

УДК 536.461

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ЧИСЛЕННОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ ОКСИДА ПРОПИЛЕНА В ИЗОТЕРМИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ СТРУЙНОГО ПЕРЕМЕШИВАНИЯ

К. Н. Осипова, А. Г. Шмаков

Институт химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского СО РАН, 630090 Новосибирск, k.n.osipova23@gmail.com

Оксид пропилена (C_3H_6O) может использоваться в качестве добавки к обычным топливам для снижения выбросов сажи, а также быть промежуточным продуктом окисления тяжелых углеводородов. В работе при помощи изотермического реактора струйного перемешивания получены новые экспериментальные данные по окислению C_3H_6O в условиях низких температур. Эксперименты проводились при температурах 600 \div 1300 К и давлении 1 атм, время пребывания газовой смеси в реакционном объеме составляло 1 с. Протестировано пять детальных химико-кинетических механизмов, взятых из литературы. Выявлен механизм, обладающий наилучшей предсказательной способностью в условиях низких температур. Тестирование механизмов проводилось также на базе экспериментальных данных по структуре пламен C_3H_6O . Установлено, что в настоящий момент не существует модели, способной корректно описать процесс горения и окисления C_3H_6O как при низких, так и при высоких температурах.

Ключевые слова: оксид пропилена, изотермический реактор струйного перемешивания, химическая кинетика, масс-спектрометрия, химико-кинетический механизм.

DOI 10.15372/FGV2022.9277

EDN RZDVRA

ВВЕДЕНИЕ

Оксид пропилена C_3H_6O является одним из промежуточных продуктов окисления тяжелых углеводородов и кислородсодержащих соединений при низких температурах [1]. Поэтому химия его превращения крайне важна для разработки достоверных химико-кинетических механизмов окисления и горения различных топлив. Кроме того, существует идея использования оксида пропилена в качестве топливной присадки, позволяющей снизить сажеобразование [2, 3]. Оксид пропилена производится в промышленных масштабах в больших объемах, используется для производства пластмасс и в качестве сырья для химического синтеза различных органических веществ. В этой связи возникает необходимость в надежно установленных механизмах горения и окисления C_3H_6O , а также в расширении набора экспериментальных данных для различных систем в различных условиях, на базе которых можно осуществлять проверку механизмов.

В работе [4] изучалось термическое разложение оксида пропилена в ударной трубе. Были определены основные продукты его изоме-

ризации и превращения, включающие в себя такие соединения, как пропаналь, ацетон, метилвиниловый эфир и аллильный спирт. Предложена схема окисления и термического разложения C_3H_6O .

Ламинарная скорость горения пламен смесей оксида пропилена измерялась в работе [5]. Установлено, что по сравнению с изомерными веществами (ацетон, пропаналь) оксид пропилена имеет наибольшую скорость горения, что объясняется большей энталпиией его образования по сравнению с изомерами. Был предложен механизм реакций окисления оксида пропилена. Однако что касается предсказательной способности этого механизма с точки зрения описания экспериментальных данных по скорости пламен смесей C_3H_6O /воздух, то он дает систематическое занижение этого параметра во всем диапазоне значений коэффициента избытка топлива. В работе [1] сделано предположение, что причина расхождения экспериментальных и численных данных заключается в неверном значении энталпии образования оксида пропилена, заложенном в механизм.

Работа [3] посвящена экспериментальному и численному изучению химической и тепловой структуры пламен смесей $C_3H_6O/O_2/Ar$ раз-

личного стехиометрического состава при атмосферном давлении. Были также протестированы три механизма окисления и горения оксида пропилена. Наибольшие расхождения экспериментальных и численных данных обнаружены для ацетальдегида и кетена. Исходя из анализа основных реакций расходования оксида пропилена был сделан вывод о том, что в протестированных механизмах заложено неправильное соотношение скоростей реакций изомеризации оксида пропилена в пропаналь и в ацетон.

В работе [6] в условиях установок быстрого сжатия и ударной трубы проводились измерения времени задержки воспламенения смесей $C_3H_6O/O_2/Ar(N_2)$ различной стехиометрии. Также с использованием ударной трубы при давлении 40 атм была измерена временная зависимость концентрации таких веществ, как C_3H_6 , a - C_3H_4 , p - C_3H_4 , C_3H_8 , образующихся при пиролизе C_3H_6O . Авторами работы был составлен механизм реакций окисления оксида пропилена. Анализ путей его разложения по этому механизму позволил обнаружить, что основными каналами изомеризации оксида пропилена являются реакции с образованием пропаналя и ацетона.

Механизм окисления оксида пропилена был также разработан в [1] и продемонстрировал хорошее согласие с экспериментальными данными по скорости пламен, опубликованными в работе [5]. Механизм горения и окисления оксида пропилена представлен как составная часть модели, разработанной для окисления модельного дизельного топлива [7]. Сокращенный вариант этого механизма приведен в работе [8].

Как показал приведенный выше обзор литературы, эксперименты по окислению и горению оксида пропилена проводились либо в пламени (измерения скорости распространения и структуры), либо в ударных трубах, что соответствует условиям протекания химических реакций при высоких температурах. Однако для того, чтобы иметь полное представление о химии горения и окисления данного вещества, необходимо также проведение экспериментов при относительно низких температурах. В настоящий момент такие данные в литературе не обнаружены. Поэтому целью данной работы является получение новых экспериментальных данных по окислению оксида пропилена в изотермическом реакторе струйного перемешивания в температурном диапазоне $600 \div 1300$ К.

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА

Окисление смесей $C_3H_6O/O_2/Ar$ (коэффициент избытка топлива $\phi = 1.0, 1.5, 3.85$) изучалось при помощи изотермического реактора струйного перемешивания. Молярная доля оксида пропилена в реакционной смеси во всех экспериментах составляла 0.005. Эксперименты проводились при атмосферном давлении в диапазоне температур $600 \div 1300$ К. Время пребывания смеси в реакторе составляло 1 с. Детальное описание установки, а также ее схема представлены в работе [9], поэтому здесь будут приведены только основные детали.

Реактор изготовлен из кварцевого стекла в виде сферы диаметром 56 мм. В месте подачи реагентов в сферическую часть реактора расположен инжекционный крест, состоящий из четырех трубок с внутренним диаметром 0.33 мм. Реакционный объем сферической части реактора составляет $\approx 76 \text{ см}^3$. Для нагрева реактора применялся двухсекционный нагреватель, изготовленный из никромовой проволоки диаметром 0.4 мм. Для задания температуры реактора использовались ПИД-регуляторы. Регуляторы температуры были также соединены с термопарами, спаи которых находились внутри реактора. Точность задания температуры составляет ± 2 °C.

Потоки газов Ar и O₂ задавались при помощи регуляторов расхода газов (MKS Instruments). Оксид пропилена подавался в поток Ar при помощи шприца, приводимого в движение шаговым двигателем. Жидкий оксид пропилена вытеснялся из шприца через капилляр в продуваемый Ar испаритель, где происходило его испарение.

