

На правах рукописи

ЛЕБЕДЕВ АЛЕКСАНДР ВЛАДИМИРОВИЧ

**РАЗРАБОТКА КИНЕТИЧЕСКИХ МЕХАНИЗМОВ ПРОЦЕССОВ
ГОРЕНИЯ В ГАЗАХ И ПЛАЗМЕ МЕТОДАМИ
МНОГОМАСШТАБНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ**

01.04.17 — Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Москва — 2013

Работа выполнена в Центре физико-химических технологий Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»

Научный руководитель
кандидат физико-математических наук,
Деминский Максим Александрович

Официальные оппоненты:

Багатурьянц Александр Александрович, доктор химических наук, профессор, Центр фотохимии РАН, заведующий лабораторией квантовой химии и молекулярного моделирования

Рахимова Татьяна Викторовна, кандидат физико-математических наук, МГУ имени М.В. Ломоносова, НИИ ядерной физики имени Д.В. Скобельцына, Отдел микроэлектроники, ведущий научный сотрудник

Ведущая
организация Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН
119991 Москва, ул. Косыгина 4

Защита состоится «___» _____2014 года в __:__ч.

на заседании диссертационного совета Д 520.009.05 на базе НИЦ «Курчатовский институт» по адресу: 123182 Москва, пл. Курчатова 1

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИЦ «Курчатовский институт»

Автореферат разослан «___» _____2014 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета, д.х.н

Серик В.Ф.

Общая характеристика работы

Актуальность исследования

Создание двигательных и плазменных систем нового поколения, отличающихся высокими эксплуатационными качествами, такими как эффективность использования энергии, экологичность, возможность работать с сопоставимой эффективностью на разных видах топлив, является сложной, но перспективной задачей.

Эта задача не может быть решена в полной мере без понимания кинетики химических процессов, происходящих внутри камер сгорания, которая описывается детальными механизмами превращения веществ. Применение методов редуцирования детальными кинетическими схем позволяет не только использовать эти механизмы в сложных гидродинамических моделях двигателей, но и позволяет выделить важные, определяющие химические реакции и этапы превращения веществ, что в свою очередь дает возможность понять каким способом возможно изменить кинетику превращения с целью достижения тех или иных свойств (например уменьшение генерации окислов азота, расширение пределов воспламенения и др.). Одним из таких способов является стимулирование процессов горения физическими методами, в частности, плазменно-стимулированное горение.

Возможным методом плазменно-стимулированного горения является стимулирование окисления с помощью создания неравновесной концентрации электронно-возбужденных частиц $O_2(a^1\Delta_g)$, так как именно эта частица характеризуется низкой энтальпией образования (0.98 эВ) ($1\text{эВ} = 1.6 \times 10^{-19}\text{Дж}$), значительно меньшей, чем энтальпия образования атомов кислорода (5.1 эВ), а также продолжительным временем жизни возбужденного состояния (65 мин). Многие важные задачи, такие как моделирование процессов горения в двигателях внутреннего сгорания (ДВС) и прямоточных воздушно-реактивных двигателях (ПВРД), требуют корректного учета кинетики низкотемпературных химических процессов. Правильный учет низкотемпературной кинетики невозможен без установления точных значений параметров элементарных реакций. Разработка высокоточной модели физико-химических процессов горения различных видов углеводородов с участием $O_2(a^1\Delta_g)$ на основании многоуровневого подхода позволит значительно улучшить понимание процессов плазменно-стимулированного горения и ускорить разработку двигательных и плазменных систем.

Методы многомасштабного моделирования включают в себя:

- Методы расчета энергетических характеристик элементарных процессов;
- Методы расчета констант скоростей физико-химических процессов;
- Методы анализа и редуцирования детальных кинетических механизмов;
- Методы моделирования химических превращений в потоках газов, жидкостей, плазмы.

Современное состояние методов многоуровневого моделирования физико-химических процессов требует дополнительной разработки методов анализа и редуцирования кинетических моделей для увеличения производительности и точности многомасштабного моделирования.

Поэтому данная работа посвящена разработке методов анализа и редуцирования кинетических механизмов и использованию их для разработки кинетических механизмов процессов горения в газах и плазме методами многомасштабного моделирования.

Цели и задачи исследования

Основные задачи:

- Развитие высокоэффективных автоматических методов редуцирования цепных кинетических механизмов с учетом сингулярной возмущённости задачи;
- Разработка эффективной интегральной процедуры редуцирования кинетических моделей и её использование для получения редуцированных механизмов горения авиационного керосина, н-гептана, изооктана, н-декана, а также парокислородной конверсии летучих продуктов газификации каменного угля;
- Исследование механизма реакций радикала CH_3 с кислородом $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ на основе высокоточных вычислительных квантовохимических методов конфигурационного взаимодействия;
- Разработка низкотемпературного механизма и исследование кинетики окисления метана с участием синглетного кислорода $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$;

- Использование разработанного механизма для исследования эффективности плазменно-стимулированного горения метана в операционных условиях ДВС и ПВРД.

