

УДК 004.421

Б.А. Урмашев *, Д.Б. Айтмукаш, А.А. Ниязбаев, Е.А. Куралов, А.Т. Турсынбай

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Республика Казахстан, г. Алматы

* E-mail: baidaulet.urmashev@kaznu.kz

Моделирование горения пропана-кислородной смеси с использованием систематических процедур упрощения кинетических механизмов

Теоретически исследовано влияние стехиометрии пропано кислородной смеси на скорость производства окислов углеводорода. Для разработки кинетического механизма при горении богатых смесей пропан – кислород, были выбраны такие механизмы, как GRI 3.0 Mechanism, n Butane/oxygen/argon Mechanism, Saudi Aramco 1.3 Mechanism. Экспериментальные данные были взяты из [3] и были сравнены с результатами расчетов при помощи вышеуказанных механизмов. И среди этих трех механизмов к экспериментальным данным были близки данные, полученные с использованием механизма GRI 3.0. Разработан редуцированный механизм, позволяющий описывать горение пропана в богатых смесях при повышенных давлениях. Полученный после редуцирования кинетический механизм, состоящий из 33 веществ и 138 реакций (из них 9 необратимые и 129 обратимые) будет называться далее скелетным. Данный механизм описывает кинетику горения пропана и образования загрязняющих веществ при температурах 1200 2000 К, стехиометрическом соотношении пропан/кислород ($\phi = 2$) и давлении до 8 бар. Проведено тестирование модели на экспериментальных данных по времени задержки воспламенения, по конверсии пропана при высокотемпературном окислении, по изменению концентраций компонентов. Тестирование модели выполнено при начальных температурах смеси 1200 2000 К, давлении $p_0 = 8$ бар и стехиометрическом соотношении топливо/кислород $\phi = 2$.

Ключевые слова: Горение, стехиометрия, редуцирование, пропан, кислород, механизм, индекс важности.

B.A. Urmashiev, D.B. Aytmukash, A.A. Niyazbayev, E.A. Kuralov, A.T. Tursunbay
Modeling of combustion a propane-oxygen mixture using the systematic facilitation procedures of kinetic mechanisms

Theoretical research of effect of stoichiometry's propane oxygen mixture on the rate of production of hydrocarbon oxides. Mechanisms were selected such as GRI 3.0 Mechanism, n Butane / oxygen / argon Mechanism, Saudi Aramco 1.3 Mechanism for developing the kinetic mechanism in combustion of wealthy mixtures propane – oxygen. Experimental data were taken from [3] and have been compared with the results of calculations by means of the aforementioned mechanisms. Among these three mechanisms were close to the data to experimental data that have been obtained with the use of GRI 3.0. Was developed by the reduced mechanism to describe the combustion propane in wealthy mixtures at high pressures. Obtained after the reduction kinetic mechanism (hereinafter – Skeletal mechanism) consists of 33 substances and 138 reactions (9 of them irreversible and 129 are reversible). Skeletal mechanism describes the kinetics of combustion a propane and formation of polluting substances at temperatures of 1200 2000 K, a stoichiometric ratio of propane / oxygen ($\phi = 2$) and a pressure of 8 bar. A model testing was conducted on of the experimental data on the ignition delay time, the conversion of propane at high temperature oxidation, change component concentrations. Testing the model is fulfilled for the initial mixture temperature 1200 2000K, for the pressure $p_0 = 8$ bar and a stoichiometric fuel / oxygen $\phi = 2$.

Key words: Combustion, stoichiometry, reduction, propane, oxygen, mechanism, importance index.

Б.А. Урмашев, Д.Б. Айтмұқаш, А.А. Ниязбаев, Е.А. Құралов, А.Т. Тұрсынбай
**Пропан - оттегі қоспасының жануын кинетикалық механизмдерді жеңілдетудің
жүйелік рәсімдерін қолдану арқылы модельдеу**