Для анализа состава смеси на выходе реактора использовался масс-спектрометрический комплекс Hiden HPR-60. Энергия ионизирующих электронов составляла 70 эВ. Пересчет интенсивности соответствующего пика в масс-спектре в концентрацию соответствующего вещества осуществлялся при помощи метода, описанного в работе [9]. Вкратце его суть состоит в следующем: интенсивность пика масс-спектра, соответствующая определенному соединению (I_i), связана с молярной долей (X_i) через калибровочный коэффициент (S_i): $I_i = S_i X_i$. Для учета изменения чувствительности масс-спектрометра с изменением температуры проводилась нормировка интенсивности массовых пиков измеренных соединений на интенсивность пика газа-разбавителя (аргона):

$I/I_{\text{Ar}} = (S/S_{\text{Ar}})(X/X_{\text{Ar}})$. Величина S/S_{Ar} находится при помощи процедуры калибровки. Для $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ и O_2 калибровочные коэффициенты рассчитывались исходя из начального состава смеси, для H_2 , CH_4 , C_2H_4 , CO и CO_2 рассчитывались при помощи прямых калибровок с использованием газовых смесей известного состава. В случае H_2O был использован метод баланса по элементу О. Для CH_2O и CH_2CO применять описанные выше методы не представляется возможным. Поэтому для определения коэффициентов чувствительности CH_2O и CH_2CO был использован метод отношения сечений ионизации (RICS [10]). Суть данного метода состоит в том, что коэффициент чувствительности интересующего соединения может быть рассчитан при помощи коэффициента чувствительности, определенного для соединения, имеющего близкое значение массы, с учетом сечений ионизации. В таком случае можно записать: $S_i = \sigma_i(E) \cdot D_i(m) \cdot F(p, T)$, где σ_i — сечение ионизации соединения i при энергии ионизирующих электронов E , $D(m)$ — коэффициент чувствительности масс-спектрометра, который определяется массой регистрируемого иона, $F(p, T)$ — эмпирическая функция зависимости плотности молекулярного пучка от давления и температуры в зоне ионизации. Считаем, что $F(p, T)$ имеет одинаковый вид для всех соединений. Тогда может быть записано: $S_i/S_j = [\sigma_i(E_i) \cdot D_i(m)]/[(\sigma_j(E_j) \cdot D_j(m))]$. Если молекулярные массы соединений близки между собой, то $D_i(m)/D_j(m) \approx 1$. Коэффициент чувствительности CH_2O был рассчитан с использованием коэффициента чувствительности CO , а для CH_2CO — при помощи коэффициента чувствительности, определенного для CO_2 . Сечения ионизации CO , CO_2 и CH_2O при 70 эВ взяты из базы данных NIST [11]. Для CH_2CO в базе данных величина сечения ионизации отсутствует, поэтому коэффициент чувствительности был рассчитан по аналогии с работой [3], где молярная доля CH_2CO определялась по пику массы 42, которому соответствовали два соединения: CH_2CO и C_3H_6 . В отличие от CH_2CO , для C_3H_6 сечение ионизации можно определить при помощи базы данных NIST. Поэтому в данной работе для оценки коэффициента чувствительности CH_2CO методом отношения сечений ионизации величину σ брали аналогичной соответствующей величине для C_3H_6 . Такой подход может приводить к большей ошибке

определения молярной доли, однако для оценки предсказательной способности механизмов является приемлемым. Поскольку процедура калибровок выполнялась при помощи смесей, в которых концентрации веществ были близки к измеряемым в данной работе, можно предположить, что величина экспериментальной ошибки слабо зависит от концентрации. Температура, при которой проводилась калибровка, была близка к температуре в экспериментах. В то же время при выборе температуры для процедуры калибровки необходимо исключить протекание реакций окисления.

2. МОДЕЛИРОВАНИЕ

Численное моделирование профилей молярных долей соединений, образующихся при окислении в изотермическом реакторе струйного перемешивания, в зависимости от температуры проводилось с использованием модуля PSR (perfectly stirred reactor) из программного пакета CHEMKIN.

Для численного моделирования окисления оксида пропилена были использованы пять детальных химико-кинетических механизмов. Наиболее важная информация об этих механизмах представлена в таблице.

В данной работе проведено тестирование наиболее современных моделей (разработанных в течение последнего десятилетия) окисления и горения оксида пропилена разной степени детальности. Современные механизмы тестировались на большем объеме экспериментальных данных, поэтому ожидается, что они будут обладать лучшей предсказательной способностью.

Химико-кинетические механизмы, использованные для численного моделирования

Номер модели	Количество соединений	Количество реакций	Год	Источник
1	368	14 412	2012	[1]
2	119	1 419	2018	[2]
3	112	422	2018	[8]
4	3 761	16 522	2022	[7]
5	573	3 077	2021	[6]

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

3.1. Окисление

Стехиометрическая смесь

На рис. 1 представлены профили концентрации реагентов, основных и промежуточных продуктов, образующихся при окислении стехиометрической смеси $C_3H_6O/O_2/Ar$.

Для реагентов (C_3H_6O и O_2) и основных продуктов окисления (CO_2 и H_2O) экспериментальные и численные профили молярных долей хорошо согласуются между собой. Однако нужно обратить внимание на расхождение значений температуры завершения процесса окисления C_3H_6O , полученных по модели 2, а именно: модель 2 предсказывает несколько более высокую температуру, при которой оксид пропилена полностью окисляется, что также видно и на профилях концентрации O_2 , H_2O и CO_2 .

Что касается профиля H_2 , наблюдается удовлетворительное согласие экспериментальных и численных данных. Все использованные модели адекватно предсказывают форму профиля концентрации H_2 , а также температуру при максимуме его концентрации. Тем не менее, модель 2 прогнозирует максимум концентрации H_2 при несколько более высокой температуре по сравнению с другими механизмами, а модели 4 и 5 несколько завышают значение пиковой концентрации H_2 .

Для CH_4 экспериментальные и численные данные удовлетворительно согласуются в плане описания формы профиля и положения максимума концентрации. При этом наилучшее количественное согласие наблюдается при использовании моделей 1 и 3, в то время как модели 2, 4, 5 предсказывают более высокую концентрацию метана по сравнению с экспериментом.

Для C_2H_4 все модели демонстрируют хорошее качественное согласие, при этом разброс численных данных по максимальной концентрации этого соединения находится в пределах ошибки измерений. Кроме того, наблюдается некоторый разброс значений температуры, при которой концентрация C_2H_4 достигает своего максимума.

В случае CO экспериментальные данные также хорошо согласуются с численными, при этом все модели предсказывают практически одинаковое значение максимальной концентрации CO , однако существует некоторый разброс

значений температуры, соответствующей максимуму молярной доли.

