

低压富燃预混甲苯火焰的动力学模型研究¹⁾

李玉阳 蔡江淮 张李东 齐 飞²⁾

(国家同步辐射实验室, 中国科学技术大学, 合肥 230029)

摘要 发展了包含 209 个物种和 1139 个反应的甲苯燃烧模型, 并对甲苯在 4.0 kPa 下的富燃预混火焰的化学结构进行了数值模拟. 结果表明本模型能够很好地预测主要火焰物种以及与甲苯向最终产物演化过程相关的中间体的浓度变化. 通过生成速率分析和敏感度分析, 得到了在富燃火焰条件下甲苯分解和氧化的主要路径. 结果显示, 甲苯在富燃火焰中主要分解为苄基、苯和苯基, 而它们又经过解离或氧化过程进一步生成环戊二烯基和炔丙基, 并最终生成一氧化碳.

关键词 甲苯燃烧, 动力学模型, 生成速率分析, 敏感度分析, 解离路径, 氧化路径

中图分类号: TK16 **文献标识码:** A **文章编号:** 0459-1879(2010)04-0607-08

引 言

甲苯 ($C_6H_5CH_3$) 是很多实用燃料中含量最高的芳香烃组分之一. 由于分子量大且主体结构是反应活性较弱的苯环结构, 甲苯具有能量密度大、抗爆震性强等优点, 被广泛用于汽油、柴油和航空燃料中以改善燃烧. 对于甲苯燃烧特性的关注需要详细地了解甲苯的燃烧机理, 尤其涉及到甲苯的解离和氧化通道, 是预测甲苯在实际燃烧中放热速率和火焰传播等宏观燃烧性质的关键. 此外, 由于甲苯是最简单的具有烷烃支链结构的芳香烃化合物, 对它的研究有助于增加对其他芳香烃燃料燃烧机理的认识.

另外, 甲苯等芳香烃燃料的燃烧也存在着难以避免的问题. 由于分子内存在着苯环结构, 芳香烃燃料可以越过链烃火焰中多环芳烃 (PAH) 形成的速控步——第一个苯环的形成, 直接生成萘等 PAH. 由于 PAH 是碳烟 (Soot) 的前驱体, 上述效应导致了芳香烃燃料的 Soot 排放趋势远高于链烃等其他燃料^[1]. 众所周知, Soot 是一种严重的空气污染物, 会诱使机体癌变和畸形, 同时还是贡献率仅次于二氧化碳 (CO_2) 的温室效应物质. 目前对于 PAH 和 Soot 的形成还没有完善的理论解释, 但一般认为小分子燃烧中间体, 如乙炔 (C_2H_2)、炔丙基 (C_3H_3) 等在 PAH 和 Soot 的生长过程中起到了关键性的作

用. 因此, 深入研究以甲苯为代表的芳香烃燃料的解离和氧化机理, 对于理解上述小分子形成乃至 PAH 和 Soot 的形成均具有重要意义.

前人对甲苯的燃烧模型进行了一定的研究. 例如, Emdee 等^[2] 发展了甲苯在 1200K 左右的氧化模型, 并利用流动反应器氧化实验结果进行了验证; Colket 和 Seery^[3] 发展了用于模拟甲苯热解的模型, 并利用激波管热解实验数据进行验证; Lindstedt 和 Maurice^[4] 利用对冲流扩散火焰、阻塞流动反应器、激波管和常压预混火焰数据发展了具有 141 个物种和 743 个反应的甲苯燃烧模型. 进入 21 世纪以后, Daguat 等^[5] 发展了具有 120 个物种和 920 个反应的甲苯氧化模型, 并利用搅拌反应器氧化、激波管点火延迟和火焰传播速度进行了数据验证; Bounaceur 等^[6] 利用搅拌反应器氧化和激波管点火延迟数据发展了甲苯氧化机理; El Bakali 等^[7] 发展了甲苯燃烧模型, 并利用低压甲烷掺杂甲苯火焰的实验数据对其进行了验证.

然而, 这些模型或使用了大量陈旧的速率常数数据, 这些数据受实验和理论方法的限制不够精确, 有些反应甚至并非基元反应, 从而影响了对真实甲苯燃烧化学的认识; 或因为用于验证的实验数据限于宏观燃烧参数、定温热解或氧化、掺杂火焰等, 无法全面反映甲苯燃烧的过程. 因此, 本文利用最新的甲苯基元反应的速率常数数据发展了全新的甲苯

2010-02-04 收到第 1 稿, 2010-03-29 收到修改稿.