Пропан оттек қоспасы стехиометриясының көмірсутек тотықтарының өндірілу жылдамдығына әсері теориялық тұрғыда зерттелді. Пропан оттек отынға бай қоспасының жануы кезіндегі кинетикалық механизмді әзірлеу үшін келесідей механизмдер таңдап алынды: GRI 3.0 Mechanism, n Butane/oxygen/argon Mechanism, Saudi Aramco 1.3 Mechanism. Тәжірибелік мәліметтер [3] тен алынды және жоғарыда аталған механизмдер көмегімен алынған есептеулердің нәтижелерімен салыстырылды. Аталған үш механизмнің ішінен тәжірибе нәтижелеріне ең жақын нәтиже GRI 3.0 механизмі көмегімен алынды. Отынға бай қоспалардағы пропанның жоғары қысымда жануын сипаттауға мүмкіндік беретін редуцияланған механизм жасап шығарылды. Редуциялаудан кейін алынған механизм (бұдан былай – Қаңқалы механизм) 33 заттектен және 138 реакциядан (оның ішінде 9 ы қайтымсыз, 129 ы қайтымды) тұрады. Қаңқалы механизм пропанның жануының кинетикасын және 1200 2000 К температурада пропан мен оттектің ($\phi = 2$) стехиометриялық қатынасында, 8 бар ға дейінгі қысымда ластаушы заттардың пайда болуын сипаттайды. Тұтану кідірісінің уақыты бойынша, жоғары температуралық тотығу кезінде пропанның конверсиялануы бойынша және компоненттердің концентрацияларының өзгеруі бойынша тәжірибелік мәліметтерде үлгінің тестіленуі жүргізілді. Үлгінің тестіленуі қоспаның 1200 2000 К бастапқы температураларында, $p_0 = 8$ бар қысымда және отын/оттек қоспасының $\phi = 2$ стехиометриялық қатынасында жүргізілді. **Түйін сөздер:** Жану, стехиометрия, редуциялау, пропан, оттегі, механизм, маңыздылық индексі.

1. Введение

Горение углеводородов - это очень быстро проходящий и очень сложный процесс. При горении углеводородов образуется очень много различных веществ. Все эти вещества по возможности должны входить в состав детального кинетического механизма. Детальные кинетические механизмы для описания окисления углеводородов могут состоять из десятков/сотен веществ и сотен/тысяч элементарных реакций. По увеличению числа веществ и реакции увеличивается вычислительная сложность. Кинетические модели, основанные на детальных механизмах сложных химических реакций, как правило, представляют собой системы дифференциальных уравнений большой размерности. Размерность определяется списком веществ, который часто превышает $10^2 - 10^3$ реагентов (например, нефтехимические процессы, некоторые реакции горения). Для анализа механизма реакций большой размерности требуется точное описание поведения лишь нескольких веществ, которые называются целевыми. Возникает задача замены исходной системы системой меньшей размерности, в каком-то смысле эквивалентной исходной, сохраняющей при этом изменение концентраций целевых веществ [1]. Задача совместного моделирования гидродинамики и химических превращений может быть успешно решена в случае использования значительно упрощенного «редуцированного» механизма, полученного из детального механизма и описывающего процесс горения с требуемой точностью для выбранного диапазона составов, температур и давлений.

2. Выбор кинетического механизма образования окислов углерода при горении пропана в богатых смесях

Для разработки кинетического механизма, его редуцирования и проверки использовался программный пакет для физико-химического моделирования Chemical Workbench [2],

содержащей множество процедур и функций, облегчающих постановку задач, связанных с исследованием химической кинетики газофазных и гетерогенных процессов, их решение и анализ. Для разработки кинетического механизма при горении богатых смесей пропан - кислород, были выбраны такие механизмы, как GRI- 3.0 Mechanism, n-Butane/oxygen/argon Mechanism, Saudi Aramco 1.3 Mechanism. Экспериментальные данные были взяты из [3] и были сравнены с результатами расчетов при помощи вышеуказанных механизмов. И среди этих трех механизмов к экспериментальным данным были близки данные, полученные с использованием механизма GRI-3.0 (Рисунок 1).

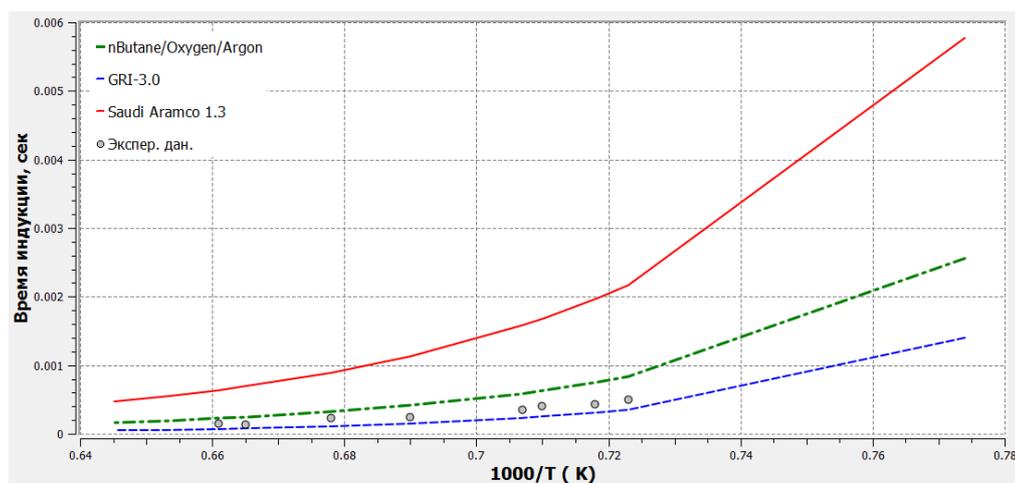


Рисунок 1 – Зависимость времени индукции от входной температуры: линия – Saudi Aramco 1.3, пунктир с точкой – n Butane/Oxygen/Argon, пунктир – GRI – 3.0, круги – экспериментальные данные.