Поскольку для CH_2O не проводилась прямая калибровка, определить абсолютное значение молярной доли данного вещества не представляется возможным. Поэтому на рис. 1 профиль формальдегида приведен в относительных единицах. Хотя в таком случае нельзя количественно сравнить экспериментальные и численные данные, их можно тем не менее сравнить качественно. Из приведенных данных видно, что используемые модели дают разброс как в значениях температуры, при которой достигается максимум концентрации CH_2O , составляющей около 900 К, так и в значениях максимальной молярной доли формальдегида, которая по результатам расчетов с помощью моделей 1, 5 и моделей 2, 4 отличается почти в четыре раза.

Богатая смесь с $\phi = 1.5$

На рис. 2 представлены профили реагентов, основных и промежуточных продуктов, образующихся при окислении богатой ($\phi = 1.5$) смеси $C_3H_6O/O_2/Ar$. Как и в предыдущем случае, для реагентов (C_3H_6O и O_2) и основных продуктов окисления (H_2O и CO_2) все модели достаточно хорошо описывают экспериментальные данные. Для оксида пропилена модель 2 предсказывает несколько более высокую температуру полного его окисления. Для O_2 в расчетах по моделям 1 и 3 кислород расходуется при более низкой температуре, чем в расчетах по остальным использованным в работе моделям. Аналогичная тенденция наблюдается и для H_2O . Что касается концентрации CO_2 , то, как и в случае с оксидом пропилена, модель 2 предсказывает образование данного соединения при несколько более высокой температуре.

Для профиля концентрации H_2 наблюдается в целом хорошее согласие экспериментальных и численных данных. На экспериментально измеренном профиле H_2 имеется излом с локальным экстремумом. Такая же форма профиля H_2 предсказывается моделями 1, 4, 5. Согласно модели 2 излом на профиле выражен гораздо слабее, а по модели 3 концентрация водорода монотонно увеличивается с ростом температуры.

Что касается концентрации CH_4 , здесь также можно говорить об удовлетворительном

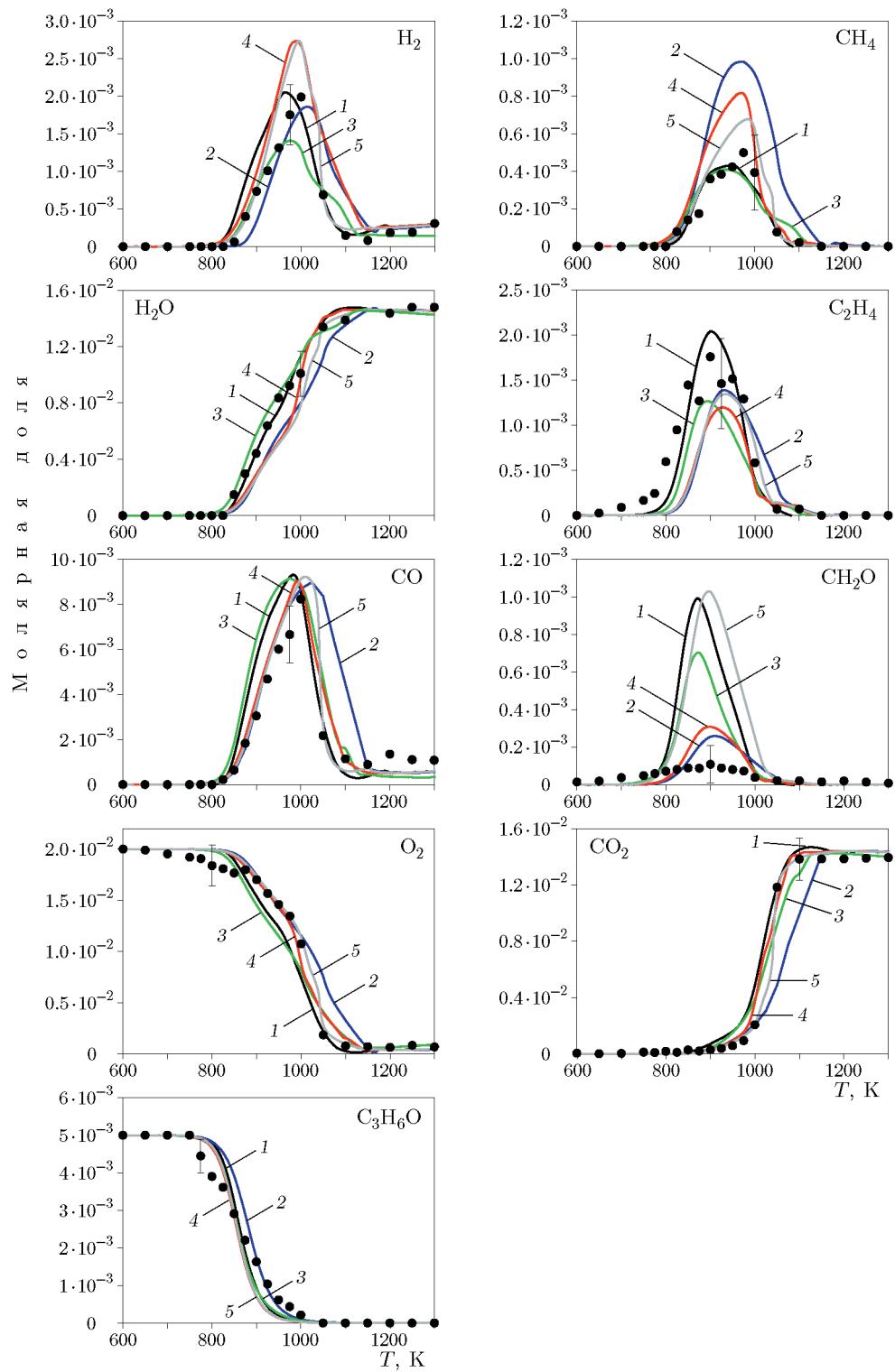


Рис. 1. Профили молярных долей реагентов и продуктов окисления в зависимости от температуры смеси $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}/\text{O}_2/\text{Ar}$ с $\phi = 1.0$:
точки — эксперимент, линии — модели 1–5

