

ВАЛИДАЦИЯ ДЕТАЛЬНЫХ КИНЕТИЧЕСКИХ МЕХАНИЗМОВ ПРИ ЧИСЛЕННОМ МОДЕЛИРОВАНИИ САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ И ПИРОЛИЗА ПРОПЕНА В УДАРНЫХ ВОЛНАХ*

А. Э. Козаченко¹, Г. Л. Агафонов², А. С. Бетев³, А. М. Тереза⁴, С. П. Медведев⁵

Аннотация: Исследована возможность использования детальных кинетических механизмов (ДКМ) для численного моделирования самовоспламенения и пиролиза пропена (C_3H_6) за отраженными ударными волнами. Рассматривались четыре ДКМ, представленные в литературе. Расчетные значения задержек самовоспламенения τ сравнивались с измеренными для смесей пропена с аргоном и кислородом и с воздухом в диапазоне коэффициента избытка горючего ϕ от 0,5 до 2,0 при температурах 1000–1760 К и давлениях 2–40 атм. При численном моделировании пиролиза рассчитывались временные профили концентрации атомов H в смесях пропена с аргоном для начальных концентраций пропена 2–30 ppm при давлениях 0,3–4,7 атм. Удалось достаточно точно предсказать значения τ , но ни один из используемых ДКМ не позволил даже удовлетворительно воспроизвести экспериментальные данные по пиролизу C_3H_6 . Анализ показал, что для улучшения описания пиролиза пропена необходимо уточнять значения констант скорости распада C_3H_6 и радикала aC_3H_5 с учетом их зависимости от давления.

Ключевые слова: пропен; задержка самовоспламенения; пиролиз; ударные волны; численное моделирование; детальный кинетический механизм

DOI: 10.30826/CE25180401

EDN: VHVQQK

Литература

1. Phung T. K., Pham T. L. M., Vu K. B., Busca G. (Bio)propylene production processes: A critical review // J. Environmental Chemical Engineering, 2021. Vol. 9. No. 3. P. 105673. doi: 10.1016/j.jece.2021.105673.
2. ГОСТ 25043–2013. Пропилен. Технические условия. — М.: Стандартинформ, 2019. 9 с.
3. Kaminsky W. Recycling of polymers by pyrolysis // J. Phys. — Paris, 1993. Vol. 3. No. 4. P. 1543–1552. doi: 10.1134/S1023193508080077.
4. Zhang G. H., Zhua J. F., Okuwaki A. Prospect and current status of recycling waste plastics and technology for converting them into oil in China // Resour. Conserv. Recy., 2007. Vol. 50. No. 3. P. 231–239. doi: 10.1016/j.resconrec.2006.11.007.
5. Williams P. T. Pyrolysis of waste tyres: A review // Waste Manage., 2013. Vol. 33. P. 1714–1728. doi: 10.1016/j.wasman.2013.05.003.
6. Czajczyńska D., Anguilano L., Ghazal H., Krzyżyńska R., Reynolds A. J., Spencer N., Jouhara H. Potential of pyrolysis processes in the waste management sector // Thermal Science Engineering Progress, 2017. Vol. 3. P. 171–197. doi: 10.1016/j.tsep.2017.06.003.
7. Morganti K. J., Foong T. M., Brear M. J., da Silva G., Yang Y., Dryer F. L. The research and motor octane numbers of liquefied petroleum gas (LPG) // Fuel, 2013. Vol. 108. P. 797–811. doi: 10.1016/j.fuel.2013.01.072.
8. Orkin V. L., Poskrebyshv G. A., Kurylo M. J. Rate constants for the reactions between OH and perfluorinated alkenes // J. Phys. Chem. A, 2011. Vol. 115. No. 24. P. 6568–6574. doi: 10.1021/jp201663j.
9. Агафонов Г. Л., Власов П. А., Смирнов В. Н. Образование сажи при пиролизе бензола, метилбензола и этилбензола в ударных волнах // Кинетика и катализ, 2011. Т. 52. № 3. С. 368–381.
10. Wang H., Dames E., Sirjean B., Sheen D. A., Tango R., Violi A., Lai J. Y. W., Egolfopoulos F. N., Davidson D. F., Hanson R. K., Bowman C. T., Law C. K., Tsang W., Cernan-sky N. P., Miller D. L., Lindstedt R. P. A high-temperature chemical kinetic model of *n*-alkane (up to *n*-dodecane), cyclohexane, and methyl-, ethyl-, *n*-propyl and *n*-butyl-cyclohexane oxidation at high temperatures. JetSurF version 2.0, 2010.

* Научно-исследовательская работа выполнена за счет субсидии, выделенной ФИЦ ХФ РАН на выполнение госзадания № 122040500073-4.

