的反应, 因此本文适当调整了正癸烷与 CH_3 和与 H 反应的指前因子分别为 2.35×10^{13} 和 $1.05 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. 对于氢迁移重排反应的动力学参数仍采用 Peters 等^{21,22} 建议的参数.

2.2 烷基的 β 断键反应

烷烃的热解过程中生成的烷基自由基的裂解对中间组分的分布和系统反应性有重要影响. 癸烷基主要通过 β 断键法则断裂, 生成更小的烷基和烯烃. 这里我们只考虑如下几个主要的反应路径:

Peters 等^{21,22} 给出了反应 R10 和反应 R11 的指前因子和活化能分别为 $2.5 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ 和 $116.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; Olchanski 和 Burcat²³ 给出的指前因子和活化能分别为 $1.0 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ 和 $118.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 本文采用 R10 和 R11 的动力学参数分别是指前因子为 $1.5 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$, 活化能为 $118.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 而反应 R9 和 R12 采用了与 R10 和 R11 相同的参数.

同样, 辛烷基和庚烷基主要通过 β 断键反应生成烷基和烯烃:

上述辛烷基的断键反应R13–R16与Chakir等²⁸给出的庚烷基断键反应类似,因此我们采用与庚烷基裂解反应相同的动力学参数;而反应R17–R20的动力学参数直接采用Peters等^{21,22}给出的建议值。

2.3 烯烃的脱氢和裂解反应

烯烃的消耗主要通过脱氢反应生成相应的更小烷基,并进一步分解成小分子烷基和烯烃,为了减少组分数和反应数,本文采用Peters等^{21,22}的总包表达方式来模拟此类反应的动力学反应过程(R21–R24、R27–R30、R32–R34、R40–R42)。但是直接采用Peters模型中的参数进行计算,结果对C₃H₆和C₂H₂预测偏低。灵敏度分析结果表明,反应 $1\text{-C}_7\text{H}_{14} + \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_4\text{H}_6 + \text{CH}_3$ (R24)对于中间组分C₅H₁₀的浓度影响较大,由于反应R24并非基元反应形式,而是采用总包反应形式,Peters等的模型中此反应对于C₅H₁₀的预测偏高,表明该反应速率偏低,为了使模型对于小分子产物C₃H₆和C₂H₂的预测与实验结果达到最大程度的吻合,需要提高该反应的速率,根据文献³⁰中动力学参数调整的原则,提高反应R24指前因子,经过尝试,最终将该反应指前因子提高10倍,并增加反应 $1\text{-C}_5\text{H}_{10} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$ (R35),其动力学参数采用与反应R32相同的活化能,指前因子进行微调,以增加C₃H₁₀的转化,提高对于C₃H₆和C₂H₂预测的准确性。由于在Peters等^{21,22}的模型中缺少C₄H₈的反应路径,从而导致C₄H₈的预测出现偏差。考虑到C₄H₈的消耗主要通过脱氢反应进行,因此,我们增加 $1\text{-C}_4\text{H}_8 + \text{H} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{C}_4\text{H}_6 + \text{H}$ (R42)反应,³¹其动力学参数参照了张云鹏等³²提出的正庚烷模型的参数。

我们采用上述方法得到的正癸烷热裂解主要反应构成了C₄及以上组分的动力学机理模型,加上我们基于文献^{21,22}得到的C₀–C₃小分子反应,就构建了本文包含33种组分和75个基元反应的正癸烷热裂解反应动力学机理模型(Mech33),具体的反应及其动力学参数如表1所示。所有物种的热力学数据来自文献。^{21,22}

3 正癸烷裂解动力学机理模型的验证

上述构建的正癸烷热裂解反应动力学机理模

型(Mech33)包括两个子模型:(1) C₀–C₃模型,包含C₀–C₃小分子及其自由基的反应,是热裂解机理的核心部分,对于小分子产物的产率分布具有较大影响;(2) C₄及以上模型,描述了C₄以上的分子热裂解反应的动力学机理模型,包括起始步燃料分子C–C键的断裂反应、燃料分子脱氢反应、烷基的氢迁移重排反应、烷基的β-键断裂分解反应、烯烃的脱氢反应以及烯烃的分解反应。目前对于正癸烷热解的实验研究较少,我们利用现有的实验数据,采用流动反应器和激波管中的裂解过程来对动力学机理模型进行验证。

3.1 流动反应器

我们通过比较Mech33的计算结果与Zeppieri等¹⁰的实验数据来验证上述热裂解反应机理的合理性。数值计算采用CHEMKIN中的管流模型,³³计算条件如下:热裂解温度 $T=1060\text{ K}$,压力 $p=0.1\text{ MPa}$,正癸烷在稀释气体N₂中的摩尔分数为 1.456×10^{-3} 。计算得到了上述条件下正癸烷及其主要热裂解产物的摩尔分数随反应停留时间的分布。Zeppieri认为,由于实验设备和测量仪器的误差,初始的时间测点与实际情况有偏差,因而组分浓度测量是不准确的,因此,Zeppieri建议实验数据点整体向后移动(即相应的时间点右移)33 ms,这样保证了Zeppieri的实验结果和他们自己的计算值相吻合。¹⁰