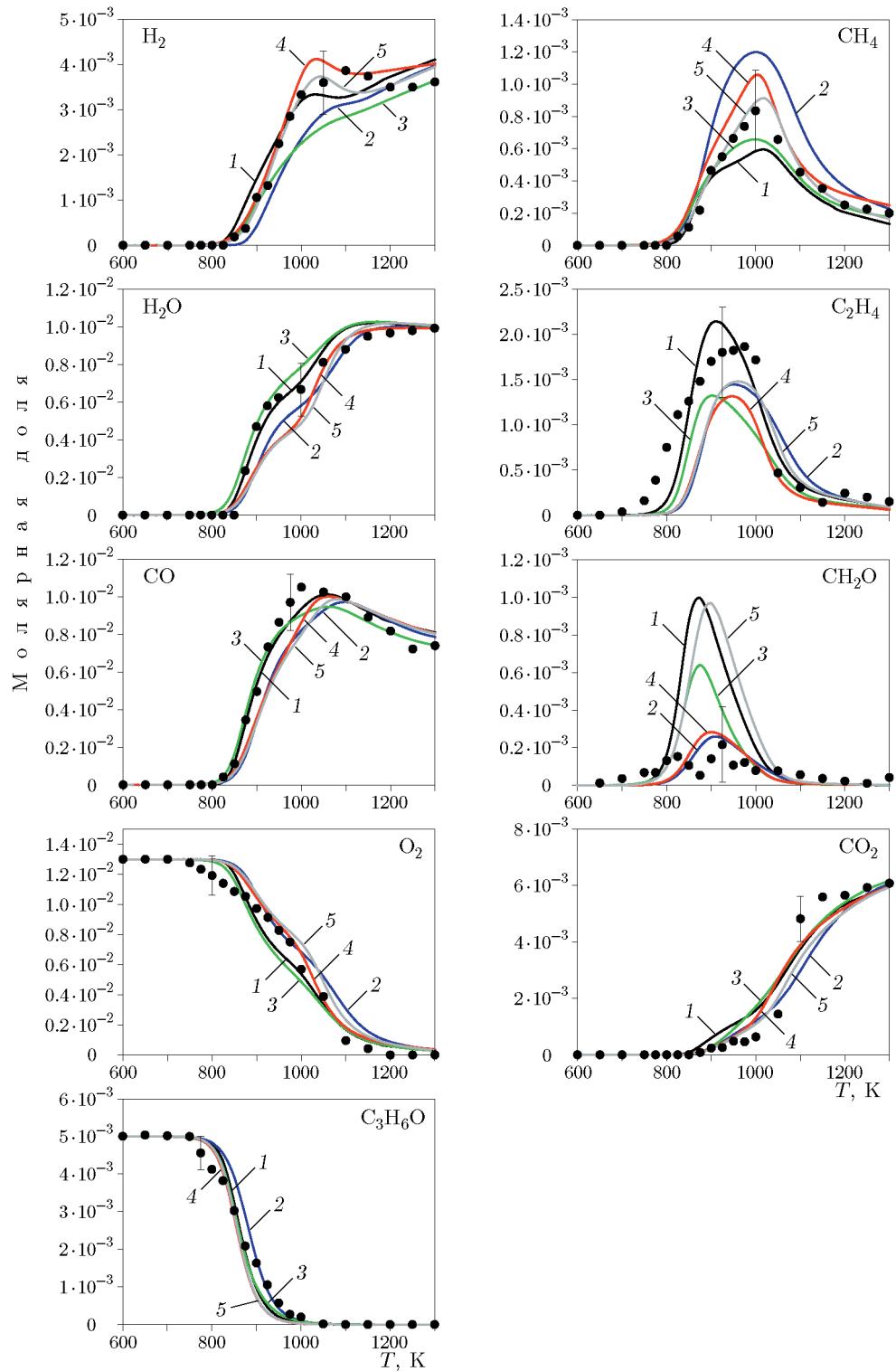


Рис. 2. Профили молярных долей реагентов и продуктов окисления в зависимости от температуры смеси $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}/\text{O}_2/\text{Ar}$ с $\phi = 1.5$:
точки — эксперимент, линии — модели 1–5

согласии экспериментальных и численных данных в плане корректного описания как формы профиля, так и положения максимума концентрации. Между собой расчетные профили показывают примерно двукратный разброс значений максимальной концентрации метана.

В случае C_2H_4 экспериментальные и численные данные также согласуются удовлетворительно. Все использованные модели корректно описывают форму профиля концентрации этилена, однако для положения максимума наблюдается некоторый разброс соответствующих значений температуры. Кроме того, модель 1 предсказывает в ≈ 1.5 раза более высокую пиковую концентрацию C_2H_4 по сравнению с другими механизмами.

Использование всех моделей позволяет добиться хорошего согласия с экспериментально измеренным профилем концентрации CO. Имеется небольшой разброс значений температуры, при которых концентрация CO достигает максимума, при этом численные значения пиковой молярной доли CO, полученные при помощи разных механизмов, оказываются близкими между собой.

Профиль концентрации CH_2O на рис. 2 приведен в относительных единицах. Использованные модели демонстрируют некоторый разброс в положении максимума концентрации формальдегида по температуре, в то время как для пиковой молярной доли CH_2O разброс значений существенный (примерно в четыре раза).

Богатая смесь с $\phi = 3.85$

С точки зрения проверки химико-кинетических механизмов полезно сравнить экспериментальные и численные данные, полученные для очень богатых смесей. В таких условиях, которые можно назвать близкими к условиям окислительного пиролиза, концентрации некоторых продуктов превращения C_3H_6O на выходе реактора могут быть в несколько раз выше, чем в традиционно исследуемых околосхеметрических смесях, что позволяет значительно расширить диапазон условий тестирования численной модели. Поэтому в настоящей работе также представлены данные, полученные для смеси $C_3H_6O/O_2/Ar$ с коэффициентом избытка топлива $\phi = 3.85$. Соответствующие профили реагентов, основных и промежуточных продуктов, образующихся при окислении, приведены на рис. 3.

Что касается профиля концентрации C_3H_6O , в целом наблюдается хорошее согласие экспериментальных и численных данных. При этом профиль, получаемый по модели 2, несколько сдвинут в сторону более высоких температур по сравнению с профилями, рассчитанными по другим моделям.

Экспериментальный профиль концентрации O_2 имеет излом при температуре около 880 К. Наилучшим образом данная тенденция воспроизводится моделью 1, тогда как согласно моделям 2, 4, 5 расход кислорода при этой температуре оказывается немного меньше. Модель 2 предсказывает более плавный спад концентрации O_2 , чем в эксперименте, а согласно модели 3 характерный излом на профиле концентрации O_2 практически отсутствует.

Измеренный профиль концентрации CO_2 изменяется слабо в диапазоне температур $900 \div 1050$ К, а выше наблюдается ее рост. Модель 1 наилучшим образом описывает экспериментальные данные, тогда как согласно другим моделям диапазон температур, в котором концентрация CO_2 изменяется слабо, оказывается более узким и смещенным в высокотемпературную область.

Регистрируемый в эксперименте перегиб на профиле H_2O адекватно воспроизводится всеми моделями. Однако количественное согласие обеспечивается только моделями 1–3, тогда как модели 4, 5 практически в два раза занижают концентрацию H_2O в диапазоне температур, соответствующих перегибу.

Для профиля концентрации H_2 в целом наблюдается хорошее количественное и качественное согласие экспериментальных и численных данных. При этом расхождения между экспериментом и расчетами практически для всех моделей лежат в пределах ошибки эксперимента.

Для метана численные данные адекватно описывают форму экспериментальных профилей концентрации. Однако используемые в работе модели предсказывают разные как абсолютные значения максимальной концентрации CH_4 (различие примерно в два раза), так и значения температуры, соответствующие максимумам. Наилучшее согласие экспериментальных и численных данных достигается при использовании модели 1.