Основные научные положения, выносимые на защиту

1. Предложен новый эффективный алгоритм упрощения кинетических механизмов, основанный на рациональном ограничении алгоритма поиска минимума функционала в многомерном пространстве параметров, что позволяет производить автоматическую коррекцию процедуры редуцирования;
2. Предложен новый эффективный способ комбинирования методов редуцирования, заключающийся в последовательном использовании метода анализа графа направленных связей и метода вычислительных сингулярных возмущений;
3. Рассчитана с точностью ± 2 ккал/моль ($1 \text{ ккал} = 4.2 \text{ кДж}$) поверхность потенциальной энергии (ППЭ) реакции CH_3 с $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$. Определены с высокой точностью ключевые конфигурации системы, определяющие кинетику реакций в целом. Установлено существование потенциального барьера в реакции $\text{CH}_3 + \text{O}_2(a^1\Delta_g) \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2$, равного 8.5 ккал/моль;
4. Установлен вклад всех каналов в полную скорость реакции CH_3 с $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$. Установлено, что основным каналом реакции является образование CH_2O и OH для условий низкотемпературного окисления, а образование радикала CH_3O_2 подавлено в силу специфики найденной ППЭ;
5. Определено что использование $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ наиболее эффективно в операционных условиях ПВРД, соответствующих : $T_0 \geq 900 \text{ K}$, $p = 0.5 - 5 \text{ атм}$, при мольной доле $\text{O}_2(a^1\Delta_g) \geq 2 \times 10^{-3}$;
6. Определено, что существуют условия плазменно-стимулированного окисления метана, соответствующие большему эффекту влияния на задержку воспламенения со стороны $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$, чем со стороны других активных частиц плазмы. Эти условия соответствуют несамостоятельному газовому разряду, приложенному к чистому O_2 , с приве-

денной напряженностью электрического поля $E/N = 10$ Тд (1 Тд = 10^{-17} В \times см², E — напряженность поля, N — плотность частиц газа), и энерговкладом не менее 8×10^{-3} эВ/молекулу при $T = 873$ К, $p = 1$ атм.

Личный вклад автора

Автором создан метод уменьшения числа учитываемых веществ в кинетическом механизме при контролируемом снижении точности описания процессов. Разработана комбинация методов исключения веществ и методов исключения реакций, позволившая создать практически важные редуцированные модели парокислородной конверсии летучих продуктов газификации каменного угля и окисления суррогата керосина. Автором проведены все расчеты ППЭ, констант скоростей каналов реакции СН_3 с $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$, кинетическое моделирование процессов плазменного стимулирования окисления метана в различных условиях.

Научная новизна исследования

- Предложена и реализована модификация метода анализа графа направленных связей для автоматического редуцирования механизмов в условиях сингулярно возмущенной задачи;
- Впервые с использованием математических методов анализа и редуцирования механизмов получена упрощенная модель парокислородной конверсии летучих продуктов газификации каменного угля, описывающая образование прекурсоров сажи;
- Впервые с точностью, достаточной для моделирования низкотемпературных процессов (± 2 ккал/моль), рассчитана поверхность потенциальной энергии системы $\text{СН}_3\text{-O}_2$ ($x^3\Sigma; a^1\Delta$);
- Впервые учтено распространение погрешности квантовохимических расчетов при вычислении констант скоростей химических процессов с участием метильного радикала и $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$, и времени индукции при проведении кинетического моделирования самовоспламенения метана в присутствии $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$;
- Впервые проведено исследование чувствительности результатов кинетического моделирования эффекта влияния $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ на скорость окисления СН_4 к модели процессов тушения $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$.

Апробация результатов работы

По теме диссертации опубликовано 4 статьи, из них 3 в журналах, находящихся в перечне ВАК. Результаты докладывались на российских и международных конференциях Авиадвигатели XXI века 2010, XXX симпозиум молодых ученых по химической физике 2012, 24th International Colloquium on the Dynamics of Explosions and Reactive Systems (ICDERS) 2013, 21st International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC) 2013.

Практическая значимость работы

Разработанные методы редуцирования позволяют создавать кинетические механизмы, пригодные для использования в гидродинамическом моделировании течений газов, учитывающем химические превращения. Алгоритм определения чувствительности к веществам, использованный для модификации метода графа направленных связей позволяет создать полностью автоматизированную процедуру редуцирования механизмов химических процессов при известных критериях точности. Создана программа, реализующая разработанные алгоритмы и предназначенная для редуцирования кинетических моделей.

На основании исследования ППЭ системы $\text{CH}_3 + \text{O}_2$ создана кинетическая модель, позволяющая описывать процессы горения в присутствии $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$. Результаты моделирования влияния $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ на окисление CH_4 позволяют найти операционные условия двигательных систем, оптимальные для использования плазменных методов стимулирования горения.

Достоверность результатов

Корректность разработанного алгоритма редуцирования определяется достоверностью полученных с его помощью результатов. Достоверность результатов обеспечивается адекватностью полученных редуцированных кинетических моделей детальным, а детальным — экспериментальным данным. Достоверность квантовохимических расчетов обеспечивается неэмпирическим характером используемых высокоточных методов самосогласованного поля, а также соответствием результатов экспериментальным данным об энергетических характеристиках системы $\text{CH}_3 + \text{O}_2(x^3\Sigma_g, a^1\Delta_g)$. Достоверность рассчитанных констант скоростей основана на проверке использованных методов расчета для известных подобных реакций с кислородом в основном состоянии, а также соответствием рассчитанных констант равновесия экспериментальным данным. Достоверность кинетических рас-

четов влияния $O_2(a^1\Delta_g)$ на окисление метана обеспечивается учетом распространения погрешности квантовохимических расчетов на значения констант скоростей, и учетом распространения погрешности расчета констант скоростей на результаты кинетического моделирования.

Структура работы и объем диссертации

Объем работы составляет 179 страниц текста, включающих 38 рисунков, 20 таблиц и 100 ссылок на литературу. Диссертация разделена на введение, четыре главы, и заключение.