¹ Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук; НИЯУ МИФИ «Национальный исследовательский ядерный университет Московский инженерно-физический институт», angelificher@gmail.com

² Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, gennady_l@mail.ru

³ Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, asbetev@gmail.com

⁴ Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, tereza@chph.ras.ru

⁵ Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, s_p_medvedev@chph.ras.ru

11. Zhou C. W., Li Y., Burke U., Banyon C., Somers K. P., Ding S., Curran H. J. An experimental and chemical kinetic modeling study of 1, 3-butadiene combustion: Ignition delay time and laminar flame speed measurements // *Combust. Flame*, 2018. Vol. 197. P. 423–438. doi: 10.1016/j.combustflame.2018.08.006.
12. Tereza A. M., Medvedev S. P., Smirnov V. N. Self-ignition and pyrolysis of acetone behind reflected shock waves // *Acta Astronaut.*, 2020. Vol. 176. P. 653–661. doi: 10.1016/j.actaastro.2020.03.045.
13. Xia W., Peng C., Zou C., Liu Y., Lu L., Luo J., Shi H. Shock tube and modeling study of ignition delay times of propane under O₂/CO₂/Ar atmosphere // *Combust. Flame*, 2020. Vol. 220. P. 34–48. doi: 10.1016/j.combustflame.2020.06.024.
14. Тереза А. М., Агафонов Г. Л., Медведев С. П., Мохин Г. Н. Особенности температурной конверсии продуктов пиролиза полипропилена и автомобильных шин // *Горение и взрыв*, 2020. Т. 13. № 3. С. 51–59. doi: 10.30826/CE20130305. EDN: TTBDLX.
15. Тереза А. М., Андержанов Э. К. Влияние реакции CH₃ + O₂ на кинетику самовоспламенения углеводородов при высоких температурах // *Хим. физика*, 2019. Т. 38. № 8. С. 58–63.
16. Tereza A. M., Medvedev S. P., Smirnov V. N. Chemiluminescence of electronically excited species during the self-ignition of acetylene behind reflected shock waves // *Acta Astronaut.*, 2021. Vol. 181. P. 612–619. doi: 10.1016/j.actaastro.2020.09.048.
17. Hanfeng J., Wenhao Y., Wei L., Jiuzhong Y., Zhongyue Z., Long Z., Yuyang L., Fei Q. Combustion chemistry of aromatic hydrocarbons // *Prog. Energ. Combust.*, 2023. Vol. 96. P. 101076. doi: 10.1016/j.peccs.2023.101076.
18. Wang Y., Wang Y., Chen X., Xie S., Böttler H., Scholtissek A., Chen Z. Forced ignition of cool, warm and hot flames in a laminar non-premixed counterflow of DME versus air // *P. Combust. Inst.*, 2024. Vol. 40. No. 1-4. P. 105222. doi: 10.1016/j.proci.2024.105222.
19. Басевич В. Я., Беляев А. А., Фролов С. М. Механизмы окисления и горения нормальных алкановых углеводородов: переход от C₁–C₃ к C₄H₁₀ // *Хим. физика*, 2007. Т. 26. № 7. С. 37–44.
20. Арсентьев С. Д., Тавадян Л. А., Брюков М. Г., Паланкочева А. С., Беляев А. А., Арутюнов В. С. Кинетическое моделирование окисления пропана при температурах 700–1100 К // *Хим. физика*, 2022. Т. 16. № 11. С. 3–14.
21. CHEMKIN-Pro 15112 Reaction Design. — San Diego, CA, USA, 2011. CK-TUT-10112-1112-UG-1.
22. Kee R. J., Rupley F. M., Miller J. A., Coltrin M. E., Grcar J. F., Meeks E., Moffat H. K., Lutz A. E., Dixon-Lewis G., Smooke M. D., Warnatz J., Evans G. H., Larson R. S., Mitchell R. E., Petzold L. R., Reynolds W. C., Caracotsios M., Stewart W. E., Glarborg P., Wang C., Adigun O. CHEMKIN Collection, Release 3.6. — San Diego, CA, USA: Reaction Design, Inc., 2000.
23. Turanyi T. Sensitivity analysis of complex kinetic systems. Tools and applications // *J. Math. Chem.*, 1990. Vol. 5. No. 3. P. 203–248. doi: 10.1007/BF01166355.
24. Burke S. M., Burke U., Mc Donagh R., Mathieu O., Osorio I., Keesee C., Curran H. J. An experimental and modeling study of propene oxidation. Part 2: Ignition delay time and flame speed measurements // *Combust. Flame*, 2015. Vol. 162. No. 2. P. 296–314. doi: 10.1016/j.combustflame.2014.07.032.
25. Hung W. C., Tsai C. Y., Matsui H., Wang N. S., Miyoshi A. Experimental and theoretical study on the thermal decomposition of C₃H₆ (propene) // *J. Phys. Chem. A*, 2015. Vol. 119. No. 8. P. 1229–1237. doi: 10.1021/jp5102169.
26. Weber I., Golka L., Olzmann M. Thermal decomposition of propene: A shock-tube/H-ARAS and modeling study // *P. Combust. Inst.*, 2017. Vol. 36. No. 1. P. 299–306. doi: 10.1016/j.proci.2016.06.091.
27. Кузнецов Н. М. Кинетика мономолекулярных реакций. — М.: Наука, 1982. 224 с.
28. Baulch D. L., Cobos C., Cox R. A., Esser C., Frank P., Just T., Warnatz J. Evaluated kinetic data for combustion modelling // *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1992. Vol. 21. P. 411. doi: 10.1063/1.555908.

Поступила в редакцию 19.05.2025

После доработки 30.06.2025

Принята к публикации 07.07.2025