В случае C_2H_4 наблюдается удовлетворительное согласие концентраций по данным экспериментов и по результатам моделирования.

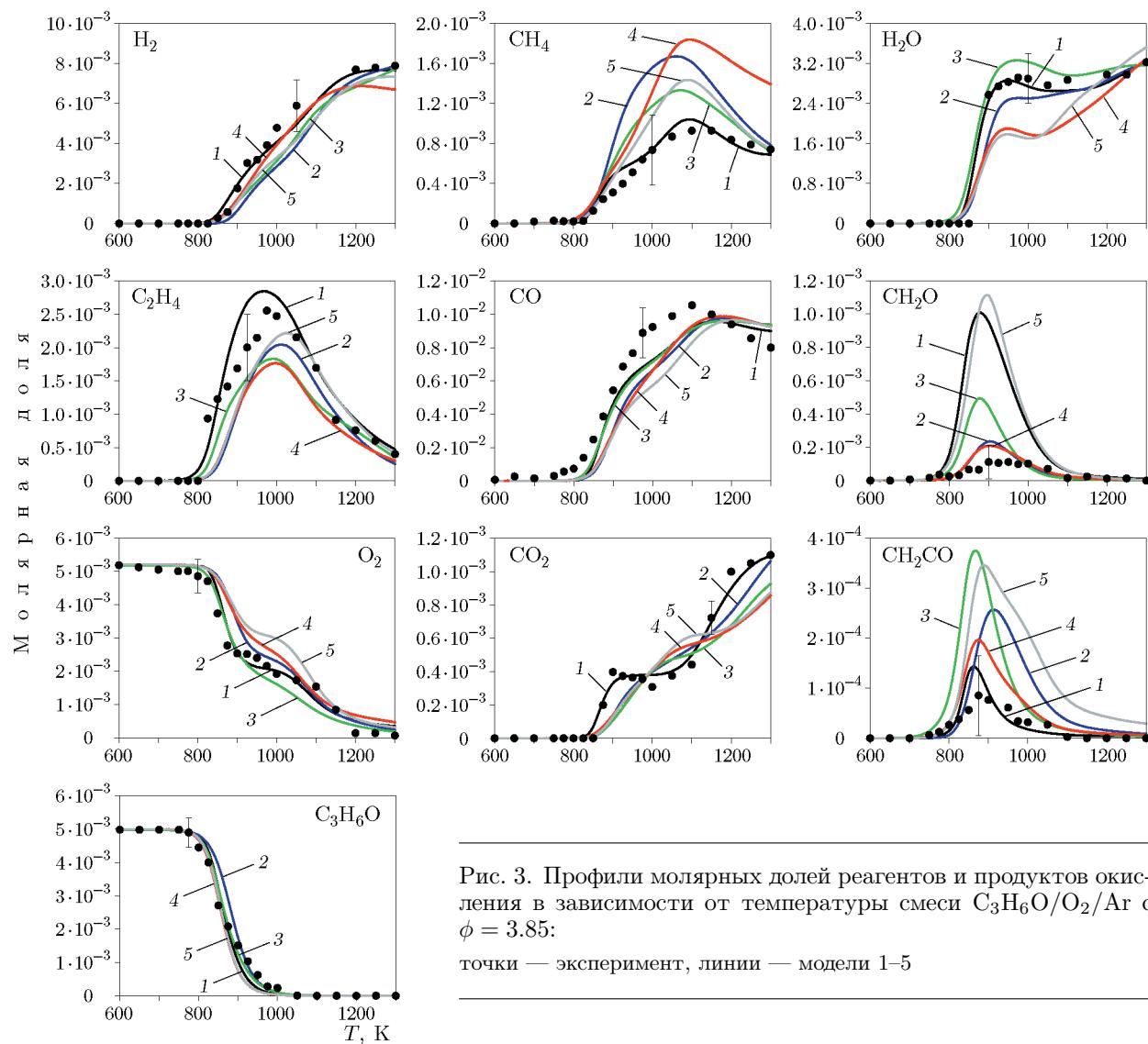


Рис. 3. Профили молярных долей реагентов и продуктов окисления в зависимости от температуры смеси $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}/\text{O}_2/\text{Ar}$ с $\phi = 3.85$:
точки — эксперимент, линии — модели 1–5

Моделирование дает некоторый разброс положения пиковой концентрации C_2H_4 и ее абсолютного значения (до ≈ 1.5 раза). Более всего завышает пиковую концентрацию этилена модель 1.

Для CO все модели обеспечивают удовлетворительное согласие с экспериментальными данными, при этом нужно отметить, что между модельными профилиями имеются некоторые сдвиги по температуре, тогда как максимальные концентрации, полученные при помощи разных моделей, оказываются достаточно близкими.

Профиль концентрации CH_2O , как и в предыдущих случаях, приведен на рис. 3 в относительных единицах. Численные данные удовлетворительно воспроизводят форму экс-

периментальных профилей, в то время как для положения максимальной концентрации наблюдается некоторый разброс как по температуре, так и по абсолютному значению. Так, максимальная концентрация, полученная по моделям 1 и 5, оказывается в 5 раз выше, чем в расчетах по моделям 2 и 4, и в ≈ 2.5 раза выше результатов расчета по модели 2.

Переход от стехиометрических и богатых ($\phi = 1.5$) смесей $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}/\text{O}_2/\text{Ar}$ к очень богатым ($\phi = 3.85$) позволил также зарегистрировать кетен (CH_2CO) как один из продуктов превращения оксида пропилена. Поскольку прямая калибровка для этого вещества в данной работе не проводилась, то профиль концентрации кетена приведен на рис. 3 в относительных единицах. Использованные модели