Содержание работы

Глава 1. Разработка методов редуцирования кинетических механизмов

Редуцирование кинетических механизмов заключается в уменьшении количества веществ и реакций в модели при контролируемом снижении точности описания процесса ради применимости модели для практических задач. В первой главе описано создание самосогласованной процедуры редуцирования (SCDRG), привязанной к физическим критериям точности описания физико-химического процесса. Процедура разработана на основании исследования модификаций метода анализа графа направленных связей. Метод анализа графа направленных связей устанавливает степень взаимосвязанности веществ по суммарной скорости превращения между ними. Параметрами метода являются изначальный набор важных веществ, называемый списком целевых веществ, и пороговое значение, определяющее то какие связи считать важными, называемое управляющим параметром метода. Основной особенностью самосогласованной процедуры является использование результатов сравнения редуцированного механизма с детальным не только для установления точности редуцированного механизма, но и для анализа чувствительности результатов моделирования к химическим компонентам смеси. Вещества, исключение которых приводит к наибольшей погрешности в описании времени индукции и конечной температуры, возвращаются в механизм как целевые. Таким образом достигается уточнение множества компонент смеси, важных для описания процесса. Более точное множество важных компонент позволяет описывать физико-химический процесс меньшим количеством независимых переменных и с меньшей погрешностью.

Для адаптации метода анализа графа направленных связей к разрабо-

танной процедуре редуцирования в него были внесены следующие модификации:

- Многошаговое последовательное применение метода, позволяющее использовать алгоритм анализа чувствительности с большей эффективностью, чем при одношаговом редуцировании;
- Использование одного исходного списка целевых веществ при анализе всех состояний физико-химической системы (моментов времени), вместо дополнения его веществами важными в предыдущем состоянии при анализе последующего. Таким образом, список целевых веществ содержит только компоненты, важные для описания процесса во всех состояниях системы, что уменьшает итоговый редуцированный механизм;
- Создание редуцированного механизма для каждого масштаба времени, вместо анализа каждого состояния физико-химической системы по-отдельности. Такая реализация позволяет более точно оценить важности веществ при анализе быстрых и медленных превращений в многостадийных физико-химических процессах.

Для определения производительности метода SCDRG было проведено сравнение с процедурами, отличающимися от него в ключевых моментах. В сравнении были использованы процедуры, использующие:

- Анализ графа направленных связей без модификаций и без анализа чувствительности (DRG);
- Модификацию с альтернативным алгоритмом учета чувствительности, известным из литературы (DRGASA);
- Модификацию с альтернативным алгоритмом оценки взаимосвязанности веществ и без анализа чувствительности (DRGEP).

Сравнение проводилось на примере задачи упрощения механизма окисления *n*-гептана в широком диапазоне начальных условий моделирования: температуры $T = 600 - 1600$ К, давления $p = 1 - 20$ атм, стехиометрические соотношения $\phi = 0.5 - 1.5$.

Таблица 1 — Сравнение упрощенных механизмов окисления н-гептана, полученных с помощью процедур редуцирования, с детальным.

Механизм	Число веществ	Число реакций	Отн. погр.
Детальный	561	5059	0.00
DRG	222	2115	0.28
DRGEP	139	1277	0.26
DRGASA	164	1437	0.28
SCDRG	90	782	0.29

Условие точности описания процесса редуцированным механизмом:

$$\max_{\text{нач. усл.}} \left| \frac{\tau_{\text{инд}}^{\text{ред}} - \tau_{\text{инд}}^{\text{дет}}}{\tau_{\text{инд}}^{\text{дет}}} \right| \leq 0.3$$

где $\tau_{\text{инд}}^{\text{ред}}$ — время индукции, соответствующее редуцированному механизму, $\tau_{\text{инд}}^{\text{дет}}$ — время индукции, соответствующее детальному механизму.

Результаты сравнения показывают (таблица 1), что механизм, полученный процедурой SCDRG, содержит наименьшее число веществ и реакций при соблюдении допустимой погрешности описания процесса. Дополнительные сравнения на более сложных механизмах окисления изо-октана и н-декана подтвердили результаты, полученные при сравнении методов на механизме н-гептана.

Глава 2. Разработка и применение комбинированной процедуры редуцирования механизмов

Анализ графа направленных связей позволяет исключать из модели вещества, но при этом в ней сохраняются все реакции между остающимися компонентами. Такое множество реакций избыточно и может быть уменьшено.

Так как существующие методы применяются либо для уменьшения числа веществ, либо числа реакций, то для получения минимального в обоих отношениях механизма существует необходимость в комбинировании алгоритмов редуцирования. Используются различные способы совмещения результатов анализа несколькими методами. Существующие комбинации методов редуцирования неоптимальны, так как в большинстве комбинаций

используются методы, включающие прямой перебор вариантов в многомерном пространстве. Это вычислительно неэффективно и не гарантирует лучшего результата.

Во второй главе была разработана вычислительно эффективная комбинация методов редуцирования, масштабируемая на механизмы любой сложности. Для разработки лучшей комбинации методов редуцирования был создан программный модуль редуцирования механизмов, позволяющий создавать произвольные комбинации методов, относящихся к трем основным классам:

- Анализ скоростей производства веществ в реакциях;
- Анализ масштабов времени элементарных процессов;
- Анализ чувствительности физических параметров процесса к параметрам модели.

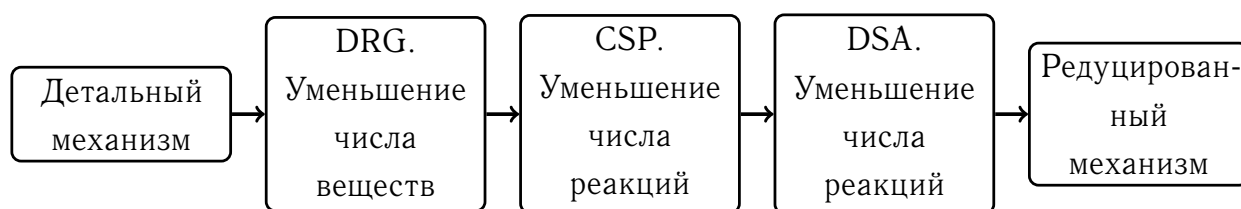


Рисунок 1 — Комбинированный алгоритм редуцирования кинетических механизмов

Сравнение алгоритмов трех классов показывает:

- Ни один из методов в отдельности не позволяет получить минимального механизма, соответствующего набору только важных веществ и реакций;
- Среди возможных сочетаний методов наиболее эффективно такое, в котором исключаемые методами множества веществ и реакций пересекаются в наименьшей степени;
- Множества лишних веществ и реакций, остающихся в механизме, различны при использовании методов разных классов.