图1给出了实验测量¹⁰和动力学机理模型预测的正癸烷($n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$)及其主要的热裂解产物(CH₄、C₂H₂、C₂H₄、C₂H₆、C₃H₆和C₄H₈)的摩尔分数随反应时间的变化。图1同时给出了使用本文的热裂解机理、Lawrence机理¹²和Zeppieri机理¹⁰的计算结果。从图1(a)中可以看出,Zeppieri机理对于正癸烷转化速率的预测偏低,在0.3 s的停留时间内,预测的正癸烷摩尔分数始终高于实验结果,Lawrence机理¹²和本文构建的Mech33机理则能够很好地预测整个热解过程中正癸烷的转化;此外Zeppieri机理¹⁰对于C₂H₄的预测偏低,而Lawrence机理¹²则明显高估了C₂H₄的产量。图1(b)中,Zeppieri机理¹⁰对于C₃H₆的生成量的预测高出两倍,说明Zeppieri机理¹⁰中C₃水平上的子机理需要进一步的优化和修正,Lawrence机理¹²和Mech33机理对于C₃H₆的计算结果与实验值符合较好。图1(c)中,Zeppieri机理对于CH₄最终生成量的预测偏高。图1(d)和(e)中,Lawrence机理对C₂H₆的预测偏低,而对于C₂H₂的计算结果则偏差更大。图1(f)中,Lawrence机理和Zeppieri机理对于

表1 正癸烷热裂解反应动力学机理模型参数(Mech33)

Table 1 Rate parameters of chemical kinetic mechanism for pyrolysis of *n*-decane (Mech 33)