GRI - 3.0 оптимизированный механизм, разработанный, чтобы моделировать сгорание природного газа. Он содержит 325 реакции и 53 вещества. Редуцированный механизм был получен с помощью модуля, входящего в состав CWB Reduction Module. Редуцирование кинетического механизма проводилось в три этапа. На первом и втором этапе детальный механизм, описывающий горение пропана, уменьшался до скелетного механизма, который описывает такое же поведение данного процесса, как и детальный, но имеет значительно меньше реакций и веществ, причем все реакций элементарные. На третьем этапе редуцирования из скелетного механизма был получен редуцированный механизм, который имеет такое же описание поведения окисления пропана для богатых смесей, как и детальный, но количество реакций и веществ должно быть таким, чтобы его можно было использовать как в модели разряда, так и в CFD.

3. Разработка скелетного механизма горения пропана

При упрощении механизмов до скелетного применяются математические алгоритмы выбора наиболее важных веществ и элементарных стадий для правильного описания процесса. Для получения скелетного механизма из детального, который описывает те же свойства и поведение процесса горения пропана в следующем диапазоне начальных условий:

- Начальная температура: 1200 – 2000K

- Начальное давление: 8 бар
- Стехиометрическое соотношение пропан/кислород $\phi = 2$

решаем следующие задачи:

- Идентифицировать и удалить ненужные вещества с помощью метода DRG (Direct Relation Graph – граф прямых связей)[4].
- Идентифицировать и удалить ненужные реакции с помощью метода CSP (Calculation Singular Perturbation – вычисление сингулярных возмущений)[4].
- Идентифицировать и удалить дополнительные ненужные вещества и реакции с помощью метода DSA (Direct Sensitive Analysis – прямой анализ чувствительности)[5].

Использованные методы считаются наиболее эффективными и простыми подходами[5]. При получении упрощенного механизма по разными методами используется одна и та же процедура. Алгоритм ставит в соответствие к каждой реакции число (веществу в случае DRG и реакцию в случае CSP) – индекс важности. Для DRG и CSP индекс важности нормирован и принимает значение от нуля до единицы. Для метода DSA он не нормирован, принимает любые неотрицательные значение, и чем больше это число, тем важнее реакция(вещества). В упрощенный механизм входят только те вещества(реакции), для которых индекс важности выше порогового значения. Через него можно контролировать число веществ и реакций в упрощенном механизме, и следовательно, влиять на точность описания процесса упрощенным механизмом. Меняя значение порогового индекса можно управлять степенью упрощения механизма и получать механизмы разных размеров и разной точности. Если пороговый индекс слишком мал, не удастся упростить механизм – из него просто ничего не может быть исключено. Если пороговый индекс слишком велик, то в механизме не останется путей превращения реагентов в продукты и химический процесс просто перестанет идти. Поэтому упрощение механизма отдельным методом сводится к нахождению оптимального значения порогового индекса, при котором механизм уменьшен настолько, что дальнейшее увеличение порогового индекса приведет к слишком большой погрешности. Размеры механизмов, полученных разными методами при начальной температуре 1500 К и давлении 8 бар приведены в таблице 1.

4. Результаты

После расчета с использованием детального и редуцированного (после метода DRG) механизмов, можно увидеть зависимость времени индукции от начальной температуры на рисунке 2 и изменение температуры по времени при заданной входной температуре на рисунок 3, и надо отметить, что на графике линии вполне совпадают. Значит полученным редуцированным механизмом можно исследовать горение пропана с кислородом как в детальном механизме.

После применения метода DRG в механизме осталось 33 вещества и 210 реакции. Этот механизм дальше оптимизируем методом CSP (Рисунок 4 и 5).