Для минимизации пересечения множеств исключаемых веществ и реакций следует использовать в одной комбинации как методы, исключаящие вещества, так и методы исключаящие реакции. Совмещение методов разных классов позволяет минимизировать редуцированную модель, если сохранять в модели только вещества и реакции, расцененные как важные всеми методами. Таким образом, в механизме останется только множество важных веществ/реакций и пересечение множеств лишних веществ/реакций, оцененных как важные каждым из методов. Поэтому использование последовательной цепочки методов приводит к эффективному комбинированному алгоритму редуцирования кинетических механизмов.

Различные варианты комбинированной процедуры редуцирования были изучены в задачах упрощения моделей газификации угля и окисления суррогата керосина. Проведено сравнение как различных комбинаций методов, так и различных вариантов физических критериев редуцирования. Полученная в итоге комбинация представляет собой последовательное применение трех методов, состоящая из анализа графа направленных связей, метода вычислительных сингулярных возмущений и метода прямого анализа чувствительности концентраций веществ к константам скоростей реакций (рисунок 1).

В задаче редуцирования механизма окисления суррогата керосина проведено сравнение автоматизированной процедуры на основе программного модуля редуцирования механизмов с результатами редуцирования вручную методом экспертного анализа. Показано, что упрощенный механизм, полученный автоматической процедурой, соответствует по количеству веществ и реакций механизму, полученному методом экспертного анализа.

Размеры механизмов, полученных на различных этапах редуцирования этой модели, представлены в таблице 2. Наименьший механизм, полученный с помощью автоматической процедуры содержит 45 веществ и 80 реакций. Механизм, полученный методом экспертного анализа, состоит из 47 веществ и 76 реакций. Результаты, полученные в других задачах, подтверждают высокую эффективность автоматизированной процедуры редуцирования кинетических механизмов.

Таблица 2 — Сравнение упрощенных механизмов окисления суррогата керосина, полученных на промежуточных стадиях редуцирования, с детальным.

Механизм	Число веществ	Число реакций
Детальный	71	417
После DRG	52	272
После CSP	52	86
После DSA	45	80

Глава 3. Разработка модели влияния синглетного кислорода на низкотемпературное окисление метана

В данной главе разработанные методы редуцирования и анализа кинетических механизмов были использованы для построения модели влияния синглетного кислорода $O_2(a^1\Delta_g)$ на низкотемпературное окисление CH_4 . С помощью методов анализа скоростей производства веществ в реакциях, а также анализа чувствительности задержки воспламенения к константам скоростей элементарных процессов были найдены ключевые реакции. Для анализа была использована модель, составленная из двух частей: механизм низкотемпературного окисления CH_4 без участия $O_2(a^1\Delta_g)$, и подмеханизм процессов с участием $O_2(a^1\Delta_g)$. Среди всех процессов, включающих $O_2(a^1\Delta_g)$ наиболее важным является реакция с радикалом CH_3 , так как на стадии развития цепного окисления она соответствует наибольшей чувствительности времени индукции и наибольшей скорости поглощения $O_2(a^1\Delta_g)$. Кроме того, на начальной стадии высока чувствительность к реакции инициирования:



В результате анализа установлено, что использование существующих констант скоростей невозможно в связи с тем, что точность методов, использованных для их расчета, недостаточна для моделирования низкотемпературного окисления метана. Экспериментальные исследования влияния $O_2(a^1\Delta_g)$ на скорость окисления углеводородов немногочисленны и указывают на необходимость доработки существующих моделей.

Так как роль $O_2(a^1\Delta_g)$ при окислении CH_4 определяется реакцией $O_2(a^1\Delta_g) + CH_3$, вычисление связанных с ней констант скоростей с высокой точностью является первоочередной задачей. Расчет константы скорости реакции $O_2(a^1\Delta_g) + CH_3$ требует знания энергетических характеристик ППЭ системы, которые определяются с помощью методов квантовой химии. Предыдущие теоретические исследования ППЭ системы $O_2(x^3\Sigma_g; a^1\Delta_g) + CH_3$ не позволяют с необходимой для описания низкотемпературных процессов точностью (± 2 ккал/моль) определить параметры указанных реакций. Это вызвано ограничениями использованных методов расчета энергий и базисов волновых функций электронов. Известные на сегодняшний день методы и базисы, а также высокая вычислительная мощность современных компьютеров, позволяют с высокой точностью определить ППЭ системы.

Точность квантовохимического расчета определяется степенью учета энергии корреляции электронов, то есть взаимодействия всех электронов между собой. Поэтому расчет её необходим несмотря на высокую требовательность к мощности вычислительной системы. В данной работе корректный учет энергии корреляции был достигнут благодаря использованию в расчетах корреляционно-согласованного базиса волновых функций электронов, и метода мульти-референсного конфигурационного взаимодействия (МРКВ). Данный метод позволяет находить энергии основных и возбужденных состояний с достаточной степенью учета энергии корреляции электронов для описания ППЭ с точностью ± 2 ккал/моль.