1) 中国科学院、国家自然科学基金 (50925623), 国家重点基础研究发展计划 (973)(2007CB815204) 和科技部 (2007DFA61310) 资助项目.

2) E-mail: fqj@ustc.edu.cn

燃烧模型,并结合最新的低压富燃预混甲苯/氧气/氩气火焰中间体构成和浓度曲线的数据^[8]对其进行了验证.本文主要侧重于预测甲苯的解离产物和小分子氧化产物在预混火焰中的浓度分布,并对甲苯在火焰中的解离和氧化过程进行了深入的探讨.

1 动力学模型

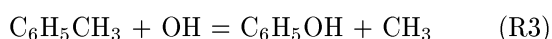
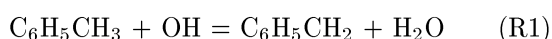
1.1 模型来源

由于甲苯燃烧是一个非常复杂的体系,因此如何选择基本动力学机理是一个需要重视的问题.本文选择了Wang等^[9]发展的USC Mech II机理作为出发点.该机理最初源于优化的氢气/氧气燃烧机理和用于模拟甲烷(C1燃料,这里C表示碳,后面的数字表明分子式中的碳原子数)燃烧的GRI-Mech 1.2和GRI-Mech 3.0机理,逐步添加C2、C3和C4燃料的反应机理进行完善,并通过相应燃料点火延迟时间、激波管氧化中的物种浓度、火焰传播速度、流动管反应和层流预混火焰等实验数据的模拟来验证该模型.由于该机理尚未对C5及以上的燃料进行过验证,因此对这一部分机理的发展是本文工作的重心.

由于燃烧包含热解和氧化两大部分,按照由易到难的策略,首先考虑没有氧化反应影响的热解过程,通过对甲苯热解实验的验证^[10],发展了甲苯的热解机理^[11].其中甲苯的初步解离通道来自于Oehlschlaeger等^[12]的工作,PAH的生成反应主要来源于Wang和Frenklach^[13]的HACA机理(H-Abstraction Carbon-Addition mechanism)、Appel等^[14]的ABF机理及Richter等^[15]的苯燃烧机理等.该机理对甲苯热解过程进行了合理的预测,本文在该机理的基础上,发展了甲苯的氧化机理,并进一步对甲苯的热解机理进行了发展和验证.

1.2 模型发展

在模型发展过程中,主要关心甲苯的氧化反应对其分解的贡献.甲苯的初步解离通道为脱去甲基上的一个氢生成苄基或脱去甲基生成苯基或苯. Seta等^[16]用脉冲激光诱导荧光成像技术在激波管中研究了高温下羟基氧化甲苯的反应(R1~R4)



他们还测得了各个反应对应的反应速率常数($k_{\text{R1}} \sim k_{\text{R4}}$)

$$k_{\text{R1}} = 1.77 \times 10^5 \cdot T^{2.394} \cdot \exp(603/RT)$$

$$k_{\text{R2}} = 1.36 \times 10^4 \cdot T^{2.691} \cdot \exp(-621/RT)$$

$$k_{\text{R3}} = 7.82 \times 10^2 \cdot T^{2.884} \cdot \exp(-3224/RT)$$

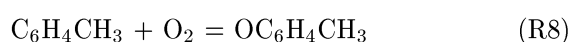
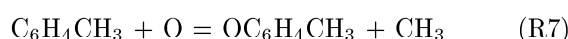
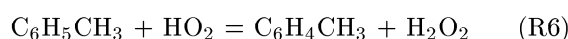
$$k_{\text{R4}} = 3.13 \times 10^1 \cdot T^{3.365} \cdot \exp(-4724/RT)$$

其中

$$k = A \cdot T^n \cdot \exp(E_a/RT)$$

式中, A 为指前因子; T 为温度; n 为温度 T 的指数项; E_a 为活化能,单位为cal/mol; R 是普适气体常数.对于双分子反应, k 的单位为 $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

本模型加入了上述反应,并采纳了相应的反应速率常数.模型中还加入了Bounaceur等^[6]给出的甲苯氧化脱去苯环上氢的系列反应



此外,甲苯解离产物的氧化反应大多已包含在USC Mech II里,而其余中间体,尤其是PAH的氧化机理主要参考了HACA机理^[13]、ABF机理^[14]及Richter等^[15]的机理等.整个模型包含209个物种和1139个反应,大大超过了热解模型的137个物种和530个反应,多出来的物种和反应均为含氧物种和涉及到含氧物种的反应.本文使用了燃烧动力学计算软件包CHEMKIN II的PREMIX代码进行模拟.相关的热力学参数和输运系数大多来自于相应的模型,部分热力学数据来自Burcat等^[17]的工作.