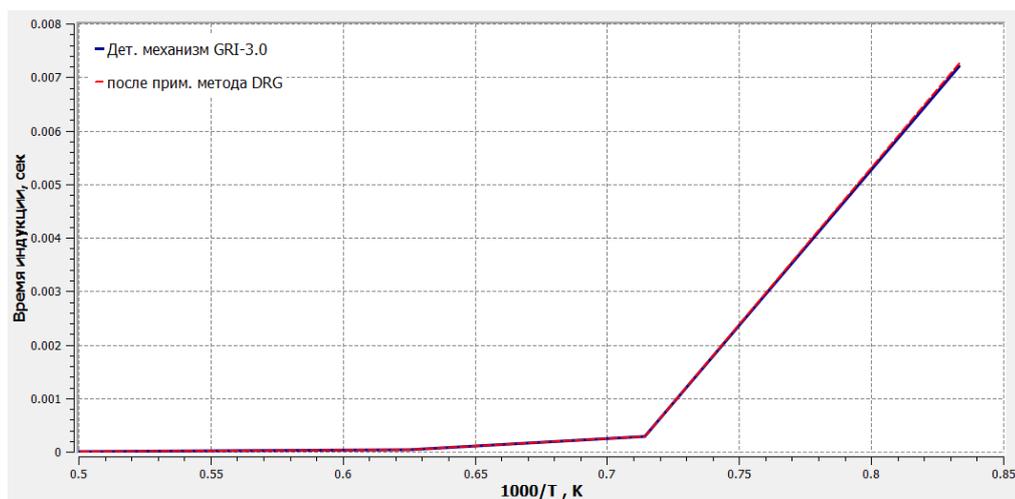


Рисунок 2 – Зависимость времени индукции от входной температуры

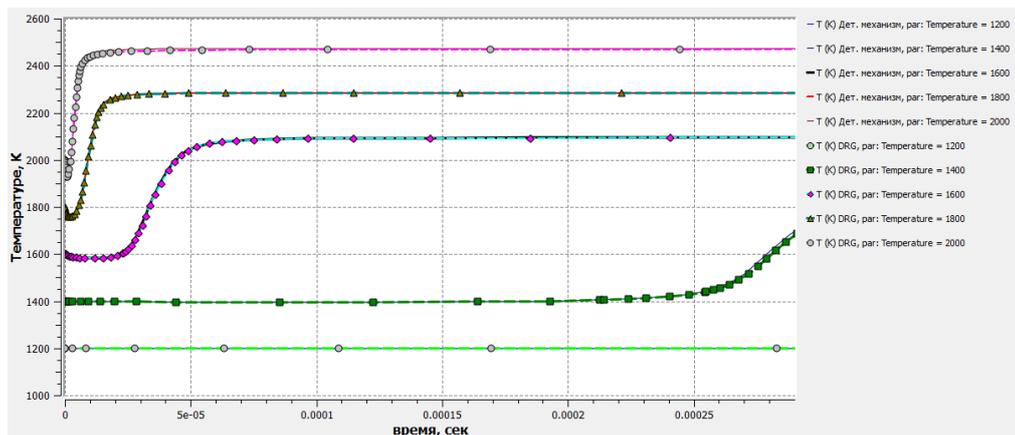


Рисунок 3 – Изменение температуры по времени при заданной входной температуре

После применения метода редуцирования CSP в механизме осталось 33 вещества и 185 реакций. Для получения более оптимизированного механизма в последнюю очередь применяем метод DSA(рисунок 6 и 7).

После применения метода DSA получили скелетный механизм горения пропана в кислороде. Здесь линиями обозначены изменения температуры во времени и пунктирной линией обозначены изменения температуры во времени после метода DSA.

В графике заметно несовпадение линии с пунктирной линией. Это из-за упрощения механизма. Несовпадение показывает насколько упрощена детальный механизм.

Полученный после редуцирования кинетический механизм, состоящий из 33 веществ и 138 реакций(из них 9 необратимые и 129 обратимые) будет называться далее скелетным. Данный механизм описывает кинетику горения пропана и образования загрязняющих веществ при температурах 1200-2000 К, стехиометрическом соотношении пропан/кислород ($\phi = 2$) и давлении до 8 бар.

Скелетный механизм горения пропана является еще довольно большим. Поэтому для редуцирования скелетного механизма используем экспертный анализ.