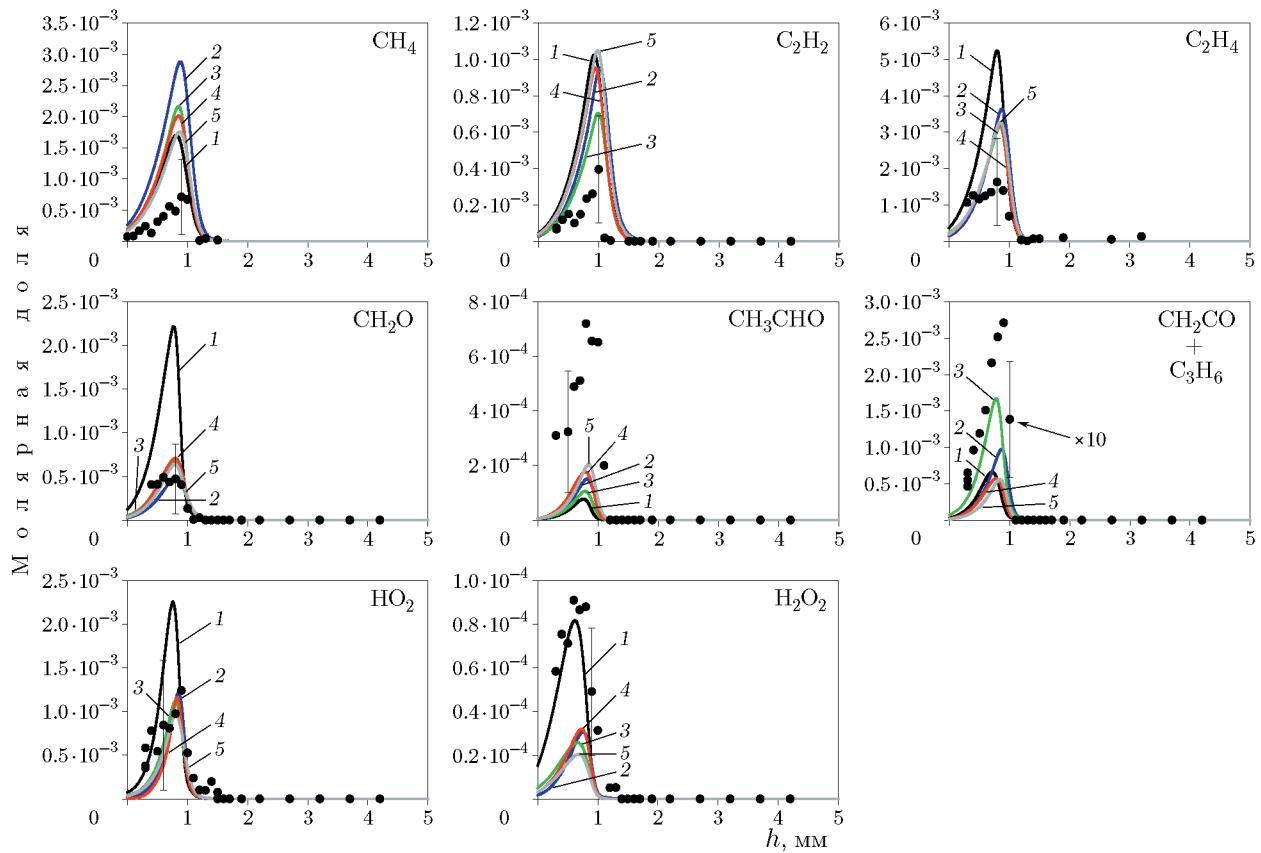


Рис. 4. Профили молярных долей промежуточных соединений в пламени смеси $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}/\text{O}_2/\text{Ar}$ ($\phi = 1.3$) на разной высоте над горелкой

адекватно воспроизводят форму профиля концентрации данного соединения, но температуры, соответствующие максимальной его концентрации, заметно различаются, так же как различаются и абсолютные значения максимальной молярной доли кетена, предсказываемые разными моделями. Так, модели 3 и 5 дают значение, которое почти в четыре раза выше полученного при помощи модели 1 и примерно в два раза выше полученного по модели 2, а отличие же с моделью 4 составляет примерно 1.3 раза.

3.2. Структура пламени $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}/\text{O}_2/\text{Ar}$

Для оценки предсказательной способности механизмов также необходима их проверка на базе данных, полученных для высоких температур. На рис. 4 приведены экспериментальные профили концентрации промежуточных соединений, зарегистрированные в пламени смеси $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}/\text{O}_2/\text{Ar}$ ($\phi = 1.3$) в работе [3]. Поскольку результаты работы [3] показали, что для реагентов, а также основных продук-

тов горения наблюдается удовлетворительное согласие экспериментальных и численных данных (с использованием моделей [2, 8]) в пределах погрешности эксперимента, здесь мы приводим результаты только для промежуточных соединений.

Из рис. 4 видно, что в целом все протестированные модели корректно описывают форму профилей и положение максимальных концентраций CH_4 , C_2H_2 и C_2H_4 . Отметим, что для этих легких углеводородов нельзя выделить механизм, обладающий наилучшей предсказательной способностью, так как эти модели сильно завышают максимальную концентрацию указанных веществ. На рис. 4 также представлены экспериментальные и численные данные для кислородсодержащих соединений, зарегистрированных в пламени оксида пропилена. Поскольку масс-спектрометрическая установка, использованная для измерения структуры пламен, не позволяет разделить пики, соответствующие пропену и кетену, на рис. 4 приведена их сумма. В целом можно говорить о

качественном согласии экспериментальных и численных данных в плане описания формы профилей молярных долей соединений, а также положения их максимальной концентрации.

Как видно из рис. 4, в случае формальдегида модель 1 существенно завышает его пикировую концентрацию, в то время как модели 2–5 обеспечивают лучшее согласие. Что касается ацетальдегида, то все использованные модели занижают его максимальную концентрацию, причем наиболее низкие значения дает модель 1. Все используемые модели завышают суммарную молярную долю пропена и кетена, при этом полученные по модели 1 значения оказываются примерно в три раза выше, чем в эксперименте. Как видно из рис. 4, результаты расчетов с помощью использованных моделей на качественном уровне корректно воспроизводят форму экспериментальных профилей молярных долей, а также положение максимумов концентраций HO_2 и H_2O_2 . Как говорилось в предыдущем параграфе, в условиях, соответствующих окислению в реакторе струйного перемешивания, наилучшей предсказательной способностью обладает модель 1. В реакторе струйного перемешивания интенсивное окисление $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ наблюдается при температуре выше 700 К, что вполне соответствует условиям низкотемпературного окисления, для которого важны реакции образования и расходования пероксидных соединений. Поэтому можно предположить, что именно модель 1, по сравнению с другими использованными моделями, наиболее точно описывает реакции образования перекиси водорода и пероксидного радикала. Можно ожидать, что модель 1 также будет более точно описывать профили концентраций H_2O_2 и HO_2 в пламенах $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}/\text{O}_2/\text{Ar}$. Это предположение подтверждает хорошее согласие измеренного профиля концентрации H_2O_2 , приведенного на рис. 4, с расчетом по модели 1. Однако для пероксидного радикала HO_2 предполагаемого преимущества модели 1 в плане достижения лучшего согласия с результатами измерений не получено, тогда как другие модели, напротив, гораздо лучше описывают эксперимент.

3.3. Анализ первичных путей превращения оксида пропилена

В данной работе был также проведен анализ путей превращения оксида пропилена

при низких и высоких температурах. Поскольку модель 1 продемонстрировала наилучшую предсказательную способность для описания данных, полученных в изотермическом реакторе струйного перемешивания, именно ее мы использовали для анализа основных путей окисления оксида пропилена. В случае низкотемпературного окисления анализировалась смесь с $\phi = 1.5$ при температуре, соответствующей максимальной скорости расходования $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (согласно модели 1 эта температура составляет 960 К). В условиях высоких температур анализ основных путей расходования оксида пропилена проводился для пламени смеси с $\phi = 1.3$. При этом температура в точке, соответствующей максимальной скорости расходования оксида пропилена, составила 1234 К. На рис. 5 представлена схема первичных путей расходования оксида пропилена.