Реакция $CH_3 + O_2(a^1\Delta_g)$ имеет несколько наборов продуктов, соответствующих различным каналам реакции. При анализе поверхности потенциальной энергии было установлено, что важнейшими каналами реакции являются:



Полученная ППЭ, представленная на рисунке 2, согласуется с экспериментальными данными по энергиям возбуждения как кислорода, так и CH_3O_2 , а также с данными о глубине потенциальной ямы для основного терма. Сравнение с этими данными показало, что достигнутая точность соответствовала поставленной задаче. На возбужденном терме найден по-

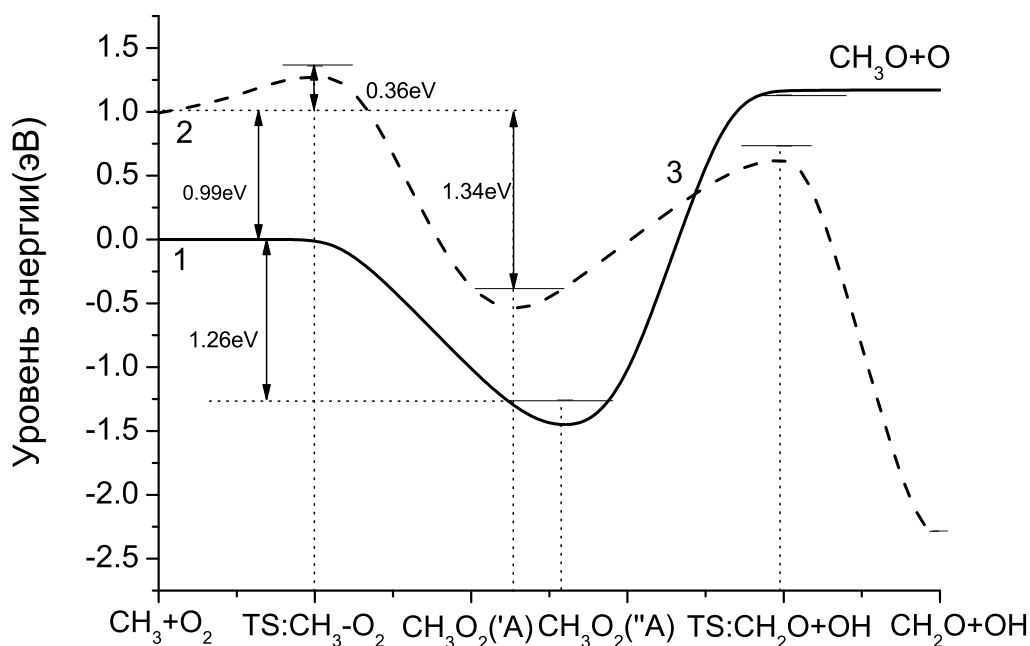


Рисунок 2 — Сечение поверхности потенциальной энергии системы $\text{CH}_3 + \text{O}_2$. Обозначения: Основной терм $^2A''$ соответствующий реакции с $\text{O}_2(X^3\Sigma_g)$ (1), возбужденный терм $^2A'$ соответствующий реакции с $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ (2), точка пересечения термов между CH_3O_2 и ПС в $\text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$ (3).

тениальный барьер высотой 8.5 ккал/моль.

Проведенные квантовохимические расчеты позволили рассчитать константы скорости всех каналов реакции $\text{CH}_3 + \text{O}_2 (X^3\Sigma_g; a^1\Delta_g)$. Для нахождения констант скоростей применена теория Рисе-Рамспергера-Касселя-Маркуса (РРКМ). Произведен учет распространения погрешности расчета энергетических характеристик ППЭ (± 2 ккал/моль) на вычисления констант скоростей. Аппроксимация полученных термических констант скорости формулой Аррениуса представлена в таблице 3. Учет особенностей ППЭ, приводящих к конкуренции между процессами, соответствующими параметрам k_{2a} и k_{2b} , приводит к тому что константа k_{2a} значительно меньше, чем в предыдущих оценках, а константа k_{2b} несколько больше. Анализ скорости расходования $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ в процессах (2a), (2b) и (2c) показывает, что наиболее важным процессом при низких температурах ($T < 1000$ К) является реакция (2a), при $T > 1000$ К, наиболее важным является процесс (2b), при $T > 1500$ К ключевым процессом является реакция (2c).

Таблица 3 — Параметры уравнения Аррениуса для рассчитанных констант скоростей процессов (2a), (2b) и (2c) при $p = 1$ атм. $k = AT^n \exp(-E_a/RT)$, где A — предэкспоненциальный множитель, n — температурный множитель, E_a — энергия активации процесса, R — универсальная газовая постоянная, T — температура. Приведено сравнение рассчитанных значений констант скорости (итоговая модель) с существовавшими ранее оценками (исходная модель) при $T = 900$ К.

Константа скорости	$A(\frac{\text{см}^3}{\text{с}})$	n	E_a (ккал/моль)	$k(T = 900 \text{ К}), \frac{\text{см}^3}{\text{с}}$ исходная модель	$k(T = 900 \text{ К}), \frac{\text{см}^3}{\text{с}}$ итоговая модель
k_{2a}	2.76×10^{-7}	-2.71	8.61	1.23×10^{-12}	2.28×10^{-17}
k_{2b}	5.76×10^{-17}	1.63	6.90	2.51×10^{-15}	8.15×10^{-14}
k_{2c}	1.70×10^{-20}	2.68	6.66	1.33×10^{-14}	3.47×10^{-14}

Глава 4. Моделирование влияния синглетного кислорода на низкотемпературное окисление метана

В данной главе полученная модель влияния $O_2(a^1\Delta_g)$ на скорость окисления CH_4 была использована для проведения моделирования задержки воспламенения в условиях ПВРД и ДВС. В качестве характерных условий воспламенения стехиометрической топливо-воздушной смеси были приняты:

- ПВРД: $T_0 = 900$ К, $p = 1$ атм;
- ДВС: $T_0 = 750$ К, $p = 40$ атм.

Моделирование проводилось в программном комплексе Chemical Workbench (CWB). Сравнения расчетов с экспериментальными данными не проводилось в связи с отсутствием последних. Результаты моделирования эффекта, создаваемого частицами $O_2(a^1\Delta_g)$, сравнивались с эффектом, создаваемым другими методами плазменно-стимулированного окисления: с помощью атомов кислорода, молекул O_3 .