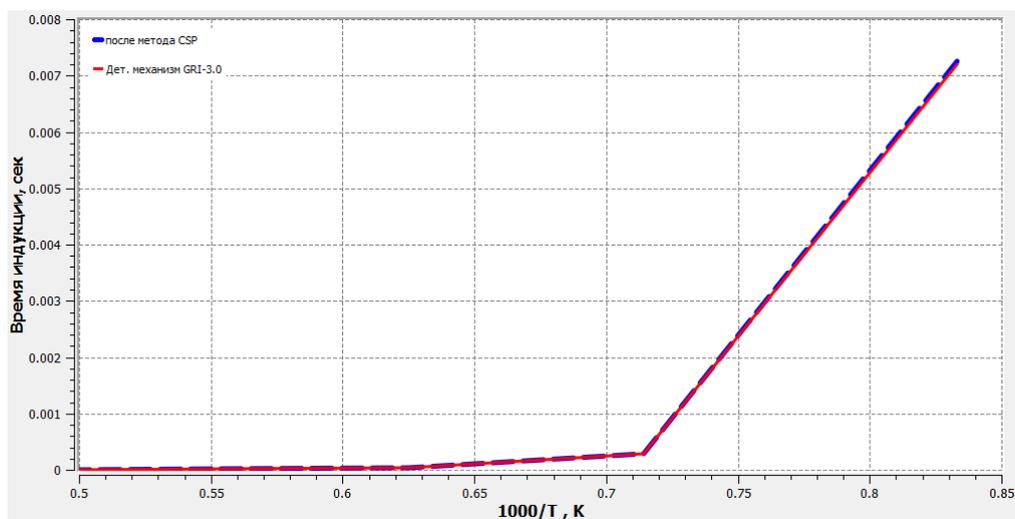


Рисунок 4 – Зависимость времени индукции от входной температуры

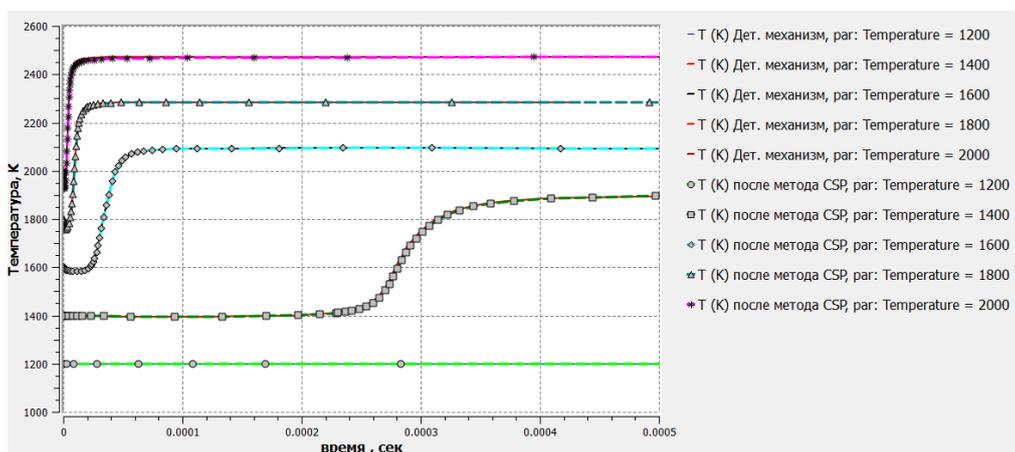


Рисунок 5 – Изменение температуры по времени при заданной входной температуре

Таблица 1. – Размеры механизмов, полученных после редуцирования реакций стехиометрического горения пропана в кислороде ($\phi = 2$) с начальной температурой 1500 К при давлении 8 бар.

Механизм	Вещества	Реакций
Детальный	53	325
DRG	33	210
CSP	33	185
DSA	33	138

Для этого используем диаграмму путей реакций в каждый момент времени горения пропана при начальной температуре 1500 К и давлении 8 бар [6]. По этой диаграмме были определены основные пути гибели исходных веществ и образования продуктов.