No.	Reaction	<i>A</i>	<i>n</i>	<i>E</i> /(kJ·mol ⁻¹)	Ref.
1	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{22} \rightarrow p\text{-C}_4\text{H}_9 + 1\text{-C}_6\text{H}_{13}$	2.62×10^{17}	0	348.26	this work
2	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{22} \rightarrow n\text{-C}_3\text{H}_7 + 1\text{-C}_7\text{H}_{15}$	2.62×10^{17}	0	349.18	this work
3	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{22} + \text{CH}_3 \rightarrow 3\text{-C}_{10}\text{H}_{21} + \text{CH}_4$	2.35×10^{13}	0	35.97	this work
4	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{22} + \text{CH}_3 \rightarrow 2\text{-C}_{10}\text{H}_{21} + \text{CH}_4$	2.35×10^{13}	0	35.97	this work
5	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{22} + \text{H} \rightarrow 3\text{-C}_{10}\text{H}_{21} + \text{H}_2$	1.05×10^9	2.0	20.91	this work
6	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{22} + \text{H} \rightarrow 2\text{-C}_{10}\text{H}_{21} + \text{H}_2$	1.05×10^9	2.0	20.91	this work
7	$2\text{-C}_{10}\text{H}_{21} \rightarrow 3\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$	2.00×10^9	0	75.85	21, 22
8	$3\text{-C}_{10}\text{H}_{21} \rightarrow 2\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$	2.00×10^9	0	75.85	21, 22
9	$3\text{-C}_{10}\text{H}_{21} \rightarrow 1\text{-C}_8\text{H}_{17} + \text{C}_2\text{H}_4$	1.50×10^{13}	0	118.38	21, 22
10	$2\text{-C}_{10}\text{H}_{21} \rightarrow 1\text{-C}_7\text{H}_{15} + \text{C}_3\text{H}_6$	1.50×10^{13}	0	118.38	21, 22
11	$3\text{-C}_{10}\text{H}_{21} \rightarrow 1\text{-C}_6\text{H}_{13} + 1\text{-C}_4\text{H}_8$	1.50×10^{13}	0	118.38	21, 22
12	$2\text{-C}_{10}\text{H}_{21} \rightarrow 1\text{-C}_5\text{H}_{11} + 1\text{-C}_5\text{H}_{10}$	1.50×10^{13}	0	118.38	21, 22
13	$1\text{-C}_8\text{H}_{17} \rightleftharpoons 1\text{-C}_7\text{H}_{14} + \text{CH}_3$	7.94×10^{13}	0	138.07	28
14	$1\text{-C}_8\text{H}_{17} \rightleftharpoons 1\text{-C}_6\text{H}_{13} + \text{C}_2\text{H}_4$	2.51×10^{13}	0	120.50	28
15	$1\text{-C}_8\text{H}_{17} \rightleftharpoons 1\text{-C}_5\text{H}_{11} + \text{C}_3\text{H}_6$	1.58×10^{13}	0	118.41	28
16	$1\text{-C}_8\text{H}_{17} \rightleftharpoons p\text{-C}_4\text{H}_9 + 1\text{-C}_4\text{H}_8$	5.01×10^{12}	0	121.75	28
17	$1\text{-C}_7\text{H}_{15} \rightarrow 1\text{-C}_6\text{H}_{12} + \text{CH}_3$	2.00×10^{13}	0	129.67	21, 22
18	$1\text{-C}_7\text{H}_{15} \rightarrow 1\text{-C}_5\text{H}_{10} + \text{C}_2\text{H}_5$	4.00×10^{13}	0	120.48	21, 22
19	$1\text{-C}_7\text{H}_{15} \rightarrow p\text{-C}_4\text{H}_9 + \text{C}_3\text{H}_6$	2.00×10^{13}	0	120.48	21, 22
20	$1\text{-C}_7\text{H}_{15} \rightarrow 1\text{-C}_4\text{H}_8 + n\text{-C}_3\text{H}_7$	2.00×10^{13}	0	120.48	21, 22
21	$1\text{-C}_7\text{H}_{14} \rightarrow p\text{-C}_4\text{H}_9 + \text{C}_3\text{H}_5$	3.16×10^{16}	0	338.83	21, 22
22	$1\text{-C}_7\text{H}_{14} + \text{H} \rightarrow 3\text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3$	7.20×10^{12}	2.0	12.13	21, 22
23	$1\text{-C}_7\text{H}_{14} + \text{H} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_4$	7.20×10^{12}	1.3	5.44	21, 22
24	$1\text{-C}_7\text{H}_{14} + \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_4\text{H}_8 + \text{CH}_3$	1.40×10^1	3.5	18.13	this work
25	$1\text{-C}_6\text{H}_{13} \rightarrow p\text{-C}_4\text{H}_9 + \text{C}_2\text{H}_4$	2.50×10^{13}	0	120.48	21, 22
26	$1\text{-C}_6\text{H}_{13} \rightarrow n\text{-C}_3\text{H}_7 + \text{C}_3\text{H}_6$	2.50×10^{13}	0	120.48	21, 22
27	$1\text{-C}_6\text{H}_{12} \rightarrow n\text{-C}_3\text{H}_7 + \text{C}_3\text{H}_5$	3.16×10^{16}	0	338.83	21, 22
28	$1\text{-C}_6\text{H}_{12} + \text{H} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_7 + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	2.80×10^7	2.0	32.22	21, 22
29	$1\text{-C}_6\text{H}_{12} + \text{H} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_5 + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2$	8.00×10^6	2.0	20.91	21, 22
30	$1\text{-C}_6\text{H}_{12} + \text{H} \rightarrow 1\text{-C}_4\text{H}_8 + \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2$	8.00×10^6	2.0	20.91	21, 22
31	$1\text{-C}_5\text{H}_{11} \rightarrow n\text{-C}_3\text{H}_7 + \text{C}_2\text{H}_4$	2.50×10^{13}	0	120.48	21, 22
32	$1\text{-C}_5\text{H}_{10} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_3\text{H}_5$	3.16×10^{16}	0	338.83	21, 22
33	$1\text{-C}_5\text{H}_{10} + \text{H} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_5 + \text{H}_2$	2.80×10^{13}	0	16.81	21, 22
34	$1\text{-C}_5\text{H}_{10} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_9 + \text{CH}_4$	1.00×10^{11}	0	30.62	21, 22
35	$1\text{-C}_5\text{H}_{10} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$	5.16×10^{16}	0	338.83	this work
36	$\text{C}_5\text{H}_9 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_4$	2.50×10^{13}	0	125.68	21, 22
37	$\text{C}_5\text{H}_9 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{C}_3\text{H}_6$	2.50×10^{13}	0	125.68	21, 22
38	$p\text{-C}_4\text{H}_9 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_4$	2.50×10^{13}	0	120.68	21, 22
39	$p\text{-C}_4\text{H}_9 \rightleftharpoons 1\text{-C}_4\text{H}_8 + \text{H}$	1.26×10^{13}	0	161.71	21, 22
40	$1\text{-C}_4\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{C}_2\text{H}_5$	2.00×10^{21}	-1.0	405.47	21, 22
41	$1\text{-C}_4\text{H}_8 + \text{H} \rightleftharpoons \text{C}_4\text{H}_7 + \text{H}_2$	6.00×10^{21}	0	16.31	21, 22
42	$1\text{-C}_4\text{H}_8 + \text{H} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{C}_4\text{H}_6 + \text{H}$	2.15×10^8	2.0	10.41	31, 32
43	$\text{C}_4\text{H}_7 + \text{C}_2\text{H}_5 \rightleftharpoons \text{C}_4\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_6$	4.00×10^{12}	0	0.00	21, 22
44	$n\text{-C}_3\text{H}_7 \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$	1.60×10^{14}	0	129.89	21, 22
45	$n\text{-C}_3\text{H}_7 \rightleftharpoons \text{H} + \text{C}_3\text{H}_6$	1.25×10^{14}	0	155.00	21, 22
46	$i\text{-C}_3\text{H}_7 \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}$	6.30×10^{13}	0	154.60	21, 22
47	$i\text{-C}_3\text{H}_7 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3$	2.00×10^{10}	0	123.58	21, 22
48	$\text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{CH}_3$	3.15×10^{15}	0	359.24	21, 22
49	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{H} \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_5 + \text{H}_2$	5.00×10^{12}	0	6.30	21, 22