В связи с существованием неопределенности значений констант скорости процессов тушения $O_2(a^1\Delta_g)$, при моделировании было использовано несколько вариантов модели процессов тушения:

1. Учитывает измеренную зависимость параметров процессов тушения $O_2(a^1\Delta_g)$ от температуры. В этом случае процессы тушения значи-

тельно влияют на задержку воспламенения. Эту модель будем называть случаем «с тушением»;

2. Температурная зависимость частоты тушения $O_2(a^1\Delta_g)$ объясняется изменением состава смеси при повышении температуры. В данной модели константы скоростей процессов тушения $O_2(a^1\Delta_g)$ не зависят от температуры. В этом случае процессы тушения почти не влияют на задержку воспламенения. Такую модель будем называть случаем «без тушения».

Различие в предсказаниях задержки воспламенения с различными моделями процессов тушения позволяет судить о величине чувствительности результатов к значениям констант скоростей процессов тушения.

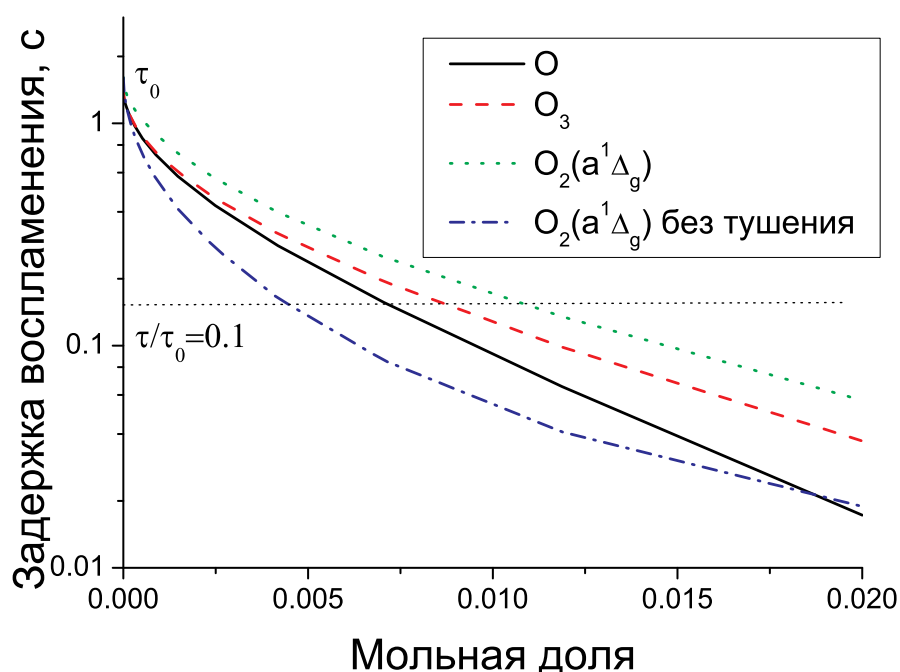


Рисунок 3 — Зависимость времени индукции от начальных концентраций активных частиц в условиях ПВРД ($T = 900 \text{ К}, p = 1 \text{ атм}$). Снижение задержки воспламенения в 10 раз соответствует пересечению с горизонтальной пунктирной линией.

Для оценки эффективности воздействия активных частиц на физико-химический процесс, был изучен эффект ускорения задержки воспламенения при добавлении в начальную смесь $O_2(a^1\Delta_g)$, O_3 , или атомов O с одинаковыми начальными концентрациями. Значительным считался эффект, соответствующий снижению задержки воспламенения τ_0 на один порядок.

В условиях ПВРД (рисунок 3) эффект уменьшения τ_0 с помощью $O_2(a^1\Delta_g)$ в случае «с тушением» при любых концентрациях активных частиц меньше, чем эффект от атомов O и молекул O_3 . Тем не менее, различие мало и не превосходит разницы между O и O_3 . В случае «без тушения» существует диапазон начальных концентраций, в котором $O_2(a^1\Delta_g)$ стимулирует окисление метана лучше, чем более энергетически дорогостоящие частицы O , O_3 . В диапазоне начальных мольных долей активных частиц 6×10^{-3} – 2×10^{-2} $O_2(a^1\Delta_g)$ наиболее эффективен, так как при слишком низкой концентрации вносит меньший вклад в инициирование процесса, чем атомы O , а при слишком высокой концентрации проигрывает в эффективности атомам O , так как не имеет каналов воспроизводства при протекании процесса. Эффект уменьшения τ_0 на порядок легче всего достигается в случае $O_2(a^1\Delta_g)$ «без тушения», при начальной мольной доле 6×10^{-3} .