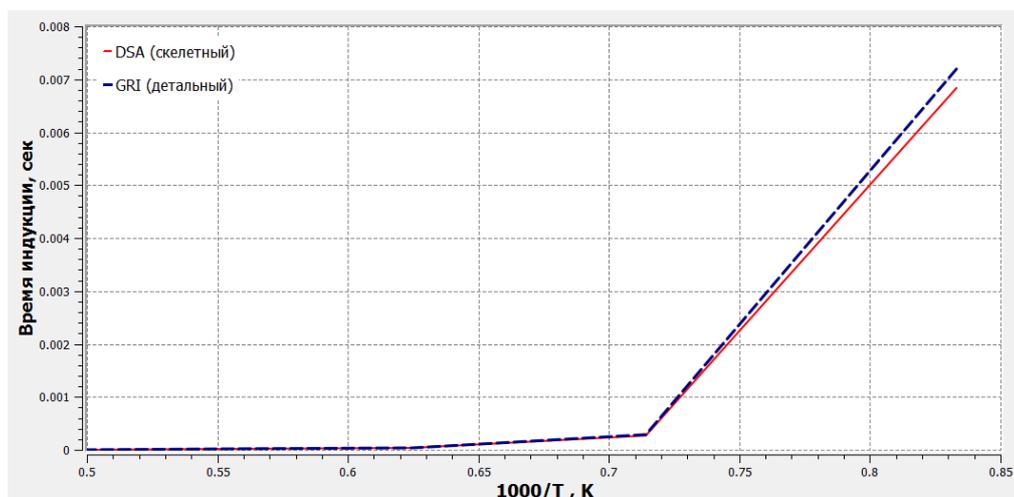


Рисунок 6 – Зависимость времени индукции от входной температуры

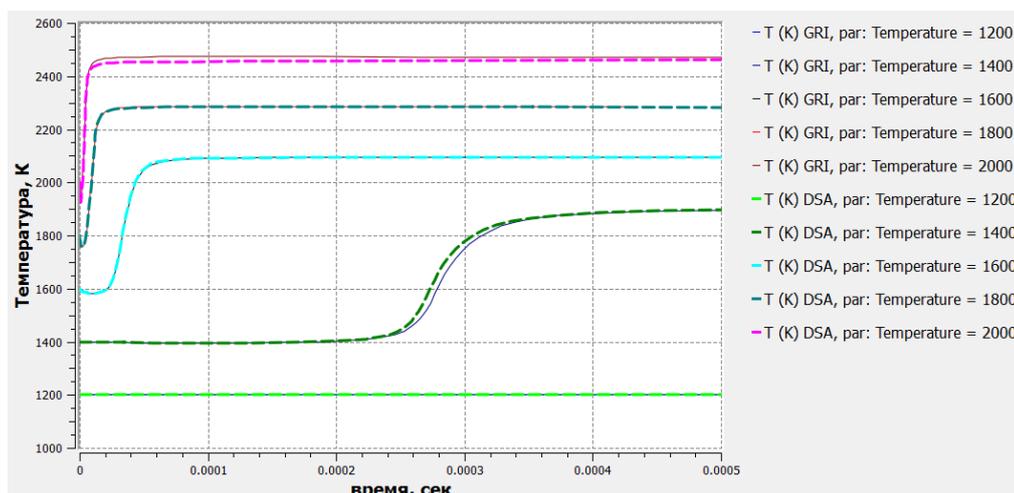
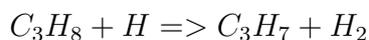


Рисунок 7 – Изменение температуры по времени при заданной входной температуре

На рисунке 9 можно заметить, что пропан в основном разлагается на реагенты C_3H_7 , C_2H_5 , CH_3 , CH_4 и с участием кислорода появляются очень много разных промежуточных веществ. Рассмотрим из диаграммы один путь разложения пропана:



Теперь, для того чтобы исключить промежуточные стадии из механизма, надо определить, в каких главных реакциях образуется радикал C_3H_7 . На рисунке 9 видно что основная реакция гибели пропана в рассматриваемый момент времени, это



Аналогичным образом выделяются и другие реакции из цепи разложении пропана,

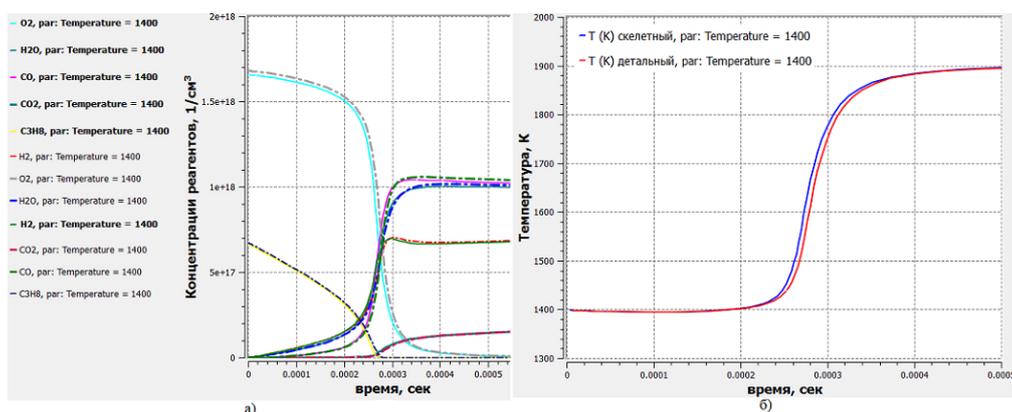


Рисунок 8 – Поведение основных концентраций а) и температуры б) в процессе горения смеси пропан – кислород ($C_3H_8 : O_2 = 2:1$), полученных с использованием GRI 3.0 механизма (жирный шрифт и пунктирная линия с точками) и редуцированного механизма в процессе горения пропана реакции для давления 8 бар. и начальной температуре 1500 К.