2 实验数据

本文采用了最近发表的4.0kPa下的富燃预混甲苯/氧气/氩气火焰的实验数据^[8]对模型进行验证.实验中,甲苯的流量控制为 $1.000 \pm 0.005 \text{ ml/min}$,氧气和氩气的流量分别为 0.997 ± 0.005 和 $0.900 \pm 0.005 \text{ l/min}$ (标准状况下).该火焰当量为 1.90 ± 0.02 ,冷气流速和质量流量分别为 $31.5 \pm 0.2 \text{ cm/s}$

和 $(2.30 \pm 0.01) \times 10^{-3} \text{ g}/(\text{s}\cdot\text{cm}^2)$. 火焰温度使用 Pt/Pt-13%Rh 热电偶测得, 中间体组分鉴定及其浓度测量使用同步辐射真空紫外光电离技术 (SVUV-PIMS) 完成. 由于光电离截面误差影响, 在图 2 和图 7 中讨论的 8 种重要中间体中, 大质量自由基如苄基和环戊二烯基摩尔分数实验结果的误差系数为 2 (即可信结果位于实验结果的 50% 至 200% 范围之内), 其余中间体摩尔分数实验结果的误差范围为 $\pm 25\%$ [8].

由于实验数据没有考虑取样的石英喷嘴对火焰流场的抽取和拉伸作用, 根据 Stepowski 等 [18] 的研究结果, 在取用实验数据时, 估算了两倍喷嘴直径共 1 mm 的流场拉伸结果, 即将实验数据在空间方向上向炉子表面平移了 1 mm. 同时, 为了补偿热电偶丝对流场的压缩效应 [19] 和石英喷嘴对火焰的冷却效应 [20], 将火焰温度曲线向远离炉子表面的方向平移了 5 mm.

3 结果与讨论

3.1 主要火焰物种

主要火焰物种通常包含入口预混气的组分和在后火焰区仍大量存在的物种, 例如浓度达到 10^{-2} 量级的产物. 因此在甲苯的富燃火焰中, 主要火焰物种包括反应物 (甲苯和氧气)、不参与反应的惰性组分 (氩气) 和主要反应产物 (H_2 , H_2O , CO 和 CO_2). 根据耦合函数转换 (coupling function formulation), 反应物的浓度与火焰温度具有耦合关系, 不受流场中的化学反应的影响. 因此, 对主要火焰物种浓度梯度的预测是一个模型准确预测放热速率、火焰传播速率等宏观燃烧性质的前提条件.

图 1 给出了这 7 种主要火焰物种的实验测量浓度曲线和本模型预测的结果. 从图中可以看出, 预测的浓度曲线与实验结果的符合程度令人满意, 这表明本模型能够很好地模拟出主要物种的浓度分布, 初步验证了本模型的良好表现.

3.2 甲苯初步分解通道

一般认为, 贫燃火焰以燃料的氧化反应为主导, 而富燃火焰中燃料的消耗主要来自于热解过程. 通过生成速率分析 (rate of production analysis), 发现本火焰中甲苯的消耗主要经由以下几个反应

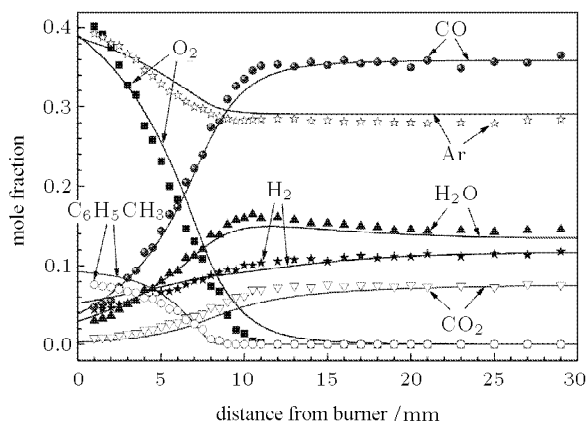
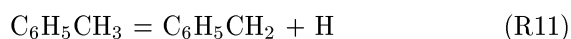
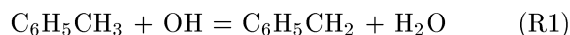
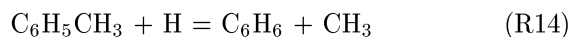
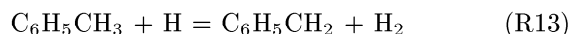


图 1 富燃预混甲苯火焰主要物种浓度曲线图.