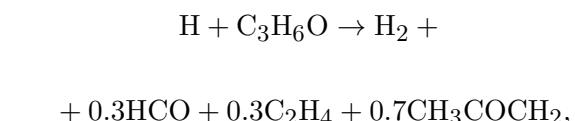
Нужно отметить тот факт, что в модели 1 в принципе полностью отсутствуют реакции изомеризации оксида пропилена в пропаналь и ацетон. На рис. 5 тонкими штриховыми линиями отмечено, на каком шаге предположительно (по анализу других механизмов превращения оксида пропилена) должны протекать эти реакции. Наибольший вклад (84.3 %) в процесс расходования оксида пропилена при низких температурах вносит реакция мономолекулярного распада с образованием формальдегида и этилена:



Однако при высоких температурах (в условиях стабилизированного на горелке пламени) вклад данной реакции уменьшается почти на 10 %. Также в данном механизме существует одна реакция, в которой молекула оксида пропилена распадается на два радикала:



Вклад данного канала составляет 3.77 % при низких температурах и увеличивается в 2.5 раза при переходе от низких температур к высоким. Радикал CH_3COCH_2 образуется из оксида пропилена в реакции отрыва атома водорода радикалами H и OH :



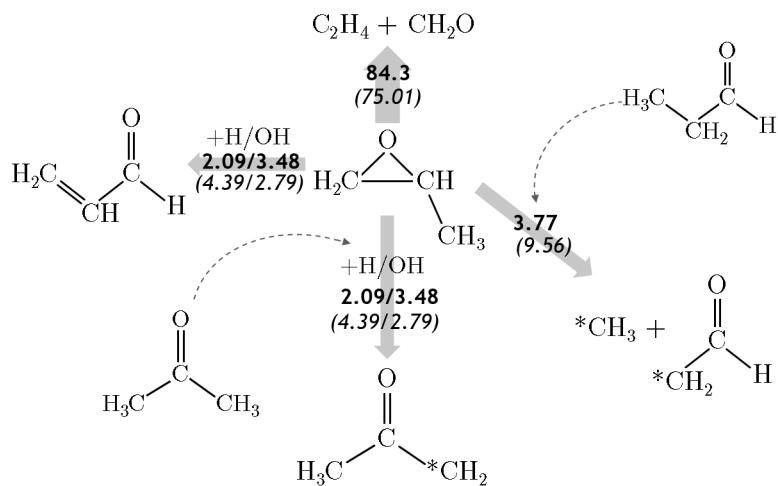
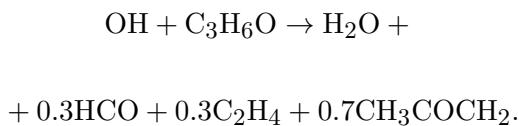
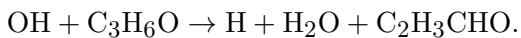
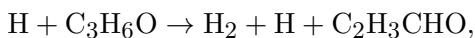


Рис. 5. Первичные пути расходования оксида пропилена в реакторе струйного перемешивания при подаче в него смеси $C_3H_6O/O_2/Ar$ с $\phi = 1.5$, $T = 960$ К (жирный шрифт) и в пламени смеси $C_3H_6O/O_2/Ar$ с $\phi = 1.3$, $T = 1234$ К (курсивные цифры, модель 1)



При низких температурах вклад данных реакций в суммарную скорость расходования составляет 2.09 и 3.48 % соответственно. Так же в данном механизме присутствуют две реакции отрыва атома водорода от молекулы оксида пропилена при взаимодействии с радикалами H и OH , в ходе которых образуется частица C_2H_3CHO :



В условиях низких температур вклад этих каналов в процесс распада молекулы оксида пропилена составляет 2.09 и 3.48 % соответственно. Вклад radicalных реакций с участием H и OH при переходе от низких температур к высоким меняется незначительно, а именно возрастает на $\approx 1.5 \div 2 \%$.

Основываясь на анализе первичных путей превращения оксида пропилена, описанном выше, нужно отметить существенный недостаток модели 1. Несмотря на то, что данная модель обеспечивает хорошее согласие экспериментальных и численных данных для систем, изученных в данной работе в условиях реактора струйного перемешивания, и качественно описывает данные, полученные для пламени,

на ее основе нельзя составить детальное представление о химических процессах, протекающих при окислении C_3H_6O . Судя по виду реакций, которые вносят основной вклад в процесс расходования оксида пропилена, эти реакции не могут быть элементарными. Соответственно в данный механизм его авторами были включены глобальные реакции с эффективными константами скоростей этих процессов, что с точки зрения детальной кинетики можно считать существенным недостатком данной модели. Для того чтобы получить детальное представление о процессах, протекающих при окислении топлива, и осуществить проверку работоспособности механизма, все реакции, включенные в механизм, должны быть элементарными. В противном случае при измерении концентрации промежуточных веществ, образование которых не описано в модели 1, невозможно корректно доработать данный механизм с точки зрения уточнения констант скоростей реакций.

Поэтому с целью детального анализа путей превращения оксида пропилена была составлена аналогичная схема, но уже с использованием модели 4. Модель 4 является наиболее новой среди протестированных в данной работе, в нее заложены константы скоростей реакций, полученные с помощью более современных методов. На рис. 6 представлена схема первичных путей распада оксида пропилена, рассчитанная по модели 4 (рис. 6). Как и в предыдущем случае, анализ проводился при темпе-

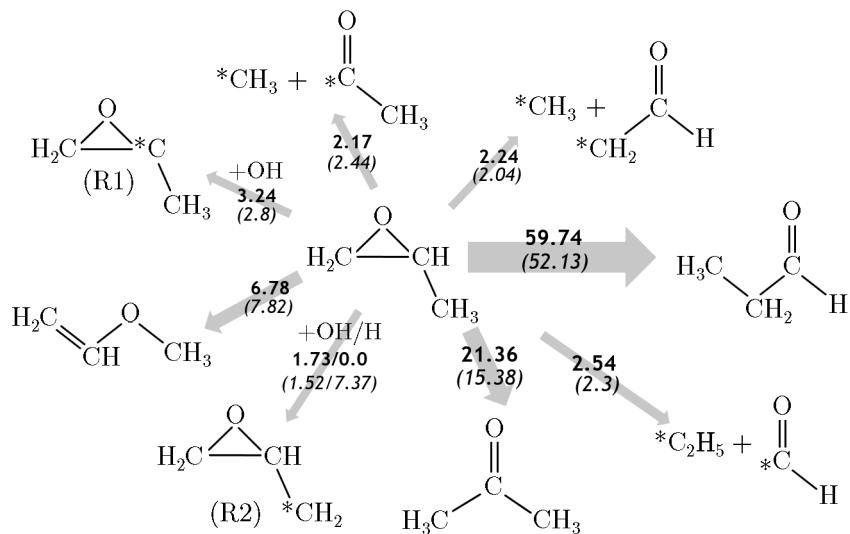


Рис. 6. Первичные пути расходования оксида пропилена в реакторе струйного перемешивания при подаче в него смеси $C_3H_6O/O_2/Ar$ с $\phi = 1.5$, $T = 950$ К (жирный шрифт) и в пламени смеси $C_3H_6O/O_2/Ar$ с $\phi = 1.3$, $T = 1256$ К (курсивные цифры, модель 4)

ратуре, соответствующей максимуму скорости расходования C_3H_6O , которая для модели 4 составляет 950 К в условиях низких и 1256 К в условиях высоких температур.