to be continued

continued Table 1

No.	Reaction	<i>A</i>	<i>n</i>	<i>E</i> /(kJ·mol ⁻¹)	Ref.
50	C ₃ H ₆ +CH ₃ ⇌C ₃ H ₅ +CH ₄	8.96×10 ¹²	0	35.62	21, 22
51	C ₃ H ₅ +H⇌C ₃ H ₄ +H ₂	3.33×10 ¹²	0	0.00	21, 22
52	C ₃ H ₄ +M→C ₃ H ₃ +H+M	2.00×10 ¹⁸	0	334.62	21, 22
53	C ₃ H ₄ +H⇌C ₃ H ₃ +H ₂	2.00×10 ⁷	2.0	20.91	21, 22
54	C ₃ H ₄ +CH ₃ ⇌C ₃ H ₃ +CH ₄	2.00×10 ¹¹	0	32.22	21, 22
55	C ₃ H ₄ +H⇌C ₃ H ₃	2.00×10 ¹²	0	11.31	21, 22
56	C ₃ H ₄ ⇌ <i>p</i> -C ₃ H ₄	1.20×10 ¹⁵	0	386.49	21, 22
57	<i>p</i> -C ₃ H ₄ +H⇌C ₂ H ₂ +CH ₃	1.30×10 ⁵	2.5	4.18	21, 22
58	<i>p</i> -C ₃ H ₄ +CH ₃ ⇌C ₃ H ₃ +CH ₄	1.50	3.5	23.42	21, 22
59	C ₂ H ₆ +H⇌C ₂ H ₅ +H ₂	1.40×10 ⁹	1.5	31.12	21, 22
60	C ₂ H ₆ +CH ₃ ⇌C ₂ H ₅ +CH ₄	1.50×10 ⁻⁷	6.0	25.42	21, 22
61	C ₂ H ₄ +C ₂ H ₃ ⇌C ₄ H ₆ +H	2.80×10 ²¹	-2.44	6.16	21, 22
62	C ₂ H ₅ +CH ₃ ⇌C ₂ H ₄ +CH ₄	1.14×10 ¹²	0	0.00	21, 22
63	C ₂ H ₄ +H+M→C ₂ H ₅ +M	<i>k</i> ₀	0	3.16	21, 22
		<i>k</i> _∞	1.28	5.40	21, 22
64	C ₂ H ₅ +M→C ₂ H ₄ +H+M	<i>k</i> ₀	0	140.09	21, 22
		<i>k</i> _∞	0	167.11	21, 22
65	C ₂ H ₄ +H⇌C ₂ H ₃ +H ₂	5.40×10 ¹⁴	0	62.44	21, 22
66	C ₂ H ₄ +M→C ₂ H ₃ +H+M	7.30×10 ¹⁷	0	404.27	21, 22
67	C ₂ H ₄ +M⇌C ₂ H ₂ +H ₂ +M	3.50×10 ¹⁶	0	299.20	21, 22
68	C ₂ H ₃ +H⇌C ₂ H ₂ +H ₂	1.20×10 ¹³	0	0.00	21, 22
69	C ₂ H ₃ +M⇌C ₂ H ₂ +H+M	<i>k</i> ₀	-7.5	190.53	21, 22
		<i>k</i> _∞	0	166.40	21, 22
70	CH ₄ +H⇌CH ₃ +H ₂	1.30×10 ⁴	3.0	33.62	21, 22
71	CH ₃ +H+M⇌CH ₄ +M	<i>k</i> ₀	-1.8	0.00	21, 22
		<i>k</i> _∞	0	0.00	21, 22
72	2CH ₃ →C ₂ H ₄ +H ₂	1.00×10 ¹⁴	0	134.09	21, 22
73	CH ₃ +CH ₃ +M⇌C ₂ H ₆ +M	<i>k</i> ₀	-9.67	26.04	32
		<i>k</i> _∞	-0.97	0.00	32
74	2CH ₃ ⇌C ₂ H ₅ +H	5.65×10 ¹¹	0	61.44	21, 22
75	2H+M⇌H ₂ +M	1.865×10 ¹⁸	-1.0	0.00	21, 22

(a) Rate constants are written as $AT^n \exp(-E/RT)$, the units of *A* are mol, cm³, s, KJ, K. (b) Third-body coefficients are [M]=0.4[N₂]+3.0[CH₄]+3.0[C₁₀H₂₂]; (c) For those rate constants *k* that depend on pressure, *k*₀ and *k*_∞ are given in the table. The Troe formula is: $k = \frac{k_0 k_\infty [M]}{k_\infty + k_0 [M]} F$, where *k*₀ is the rate constant for the low-pressure limit, *k*_∞ is the rate constant for the high pressure limit, [M] is the third-body coefficients, *F* is the blending function.

$$\lg F = \frac{\lg F_{\text{cent}}}{1.0 + \left[\frac{\lg \frac{k_0 [M]}{k_\infty} - 0.4 - 0.67 \times \lg F_{\text{cent}}}{0.75 - 1.27 \times \lg F_{\text{cent}} - 0.14 \times \left(\lg \frac{k_0 [M]}{k_\infty} - 0.4 - 0.67 \times \lg F_{\text{cent}} \right)} \right]}$$

Broadening functions (*F*_{cent}) are, R63: *F*_{cent}=0.24×exp(-*T*/40.0)+0.76×exp(-*T*/1025.0); R64: *F*_{cent}=0.25×exp(-*T*/97.0)+0.75×exp(-*T*/1379.0); R69: *F*_{cent}=0.35; R71: *F*_{cent}=0.577×exp(-*T*/2370.0); R73: *F*_{cent}=0.5325×exp(-*T*/151.0)+0.4675×exp(-*T*/1038.0)

C₄H₈生成量的预测都偏低,尤其是Lawrence机理对C₄H₈的预测则偏低两倍以上,由于Mech33机理增加了关于C₄H₈的重要反应C₄H₈+H⇌H₂+C₄H₆+H,³¹因而准确地预测了C₄H₈产量随停留时间的变化.从图1的对比中,可以看到本文构建的正癸烷热裂解机理无论是预测正癸烷的转化,还是预测其主要分解产物分布,都与实验结果非常吻合.