其中散点为实验数据, 实心线为模型计算结果

Fig.1 Mole fraction profiles of major flame species in a fuel-rich premixed toluene flame. Symbols: experimental data, solid lines: model predictions



其中, R11~R14 均属于典型的热解反应, 其在甲苯消耗中的贡献率总和达到了 80% 以上. 特别是在反应区前半部分, 甲苯的消耗主要通过 R13 进行, 体现了扩散回来的 H 自由基对于甲苯消耗的贡献. 同时, 由于 R13 产生了大量的苄基 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$), 致使 R11 这一低温下甲苯单分子分解的主要通道向逆反应方向进行, 在反应区前半部分对于甲苯的消耗产生了负贡献. 而在反应区后半部分, 随着火焰温度升高, 甲苯单分子解离的反应速率增大, R11 对甲苯分解的贡献增加, 达到 R13 的水平; 同时, 依赖于高温的 R12 在这一区域与 R11 的贡献几乎相同, 这是因为在高温 (如 1800 K) 情况下, R11 和 R12 的反应速率分支比相差不多 [12].

3.3 苄基、苯和苯基的分解与氧化

从上一节的讨论中, 了解到甲苯的主要解离产物为苄基、苯和苯基. 这与甲苯热解实验的结果一致, 主要是因为所研究的火焰当量高达 1.9, 属于极度贫氧的环境, 导致氧化反应无法和热解反应竞争的缘故. 因此, 苄基和苯基的进一步分解与氧化是甲苯分解反应序列上的关键环节. 图 2(a) 展示了对苄基浓度的模拟结果与实验测量结果的对比, 其中模拟与实验结果的峰值均在 6.5 mm 处, 而模拟结

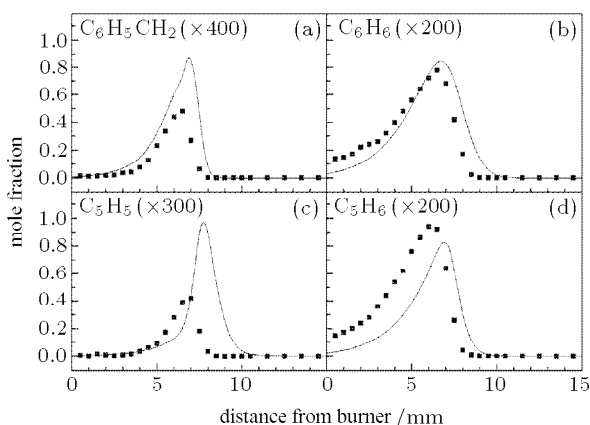
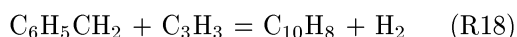
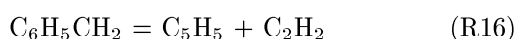


图 2 富燃预混甲苯火焰中 (a) 苄基、(b) 苯、(c) 环戊二烯和 (d) 环戊二烯基的浓度曲线图。其中散点为实验数据，实心线为模型计算结果

Fig.2 Mole fraction profiles of (a) benzyl radical, (b) benzene, (c) 1,3-cyclopentadiene, and (d) cyclopentadienyl radical in the fuel-rich toluene flame. Symbols: experimental data, solid lines: model predictions

果的峰值位于实验峰值的误差范围之内，因此模型对于苄基的预测是比较合理的。

生成速率分析显示苄基的消耗在反应区主要通过以下几个反应进行



其中，R15 和 R16 在苄基消耗中的贡献率均达到了 40% 以上，是苄基的主要消耗路径；而后面两条路径虽然贡献率都在 10% 以下，却是乙基苯 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$) 和萘 (C_{10}H_8) 的主要生成路径，也是甲苯火焰大质量芳香烃浓度和 Soot 排放趋势超过苯火焰的重要原因。同时，图 3 中的敏感度分析 (sensitivity analysis) 表明，苄基的消耗对于 R15 和 R16 最敏感，而其生成对于 R13 是最敏感的，这些均与生成速率分析结果一致。进一步对苄基脱氢产物 C_7H_6 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_2$) 进行研究，发现绝大多数 C_7H_6 来自于 R15，其主要消耗通道有两种：一是与氢自由基反应生成环戊二烯基 (C_5H_5) 和乙炔 (C_2H_2)；二是脱氢生成 C_7H_5 自由基后， C_7H_5 自由基分解产生炔丙基 (C_3H_3) 和丁二炔 (C_4H_2)。