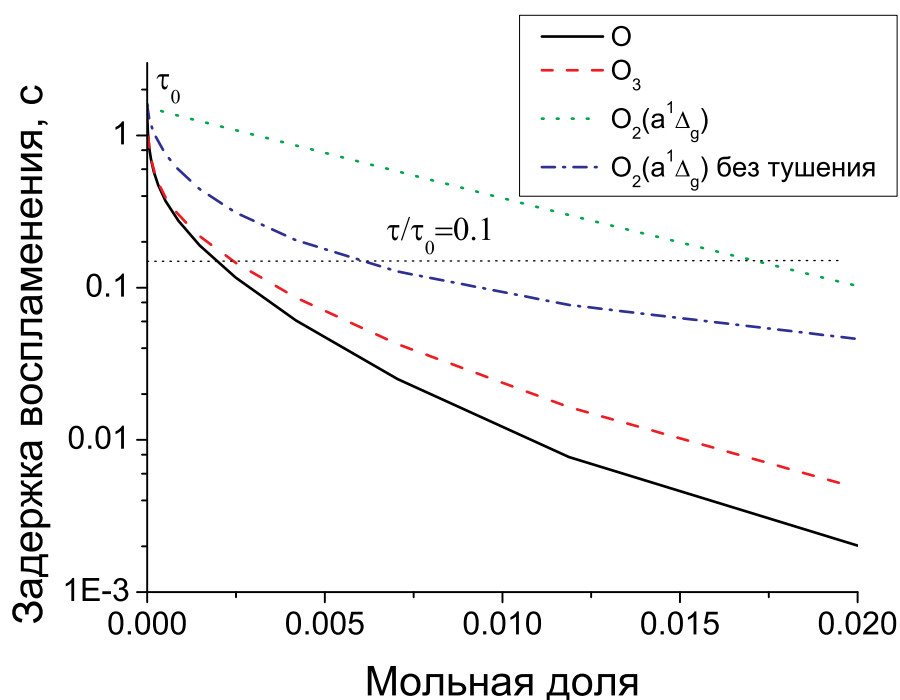


Рисунок 4 — Зависимость времени индукции от начальных концентраций активных частиц в условиях ДВС ($T = 750 \text{ K}, p = 40 \text{ атм}$). Снижение задержки воспламенения в 10 раз соответствует пересечению с горизонтальной пунктирной линией.

В случае условий ДВС (рисунок 4) эффективность $O_2(a^1\Delta_g)$ ниже, чем в условиях, соответствующих ПВРД, а эффективность атомов O и молекул O_3 выше. Минимальная мольная доля, необходимая для значительного

снижения τ_0 с использованием $O_2(a^1\Delta_g)$ в случае «с тушением» в три раза выше чем для атомов O. В случае $O_2(a^1\Delta_g)$ «без тушения» разница с атомами O достигает одного порядка величины. Исследование зависимости величины эффекта влияния $O_2(a^1\Delta_g)$ на скорость окисления CH_4 от температуры и давления показывает, что в условиях ДВС значительная часть энергии возбуждения $O_2(a^1\Delta_g)$ рассеивается в тепло. Рассеивание энергии возбуждения объясняется возрастанием, при давлениях выше 5 атм, роли точно не установленного процесса, присутствующего в механизмах: $CH_3 + O_2(a^1\Delta_g) \rightarrow CH_3O_2^* \rightarrow CH_3O_2 \rightarrow CH_3 + O_2 + Q$.

Более детальное сравнение эффекта, с учетом эффективности генерации активных частиц в плазме, было проведено в условиях, наиболее выгодных для использования $O_2(a^1\Delta_g)$, соответствующих ПВРД. Для этого использовалась модель плазменного реактора, в которой самосогласованно решались уравнения химической кинетики с уравнением Больцмана на функцию распределения электронов по энергиям. Моделирование плазменных процессов проводилось в программном пакете СВВ. Сравнение проводилось для режима плазмы, оптимального для генерации $O_2(a^1\Delta_g)$, режима плазмы оптимального для генерации O в воздухе и в чистом кислороде, а также для моделирования без плазмы, но с эквивалентным разогревом смеси. В каждом из режимов плазмы генерируются все возможные активные частицы, но указанный для каждого режима соответствующий сорт частиц образуется в наибольших количествах. Наиболее благоприятный для генерации $O_2(a^1\Delta_g)$ режим плазмы соответствует низкому значению приведенного поля ($E/N = 10$ Тд), при котором может существовать лишь несамостоятельный разряд с внешним источником ионизации. Кроме того, плазма должна быть приложена к чистому кислороду, а не к воздуху, так как в противоположном случае наибольшая доля энергии расходуется на диссоциацию кислорода или возбуждение колебаний N_2 . Таким образом данное исследование включало следующие расчеты:

А: Расчет с разрядом. Режим разряда, наиболее выгодный для генерации $O_2(a^1\Delta_g)$: несамостоятельный разряд с приведенным полем $E/N = 10$ Тд = 10^{-16} В \times см² в чистом O_2 . Случай «с тушением»;

А': Расчет с разрядом. Такой же режим разряда, как и в случае А. Случай «без тушения»;

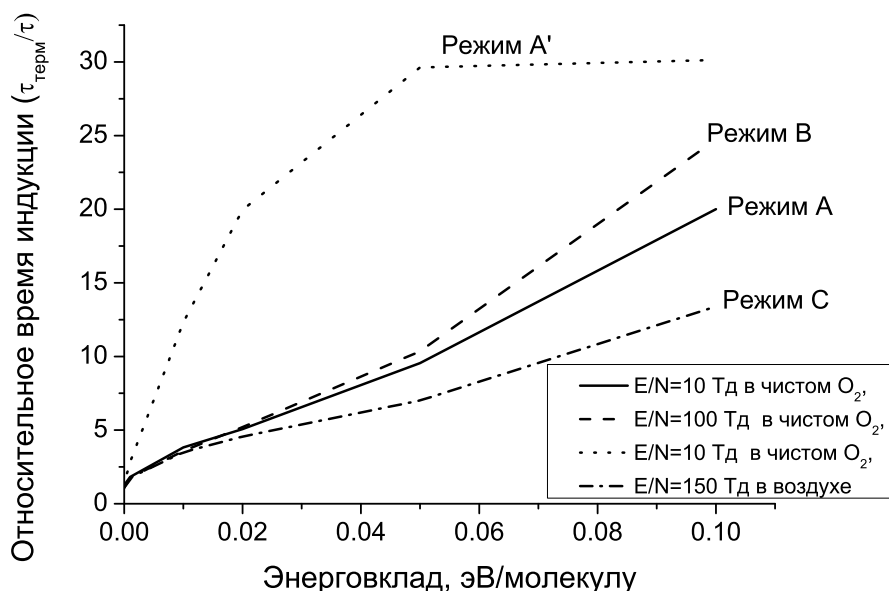


Рисунок 5 — Зависимость относительного времени индукции $\tau_{\text{терм}}/\tau_{\text{плазм}}$ от энерговклада при различных режимах газоразряда. Начальные условия $T_0 = 873$ К, $p = 1$ атм, $CH_4: O_2: N_2 = 1 : 2 : 8$

- В: Расчет с разрядом. Режим разряда, благоприятный для генерации атомов О в чистом O_2 : самостоятельный разряд с $E/N = 100$ Тд;
- С: Расчет с разрядом. Режим разряда, благоприятный для генерации атомов О в воздухе: самостоятельный разряд с $E/N = 150$ Тд;
- Д: Расчет без разряда. Вложение эквивалентной энергии в нагрев.