3.2 激波管

为了在较宽的温度范围内验证本文机理是否能够较好地描述正癸烷的裂解过程,我们采用CHEMKIN零维均质反应模型³³对正癸烷裂解过程进行了数值模拟.模拟条件如下:温度900–1800 K,反应时间1.27–1.90 ms,压力4.73–7.52 MPa,正癸烷在稀释其体N₂中的摩尔分数为1.0725×10⁻⁴.图2给出了上述计算结果与Malewicki和Brezinsky¹⁷激波管实验结果的对比,同时还给出了Lawrence机理¹²

图1 采用本文机理(Mech33和 Mech22), Zeppieri机理¹⁰, Lawrence机理¹²计算得到的流动反应器中正癸烷裂解产物分布与实验结果¹⁰的对比

Fig.1 Comparison of experimental¹⁰ and computed species profiles using the present model (Mech33 and Mech22), Zeppieri model¹⁰, and Lawrence model¹² during *n*-decane pyrolysis in a flow reactor
 $p=0.1$ MPa, $T=1060$ K, initial mole fraction of *n*-decane is 1.456×10^{-3} .

的计算结果. 从图2(a)中可以看出, 本文构建的机理和Lawrence机理¹²都能够较准确地描述各个温度下正癸烷的裂解转化量. 本文机理在1200–1600 K温度范围内对于C₂H₄和C₂H₂的预测虽然总体上与实验结果符合较好, 但与实验值仍有一些差别. 此外, 可以看出随着温度的升高, 乙烯产量先升后降, 而乙炔的产量则一直在升高, 研究表明,³⁴ 正癸烷热解过程中产生的不饱和烯烃和炔烃越多, 对应的化学吸热量越大, 因此提高温度可以有助于提高正癸烷裂解的化学热沉. 图2(b)表明, 本文机理对于C₂H₆的

预测在1200–1400 K范围内偏高, 而Lawrence机理¹²则在更宽的温度范围内低估了C₂H₆的产量; 本文机理对*p*-C₃H₄的产量的预测与实验值符合较好, 而Lawrence机理¹²在整个计算温度范围内的计算结果与实验结果差别较大. 如图2(c)所示, 在1200–1300 K温度范围内, 本文机理对C₃H₆的预测比实验结果略高, 但在温度高于1300 K以后, 本文机理很好地预报了实验值结果, 且好于Lawrence机理¹²的预测结果; 本文机理在整个温度范围内预测的C₄H₈与实验值符合较好, 进一步说明了, 本文机理增加

图2 采用本文机理(Mech33和Mech22)和Lawrence机理¹²计算得到的激波管中正癸烷热解组分摩尔分数随温度的变化与实验结果¹⁷的对比

Fig.2 Comparison of experimental¹⁷ and computed species mole fraction variation with temperature during *n*-decane pyrolysis in a shock tube using the present model (Mech33 and Mech22) and Lawrence model¹²

$p=4.73-7.52$ MPa, $T=900-1800$ K, initial mole fraction of *n*-decane is 1.0725×10^{-4} .

关于 C_4H_8 的重要反应 $C_4H_8+H \rightleftharpoons H_2+C_4H_6+H$ ³¹对准确描述 C_4H_8 的变化过程是必要的。

可见, 本文构建的正癸烷热裂解机理(Mech33)对1060 K温度下的流动反应器和900–1800 K温度范围内的激波管中正癸烷裂解过程及其主要热裂解组分浓度分布的预测与实验结果较吻合, 且多数

情况下明显好于Zeppieri机理¹⁰和Lawrence机理¹²计算结果, 而且本文机理组分数和反应数大大少于这两个机理, 因而在数值模拟中可以节省计算资源, 提高计算效率。

4 正癸烷裂热解机理的进一步简化

上述Mech33机理相对于现有的正癸烷热裂解机理规模已经很小了, 但是为了考虑到今后在多维CFD数值模拟中应用, 我们尝试在此机理的基础上进行进一步的简化, 期望得到更加适用于工程应用的动力学机理模型。为此, 我们对Mech33机理模型进行了动力学分析。

灵敏度分析³⁵是分析反应机理的重要方法, 用

图3 流动反应器中正癸烷裂解主要产物 C_2H_4 (a)、 C_3H_6 (b) 和 CH_4 (c)对反应的灵敏度系数

Fig.3 Sensitivity coefficient of C_2H_4 (a), C_3H_6 (b), and CH_4 (c) to reaction rate parameters during *n*-decane pyrolysis in a flow reactor

$p=0.1$ MPa, $T=1060$ K, initial mole fraction of *n*-decane is 1.456×10^{-3} .

表2 正癸烷热裂解简化机理(Mech22)部分反应的动力学参数

Table 2 Part of rate parameters of reactions employed in the simplified model (Mech 22) of *n*-decane pyrolysis