Как видно из схемы, приведенной на рис. 6, основным каналом расходования оксида пропилена является реакция его изомеризации в пропаналь, вклад которой составляет 59.74 %. Следующей является реакция изомеризации оксида пропилена в ацетон, ее вклад почти в три раза ниже по сравнению с предыдущим каналом (21.36 %). Далее по значимости идет реакция изомеризации оксида пропилена в метилвиниловый эфир ($H_2C=CHOCH_3$), вклад составляет 6.78 %. При переходе от низких температур к высоким на $\approx 6\%$ уменьшается вклад реакций изомеризации оксида пропилена в пропаналь и ацетон и, наоборот, увеличивается на $\approx 1\%$ вклад реакции изомеризации оксида пропилена в метилвиниловый эфир. Согласно модели 4 оксид пропилена расходуется также в реакциях отрыва атома водорода с образованием радикалов R1 (вклад 3.24 %) и R2 (вклад 1.78 %). Вклад этой реакции с образованием радикала R1 слабо (менее чем на 1 %) уменьшается при переходе от условий, соответствующих окислению в реакторе струйного перемешивания, к условиям стабилизированного на горелке пламени. Что же касается реакции отрыва атома водорода с образованием R2, то, напротив, в пламени вклад данного канала увеличивается практически в пять раз. Также в процесс рас-

ходования оксида пропилена вносят вклад реакции его распада на следующие пары радикалов: $C_2H_5 + HCO$ — 2.54 %, $CH_3 + CH_2CHO$ — 2.24 % и $CH_3 + CH_3CO$ — 2.17 %. Вклад реакций распада оксида пропилена на пары радикалов $CH_3 + CH_2CHO$, $CH_3 + CH_3CO$ и $HCO + C_2H_5$ при переходе от низких температур к высоким практически не изменяется.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В условиях изотермического реактора струйного перемешивания были получены новые экспериментальные данные по окислению оксида пропилена при атмосферном давлении в условиях низких температур. Пять детальных химико-кинетических механизмов были протестированы на базе полученных экспериментальных результатов. Установлено, что наилучшей предсказательной способностью обладает модель 1.

2. Проведено тестирование пяти механизмов превращения оксида пропилена путем соопытования результатов расчета химической структуры пламени оксида пропилена с ранее полученными экспериментальными результатами. Существенные количественные расхождения наблюдаются при использовании модели 1.

3. Анализ первичных путей распада молекулы оксида пропилена показал, что в модели 1 отсутствуют реакции его изомеризации.

Был также сделан вывод о том, что переход от низких температур к высоким не приводит к существенному изменению путей расходования C_3H_6O .

4. Анализ путей расходования осида пропилена показал, что поскольку модель 1 содержит глобальные химические реакции с эффективными константами скоростей, то ее «простое» улучшение с использованием экспериментальных данных по концентрации отдельных веществ практически не представляется возможным. Требуется исключить из этого механизма глобальные реакции и включить в него элементарные химические реакции.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Институту химической кинетики и горения СО РАН (номер регистрации FWGF-2021-0001).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ranzi E., Frassoldati A., Grana R., Cuoci A., Faravelli T., Kelley A. P., Law C. K. Hierarchical and comparative kinetic modeling of laminar flame speeds of hydrocarbon and oxygenated fuels // *Prog. Energy Combust. Sci.* — 2012. — V. 38, N 4. — P. 468–501. — DOI: 10.1016/j.pecs.2012.03.004.
2. Capriolo G., Alekseev V. A., Konnov A. A. An experimental and kinetic study of propanal oxidation // *Combust. Flame.* — 2018. — V. 197. — P. 11–21. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2018.07.004.
3. Knyazkov D. A., Dmitriev A. M., Korobeinichev O. P., Osipova K. N., Pio G., Shmakov A. G., Salzano E. Structure of premixed flames of propylene oxide: Molecular beam mass spectrometric study and numerical simulation // *Proc. Combust. Inst.* — 2021. — V. 38, N 2. — P. 2467–2475. — DOI: 10.1016/j.proci.2020.06.336.
4. Lifshitz A., Tamburu C. Isomerization and decomposition of propylene oxide. Studies with a single-pulse shock tube // *J. Phys. Chem. A.* — 1994. — V. 98, N 4. — P. 1161–1170. — DOI: 10.1021/j100055a020.
5. Burluka A. A., Harker M., Osman H., Sheppard C. G. W., Konnov A. A. Laminar burning velocities of three C_3H_6O isomers at atmospheric pressure // *Fuel.* — 2010. — V. 89, N 10. — P. 2864–2872. — DOI: 10.1016/j.fuel.2010.02.004.
6. Ramalingam A., Minwegen H., Fenard Y., Heufer K. A. Insights into the oxidation of propylene oxide through the analysis of experiments and kinetic modeling // *Proc. Combust. Inst.* — 2021. — V. 38, N 1. — P. 459–467. — DOI: 10.1016/j.proci.2020.06.290.
7. Dong S., Wagnon S. W., Pratali Maffei L., et al. A new detailed kinetic model for surrogate fuels: C3MechV3.3 // *Applications Energy Combust. Sci.* — 2022. — V. 9. — 100043. — DOI: 10.1016/j.jaecs.2021.100043.
8. Pio G., Palma V., Salzano E. Comparison and validation of detailed kinetic models for the oxidation of light alkenes // *Ind. Eng. Chem. Res.* — 2018. — V. 57, N 21. — P. 7130–7135. — DOI: 10.1021/acs.iecr.8b01377.
9. Osipova K. N., Zhang X., Sarathy S. M., Korobeinichev O. P., Shmakov A. G. Ammonia and ammonia/hydrogen blends oxidation in a jet-stirred reactor: Experimental and numerical study // *Fuel.* — 2022. — V. 31. — 122202. — DOI: 10.1016/j.fuel.2021.122202.
10. Cool T. A., Nakajima K., Taatjes C. A., McIlroy A., Westmoreland P. R., Law M. E., Morel A. Studies of a fuel-rich propane flame with photoionization mass spectrometry // *Proc. Combust. Inst.* — 2005. — V. 30, N 1. — P. 1681–1688. — DOI: 10.1016/j.proci.2004.08.103.
11. <https://www.nist.gov/pml/electron-impact-cross-sections-ionization-and-excitation-database>.

Поступила в редакцию 07.12.2022.

После доработки 15.02.2023.

Принята к публикации 01.03.2023.