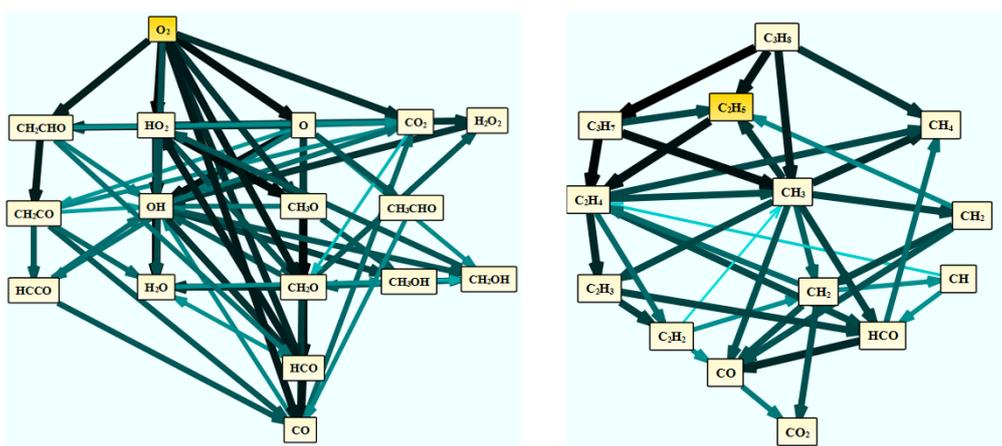
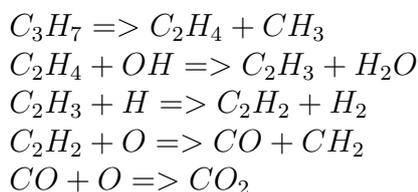
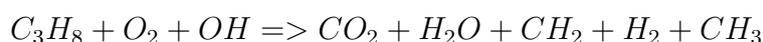


Рисунок 9 – Диаграмма путей реакций гибели исходных веществ в момент времени в процессе горения пропана при давлении 8 бар и начальной температуре 1500 К.



которые дают одну глобальную реакцию, описывающую всю эту цепь:



По истечению времени появляются различные вещества и некоторые из них объединяются в одно вещество. Все эти реакции проходят в течение некоторой милли/микро секунды и у этих реакций скорость прохождения очень высокая. На рисунке 10 наблюдается скорость образования монооксида углерода по времени. Самая высокая скорость

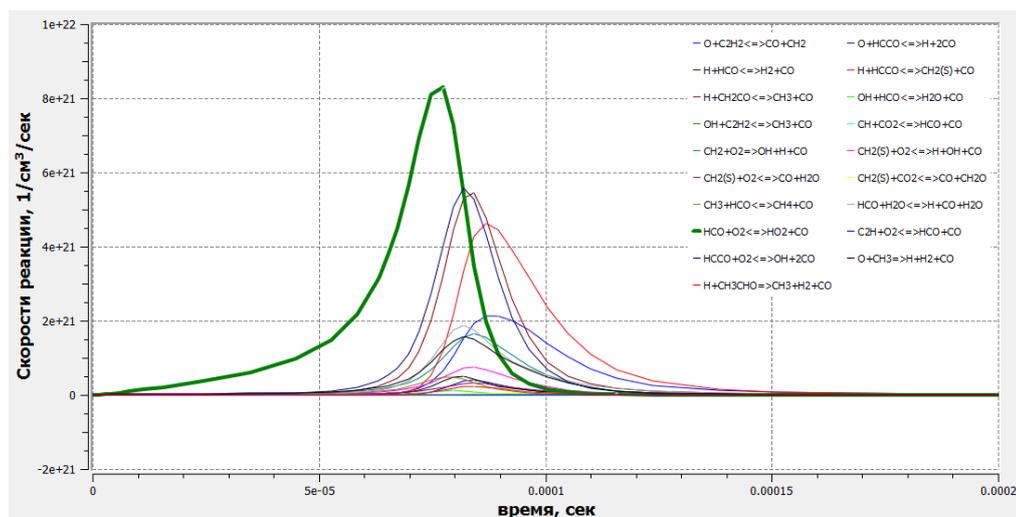


Рисунок 10 – Скорости реакции образования газа в процессе горения пропана при давлении 8 бар и начальной температуре 1500 К.

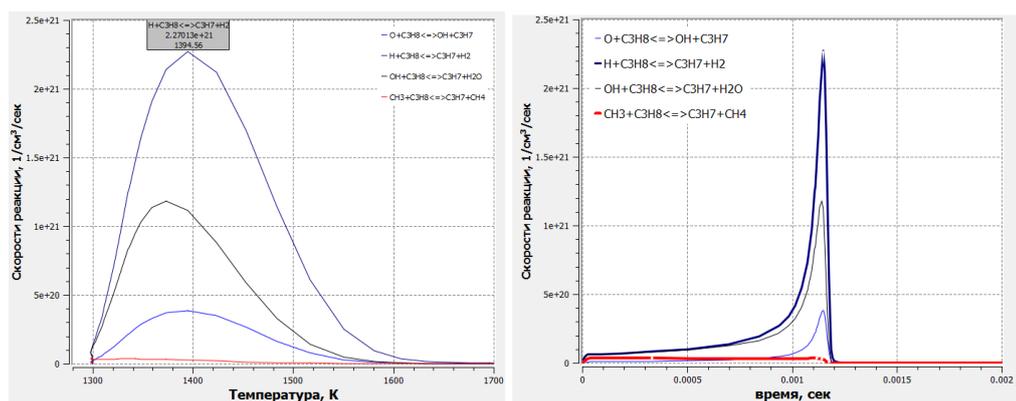


Рисунок 11 – Скорости реакции разложение пропана в процессе горения при давлении 8 бар и начальной температуре 1300 К.