No.	Reaction	<i>A</i>	<i>n</i>	<i>E</i> /(kJ·mol ⁻¹)
1	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{22} \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_5 + 3\text{C}_2\text{H}_4$	6.55×10^{16}	0.0	348.26
2	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{22} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_5 + \text{C}_3\text{H}_7 + n\text{-C}_3\text{H}_7 + \text{C}_3\text{H}_6$	6.55×10^{16}	0.0	348.26
3	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{22} \rightarrow n\text{-C}_3\text{H}_7 + 1\text{-C}_3\text{H}_{10} + \text{C}_2\text{H}_5$	1.31×10^{17}	0.0	349.18
4	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{22} \rightarrow 2n\text{-C}_3\text{H}_7 + 1\text{-C}_4\text{H}_8$	1.31×10^{17}	0.0	349.18
5	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{22} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + 2\text{C}_2\text{H}_4 + 1\text{-C}_4\text{H}_8 + \text{CH}_4$	6.80×10^{12}	0.0	35.97
6	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{22} + \text{CH}_3 \rightarrow n\text{-C}_3\text{H}_7 + \text{C}_3\text{H}_6 + 1\text{-C}_4\text{H}_8 + \text{CH}_4$	8.10×10^{12}	0.0	35.97
7	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{22} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + 4\text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_4$	3.40×10^{12}	0.0	35.97
8	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{22} + \text{CH}_3 \rightarrow n\text{-C}_3\text{H}_7 + \text{C}_3\text{H}_6 + 2\text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_4$	6.80×10^{12}	0.0	35.97
9	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{22} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5 + 2\text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3 + \text{CH}_4$	3.40×10^{12}	0.0	35.97
10	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{22} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_3\text{H}_6 + 1\text{-C}_3\text{H}_{10} + \text{CH}_4$	1.97×10^{13}	0.0	35.97
11	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{22} + \text{CH}_3 \rightarrow 2\text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_4$	4.70×10^{12}	0.0	35.97
12	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{22} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{C}_3\text{H}_6 + n\text{-C}_3\text{H}_7 + \text{C}_3\text{H}_5 + \text{CH}_4$	4.70×10^{12}	0.0	35.97
13	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{22} + \text{CH}_3 \rightarrow n\text{-C}_3\text{H}_7 + \text{C}_2\text{H}_4 + 1\text{-C}_3\text{H}_{10} + \text{CH}_4$	4.70×10^{12}	0.0	35.97
14	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{22} + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + 2\text{C}_2\text{H}_4 + 1\text{-C}_4\text{H}_8 + \text{H}_2$	8.00×10^8	2.0	20.91
15	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{22} + \text{H} \rightarrow n\text{-C}_3\text{H}_7 + \text{C}_3\text{H}_6 + 1\text{-C}_4\text{H}_8 + \text{H}_2$	4.10×10^8	2.0	20.91
16	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{22} + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + 4\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	1.50×10^8	2.0	20.91
17	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{22} + \text{H} \rightarrow n\text{-C}_3\text{H}_7 + \text{C}_3\text{H}_6 + 2\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	3.00×10^8	2.0	20.91
18	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{22} + \text{H} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5 + 2\text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3 + \text{H}_2$	1.50×10^8	2.0	20.91
19	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{22} + \text{H} \rightarrow 2\text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	2.60×10^8	2.0	20.91
20	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{22} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{C}_3\text{H}_6 + n\text{-C}_3\text{H}_7 + \text{C}_3\text{H}_5 + \text{H}_2$	2.60×10^8	2.0	20.91
21	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{22} + \text{H} \rightarrow n\text{-C}_3\text{H}_7 + \text{C}_2\text{H}_4 + 1\text{-C}_3\text{H}_{10} + \text{H}_2$	2.60×10^8	2.0	20.91
22	$1\text{-C}_3\text{H}_{10} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_3\text{H}_5$	3.16×10^{16}	0.0	338.83
23	$1\text{-C}_3\text{H}_{10} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2$	5.16×10^{16}	0.0	338.83

Rate constants are written as $AT^{\text{exp}}(-E/RT)$, the units of *A* are mol, cm³, s, kJ, K.

来识别对某个重要目标函数的速率控制反应步, 灵敏度系数的大小反映了基元反应速率常数对目标函数的影响. 对于许多基元反应, 速率常数的变化几乎对目标函数没有影响, 此时准稳态和局部平衡假设是适用的, 满足这些条件的反应可以被取消; 对一些灵敏度系数比较大的基元反应, 速率常数的变化对目标函数有很大影响, 这些反应在整个反应过程中是重要的, 而且是速率控制步. 图3给出了温度 $T=1060$ K 条件下流动反应器中正癸烷热解转化率 20% 处的对主要产物(CH_4 、 C_2H_4 、 C_3H_6)的产率相对灵敏度系数最大的十个基元反应. 灵敏度系数为正表示该反应速率常数的增加对产物产率有正的影响, 灵敏度系数为负则表示该反应速率常数的增加对产物产率有负的影响.

由图 3(a) 可以看出, 对乙烯产率灵敏度系数最大的 4 个反应是正癸烷 C—C 键断裂反应以及正癸烷脱氢反应. 同样, 从图 3(b) 和 3(c) 中可以看出, 正癸烷的分解反应和脱氢反应对丙烯和甲烷产率的影响很大, 因此, 正癸烷 C—C 键断裂反应和有自由基参与的脱氢反应是影响最终产物分布的速率控制步, 而正癸烷或癸烷基分解产生的中间组分如

C_8H_{17} 、 C_7H_{15} 等的进一步分解反应速率非常快, 属于准稳态组分, 对最终产物的生成影响不大.

通过灵敏度分析可知, 正癸烷热解过程中通过与 H 和 CH_3 作用进行脱氢反应以及正癸烷 C—C 键断裂反应是整个热解过程的速率控制步, 癸烷基 β -键断裂反应以及进一步发生的烷基和烯烃的分解反应都可认为是速率无限快的反应.^{13,17} 根据局部平衡和局部稳态假设, 我们考虑合并相应的反应, 从而实现对 Mech33 机理的简化, 得到正癸烷通过脱氢和热解反应直接生成小分子烷烃和烯烃以及自由基的更简单的机理. 反应 R1—R4 是合并了正癸烷 C—C 键断裂反应和接下来发生的分解反应, 直接由正癸烷裂解生成小分子化合物. 由于正癸烷 C—C 键断裂反应是速率控制步, 其速率常数采用正癸烷 C—C 键断裂反应的速率常数. 反应 R5—R13 以及反应 R15—R21 分别合并了自由基 CH_3 和 H 作用下正癸烷脱氢反应和接下发生的 β -键断裂反应, 速率常数采用脱氢反应的速率常数. 由于删除了一些中间组分和相应的反应, 因此需要对简化后机理中的速率常数做微调整, 调整后的子模型(如表 2 所示)和 C_6 — C_4 (表 1 中 R40—R75) 机理一起, 构成了仅包含 22

种组分和59个反应的正癸烷热裂解机理(Mech22).