Результаты моделирования с учетом генерации активных частиц в плазменном разряде представлены на рисунке 5, и отражают зависимость отношения времени индукции при плазменно-стимулированном горении к времени индукции при эквивалентном разогреве от энерговклада (расчет Д). Во всех режимах и при всех энерговкладах плазма более эффективна, чем разогрев газа ($\tau_{\text{терм}}/\tau > 1$). Ускорение воспламенения с помощью $O_2(a^1\Delta_g)$ «с тушением», произведенного в чистом O_2 (расчет А) несколько менее эффективно, чем использование атомов О, сгенерированных в чистом O_2 , (расчет В) но более эффективно, чем использование атомов О, сгенерированных в воздухе (расчет С). В случае «без тушения» (расчет А') синглетный кислород намного более эффективен, чем атомы О (расчет В). Оптимальным для $O_2(a^1\Delta_g)$ является энерговклад $E_{\text{инп}} = 0.05$ эВ/молекулу, так как при таком энерговкладе $O_2(a^1\Delta_g)$ «без тушения» (расчет А') в три

раза более эффективен, чем атомы О (расчет В). Результаты, полученные при моделировании разряда, соответствуют уменьшению преимущества $O_2(a^1\Delta_g)$ над атомами О, по сравнению с идеализированным случаем заданных начальных концентраций (рисунок 3).

Различие между кривыми, соответствующими случаям $O_2(a^1\Delta_g)$ «с тушением» и «без тушения», указывает на чувствительность результатов моделирования к используемой модели тушения. Установление точных значений параметров тушения для основных компонентов газовой смеси является необходимым условием для прояснения роли $O_2(a^1\Delta_g)$ в процессах горения углеводородов и использования плазменно-стимулированного окисления при создании двигательных устройств.

Основные результаты и выводы работы

1. Разработана самосогласованная процедура редуцирования, основанная на критериях точности описания физических параметров;
2. Создана вычислительно эффективная комбинация методов редуцирования, позволившая автоматически упрощать механизмы сложных цепных процессов;
3. Получена ППЭ системы $CH_3 + O_2$ с точностью ± 2 ккал/моль, достаточной для описания низкотемпературных процессов окисления метана. Найдены с высокой точностью ключевые конфигурации системы, определяющие кинетику физико-химического процесса в целом;
4. Найдены константы скорости каналов реакции $O_2(a^1\Delta_g)$ с CH_3 статистическими методами на основании квантовохимических расчетов высокой точности. Разработана кинетическая модель влияния $O_2(a^1\Delta_g)$ на низкотемпературное окисление метана;
5. Определены условия, в которых использование $O_2(a^1\Delta_g)$ может приводить к существенному ускорению воспламенения метано-воздушной смеси: $T \geq 900$ К, $p = 0.5 - 5$ атм. Эти параметры соответствуют операционным условиям ПВРД;
6. Определены условия плазменно-стимулированного окисления метана, при которых воздействие на систему с помощью $O_2(a^1\Delta_g)$ более эффективно, чем воздействие с помощью других частиц плазмы.

Эти условия соответствуют несамостоятельному газовому, приложенному к чистому O_2 , с приведенным полем $E/N = 10$ Тд (1 Тд = 10^{-17} В \times см²) и энергокладом не менее 8×10^{-3} эВ/молекулу при температуре $T = 873$ К, и давлении $p = 1$ атм;

7. Определено, что результаты моделирования влияния $O_2(a^1\Delta_g)$ на кинетику окисления метана чувствительны к механизму тушения $O_2(a^1\Delta_g)$. Установлен коридор ошибок влияния неопределенности констант тушения $O_2(a^1\Delta_g)$ на задержку воспламенения.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах

- Систематическая процедура упрощения кинетических механизмов химических процессов / **А. В. Лебедев**, М. В. Окунь, А. Е. Баранов, М. А. Деминский, Б. В. Потапкин // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. — 2010. — Т. 10. [Электронный ресурс]. Систем. требования: Adobe Acrobat Reader — <http://chemphys.edu.ru/media/files/2010-09-06-001.pdf>.

Публикации в журналах, находящихся в перечне ВАК

- Упрощение кинетических механизмов физико-химических процессов на основе комбинированных математических методов / **А. В. Лебедев**, М. В. Окунь, А. Е. Баранов, М. А. Деминский, Б. В. Потапкин // Химическая физика и мезоскопия. — 2011. — 2011. — Т. 13. — С. 43–52.
- Systematic procedure for reduction of kinetic mechanisms of complex chemical processes and its software implementation / **A. V. Lebedev**, M. V. Okun, V. A. Chorkov et al. // Journal of Mathematical Chemistry. — 2013. — Vol. 51. — P. 73–107.
- Effect of $O_2(a^1\Delta_g)$ on the low-temperature mechanism of CH_4 oxidation / **A. V. Lebedev**, M. A. Deminsky, A. V. Zaitzevsky, B. V. Potapkin // Combustion and Flame. — 2013. — Vol. 160. — P. 530–538.