наблюдается в реакции $HCO + O_2 \rightleftharpoons HO_2 + CO$ и время прохождения этой реакции самое большое. На рисунке 11 показана скорость реакции разложения пропана по времени и по температуре. По истечению времени скорость реакции замедляется и соответственно концентрация монооксида углерода уменьшается.

5. Заключение

Для исследования горения пропано - кислородных смесей разработан редуцированный механизм, позволяющий описывать горение пропана в богатых смесях при давлении 8 бар. Еще одним достоинством разработанного механизма является его способность правильно предсказывать такие интегральные характеристики, как время задержки воспламенения и скорость распространения ламинарного пламени для смесей легких углеводородов и для смеси пропилена с кислородом. На основе анализа чувствительно-

сти установлено, что степень влияния различных реакций на скорость распространения ламинарного пламени пропано - кислородной смеси существенно зависит от ее состава. Были показаны основные пути разложения пропана через диаграмму путей реакции. Были определены скорости реакций образования CO и CO_2 .

Литература

- [1] Е.В.Степашина, А.И.Байтимерова, С.А. Мустафина Программный комплекс автоматизации процедуры уточнения механизма химической реакции на основе DRGEP-метода. Башкирский химический журнал. 2011. Том 18. №3 4 с.
- [2] Deminsky M., Chorkov V., Belov G., Cheshigin I., Knizhnik A., Shulakova E., Shulakov M., Iskandarova I., Alexandrov V., Petrusev A., Kirillov I., Strelkova M., Umanski S., B. Potapkin. Chemical Workbench Integrated Environment for Material Science. 28. 169, 2003.
- [3] Crina I. Heghes, Chem. Eng. C1-C4 Hydrocarbon Oxidation Mechanism. // Heidelberg, September 2006. 119 p.
- [4] М.А. Деминский, А.С. Петрусёв, М.И. Стрелкова и Б.В. Потапкин Влияние стехиометрии смеси на скорость производства NO_x при использовании равновесных типов разрядов для стабилизации горения метан - воздушных смесей // www.chemphys.edu.ru/pdf/2013-09-24-001.pdf 2013. 14 с.
- [5] Лебедев А.В., Окунь М.В., Баранов А.Е., Деминский М.А., Потапкин Б.В. Систематическая процедура упрощения кинетических механизмов химических процессов // www.chemphys.edu.ru/pdf/2010-09-06-001.pdf 2010. 21 с.
- [6] Хорьков В. А., Стрелкова М. И., Токарь П.М., Окунь М.В., Плаксин В.А. , Потапкин Б.В. Визуализация и анализ сложных кинетических механизмов. // www.sv-journal.org/2011-2/02/index.html , 2011. Том 3. №2 12-26 с.

References

- [1] E.B. Stepashina, A.I. Baytimerova, S.A. Mustafina Programmyi kompleks avtomatizatsii protsedury utochneniya mehanizma himicheskoi reaktsyi na osnove DRGEP - metoda. Bashkirskii khimicheskii zhurnal. 2011. Tom 18. №3 4 s.
- [2] Deminsky M., Chorkov V., Belov G., Cheshigin I., Knizhnik A., Shulakova E., Shulakov M., Iskandarova I., Alexandrov V., Petrusev A., Kirillov I., Strelkova M., Umanski S., B. Potapkin. Chemical Workbench Integrated Environment for Material Science. 28. 169, 2003.
- [3] Crina I. Heghes, Chem. Eng. C1-C4 Hydrocarbon Oxidation Mechanism. // Heidelberg, September 2006. 119 p.
- [4] M.A. Deminsky, A.S. Petrusev, M.I. Strelkova i B.V. Potapkin Vliyanie stehiometrii smesi na skorost' proizvodstva NO_x pri ispol'zovanyi ravnovesnyh tipov razryadov dlya stabilizatsyi gorennya metan - vozdushnyx smesei // www.chemphys.edu.ru/pdf/2013-09-24-001.pdf 2013. 14 s.
- [5] Lebedev A.V., Okun' M.V., Baranov A.E., Deminsky M.A., Potapkin B.V. Sistematicheskaya protsedura uproscheniya kineticheskikh mehanizmov himicheskikh prosessov // www.chemphys.edu.ru/pdf/2010-09-06-001.pdf 2010. 21 s.
- [6] Chorkov V.A., Strelkova M.I., Tokar' P.M., Okun' M.B., Plaksin B.V. Vizualizatsiya i analiz slozhnykh kineticheskikh mekhanizmov. // www.sv-journal.org/2011-2/02/index.html , 2011. Том 3. №2 12-26 с.