为了验证 Mech22 机理的合理性, 我们使用 Mech22 机理对相同条件下的正癸烷热裂解过程进行了重新计算. 同样采用 CHEMKIN³³ 管流反应器模型, 计算条件为: 压力 $p=0.1$ MPa, 温度 $T=1060$ K, 停留时间 $\tau=0.3$ s, 正癸烷在稀释其体 N_2 中摩尔分数 1.456×10^{-3} . 计算结果如图2所示. 由图可见, Mech22 机理对正癸烷及其主要的热裂解产物 C_2H_4 、 C_3H_6 、 CH_4 、 C_2H_6 、 C_2H_2 和 C_4H_8 的预测与 Mech33 机理以及实验结果均吻合较好. 由于简化机理(Mech22)忽略了许多中间反应步骤, 虽然这些反应对热解过程影响较小, 但还是对正癸烷的热裂解进程有一定的影响, 由图可见, 在 Mech22 机理中正癸烷的热解过程略微加快, 燃料的消耗和组分的生成较 Mech33 机理更加的迅速, 但是总体上与 Mech33 机理符合较好, 表明机理的简化是有效的, 而且准确性较高.

同样, 采用 Mech22 机理在 CHEMKIN 零维均质反应模型³³中对温度 900–1800 K, 反应时间 1.27–1.90 ms, 压力 4.73–7.52 MPa, 正癸烷在稀释气体 N_2 中的摩尔分数为 1.0725×10^{-4} 条件下的正癸烷裂解过程进行了数值模拟. 计算结果如图3所示. 由图可见, Mech22 能够与 Mech33 机理以及实验结果吻合较好, 表明在较宽的温度范围内该简化机理能够较好地再现源机理. 简化后得到的动力学机理模型 (Mech22) 与 Mech33 机理相比, 减少了组分数, 因此对于减少 CFD 工程应用中的计算量更具有实际的意义.

5 结 论

本文通过分析正癸烷裂解过程中的主要反应类型和反应路径, 构建了一个包含 33 种组分和 77 个反应的正癸烷热裂解动力学机理模型(Mech33), 该模型能够很好地描述正癸烷热裂解过程, 准确预测热裂解主要产物分布. 在 Mech33 机理的基础上通过灵敏度分析, 找出了对主要产物生成影响较大的速率控制步, 采用稳态假设, 通过合并相关的反应得到 22 种组分和 59 步反应的简化机理(Mech22), 该机理对主要热裂解组分的预测与 Mech33 机理和实验结果非常吻合, 验证了该简化方法的有效性. 本文得到的两个机理都具有较少的组分数和反应数, 规模小, 为实现耦合化学反应的工程计算提供了有价值的动力学机理模型.

References

- (1) Emeric, D.; Marc, B.; Olivier, H.; Marie, P. M.; Gascoin, N.; Gillard, P. Fuel Reforming for Scramjet Thermal Management and Combustion Optimization. AIAA/CIRA 13th International Space Planes and Hypersonics Systems and Technologies Conference, Capua, Italy, May 16–20, 2005.
- (2) Falempin, F.; Bouchez, M.; Salmon, T.; Lespade, P.; Avrashkov, V. An Innovative Technology for Fuel-Cooled Composite Materials Structure. AIAA/NAL-NASDA-ISAS 10th International Space Planes and Hypersonic Systems and Technologies Conference, Kyoto, Japan, April 24–27, 2001.
- (3) Emeric, D.; Marc, B.; Roda, B.; Battin, F. L.; Marie, P. M.; René, F. Contribution to Scramjet Active Cooling Analysis Using N-dodecane Decomposition Model. 12th AIAA International Space Planes and Hypersonic Systems and Technologies Conference, Norfolk, Virginia, America, December 15–19, 2003.
- (4) Huang, H.; Sobel, D. R.; Spadaccini, L. J. Endothermic Heat-Sink of Hydrocarbon Fuels for Scramjet Cooling. 38th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit, Indianapolis, Indiana, America, July 7–11, 2002.
- (5) Dagaut, P.; Reuillon, M.; Boettner, J. C.; Cathonnet, M. *Symp. Int. Combust.* **1994**, 25 (1), 919. doi: 10.1016/S0082-0784(06)80727-7
- (6) Dagaut, P.; Bakali, E. A.; Ristori, A. *Fuel* **2006**, 85 (7–8), 944.
- (7) Humer, S.; Frassoldati, A.; Granata, S.; Faravelli, T.; Ranzi, E.; Seiser, R.; Seshadri, K. *Proc. Combust. Inst.* **2007**, 31 (1), 393. doi: 10.1016/j.proci.2006.08.008
- (8) Yu, J.; Eser, S. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, 36 (3), 585. doi: 10.1021/ie9603934
- (9) Jiao, Y.; Li, J.; Wang, J. B.; Wang, J. L.; Zhu, Q.; Chen, Y. Q.; Li, X. Y. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2011**, 27, 1061. [焦毅, 李军, 王静波, 王健礼, 朱权, 陈耀强, 李象远. 物理化学学报, **2011**, 27, 1061.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20110437
- (10) Zeppieri, S. P.; Klotz, S. D.; Dryer, F. L. *Proc. Combust. Inst.* **2000**, 28 (2), 1587. doi: 10.1016/S0082-0784(00)80556-1
- (11) Zhao, Z. W.; Li, J.; Kazakov, A.; Dryer, F. L.; Zeppieri, S. P. *Combust. Sci. Tech.* **2005**, 177 (1), 89.
- (12) Westbrook, C. K.; Pitz, W. J.; Herbinet, O.; Curran, H. J.; Silke, E. J. *Combust. Flame* **2009**, 156 (1), 181. doi: 10.1016/j.combustflame.2008.07.014
- (13) You, X.; Egolfopoulos, F. N.; Wang, H. *Proc. Combust. Inst.* **2009**, 32 (1), 403. doi: 10.1016/j.proci.2008.06.041
- (14) Zhou, P.; Hollis, O. L.; Crynes, B. L. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1987**, 26 (4), 846. doi: 10.1021/ie00064a038
- (15) Herbinet, O.; Marquaire, P. M.; Battin-Leclerc, F.; Fournet, R. *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2007**, 78 (2), 419. doi: 10.1016/j.jaap.2006.10.010
- (16) Dahm, K. D.; Virk, P. S.; Bounaceur, R.; Battin-Leclerc, F.; Marquaire, P. M.; Fournet, R.; Daniau, E.; Bouchez, M. *J. Anal.*

- Appl. Pyrol.* **2004**, 71 (2), 865. doi: 10.1016/j.jaap.2003.11.005
- (17) Malewicki, T.; Brezinsky, K. *Proc. Combust. Inst.* **2013**, 34 (1), 361. doi: 10.1016/j.proci.2012.06.156
- (18) Dagaut, P.; Cathonnet, M.; Boettner, J. C.; Gaillard, F. *Combust. Flame* **1988**, 71 (3), 295. doi: 10.1016/0010-2180(88)90065-X
- (19) Petrova, M. V.; Williams, F. A. *Combust. Flame* **2006**, 144 (3), 526. doi: 10.1016/j.combustflame.2005.07.016
- (20) Coffee, T. P. *Combust. Flame* **1984**, 55 (2), 161. doi: 10.1016/0010-2180(84)90024-5
- (21) Bikas, G.; Peters, N. *Combust. Flame* **2001**, 126 (1–2), 1456.
- (22) Honnet, S.; Seshadri, K.; Peters, N. Surrogate Fuel for Kerosene. <http://www.itv.rwth-aachen.de/fileadmin/downloads/> (accessed Oct 27, 2011)
- (23) Olchanski, E.; Burcat, A. *Int. J. Chem. Kinet.* **2006**, 38 (12), 703.
- (24) Ranzi, E.; Frassoldati, A.; Granata, S.; Faravelli, T. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, 44 (14), 5170.
- (25) Battin-Leclerc, F.; Fournet, R.; Glaude, P.; Judenherc, B.; Warth, V.; Côme, G.; Scacchi, G. *Proc. Combust. Inst.* **2000**, 28 (2), 1597. doi: 10.1016/S0082-0784(00)80557-3
- (26) Lindstedt, R.; Maurice, L. *J. Prop. Power* **2000**, 16 (2), 187. doi: 10.2514/2.5582
- (27) Kossiakoff, A.; Rice, F. O. *J. Am. Chem. Soc.* **1943**, 65 (4), 590. doi: 10.1021/ja01244a028
- (28) Chakir, A.; Bellimam, M.; Boettner, J. C.; Cathonnet, M. *Int. J. Chem. Kinet.* **1992**, 24 (4), 385.
- (29) Tamura, T. High-Temperature Reaction Rates for Five- and Six-Carbon Saturated Alkanes. Lawrence Livermore National Lab, Report, 1987.
- (30) Yao, T.; Zhong, B. J. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2013**, 29 (2), 237. [姚 通, 钟北京. 物理化学学报, **2013**, 29 (2), 237.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201211271
- (31) Held, T. J.; Marchese, A. J.; Dryer, F. L. *Combust. Sci. Tech.* **1997**, 123 (6), 107. doi: 10.1080/00102209708935624
- (32) Zhang, Y. P.; Zhong, B. J. *J. Tsinghua Univ. (Sci. Tech.)* **2008**, 48 (5), 904. [张云鹏, 钟北京. 清华大学学报: 自然科学版, **2008**, 48 (5), 904.]
- (33) Kee, R. J.; Rupley, F. M.; Miller, J. A.; *et al.* *CHEMKIN Release 4.1*; Reaction Design: San Diego, CA, 2006.
- (34) Li, J.; Shao, J. X.; Liu, C. X.; Rao, H. B.; Li, Z. R.; Li, X. Y. *Acta Chim. Sin.* **2010**, 68 (3), 239. [李 军, 邵菊香, 刘存喜, 饶含兵, 李泽荣, 李象远. 化学学报, **2010**, 68 (3), 239.]
- (35) Rabitz, H.; Kramer, M.; Dacol, D. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1983**, 34 (1), 419. doi: 10.1146/annurev.pc.34.100183.002223