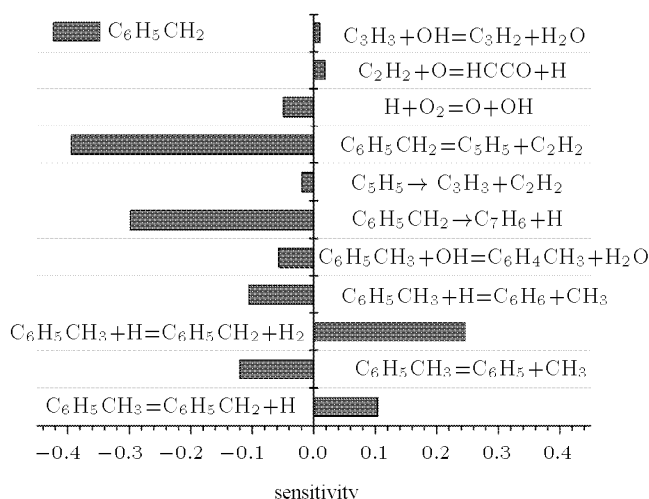
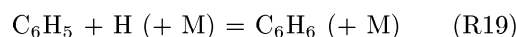
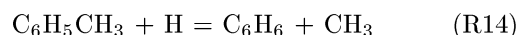


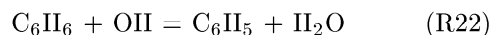
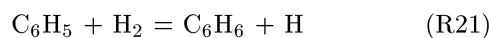
图 3 火焰中苄基的敏感度分析图

Fig.3 Sensitivity analysis of benzyl radical

苯是甲苯初步解离的另一重要产物，其浓度的模拟结果显示在图 2(b) 中。与实验结果的对照表明，本模型对苯的浓度曲线线型和峰值预测均十分准确。图 4 的生成速率分析显示，苯的生成主要依赖于



其中，R14 对苯生成的贡献率接近 70%，表明甲苯的解离是苯生成的主要路径。而苯的分解主要经由以下路径展开 (注：苯在反应式右侧表明反应向逆方向进行)



其中向苄基转换的两个反应 R21 和 R22 对苯消耗的贡献率超过了 70%，所以苯的主要分解产物为苄基。R23 是链烃燃料富燃火焰中生成苯的主导性路径。而在本火焰中 R23 向逆反应方向进行，说明在甲苯等芳香烃的富燃火焰中，由于燃料的解离产生了大量的苯，炔丙基复合反应对苯的形成反而产生了负贡献。

苄基的形成在甲苯初步分解过程中所占的比例与苯的形成相似，生成速率分析显示 R12 对苯基形

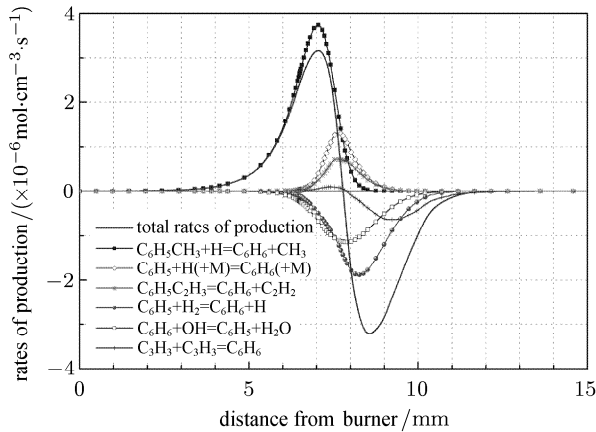
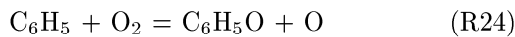


图 4 火焰中苯的生成速率分析

Fig.4 Rate of production analysis of benzene

成的贡献率超过了 50%. 图 5 中对苯基进行的敏感度分析不仅肯定了 R12 对苯基形成的作用, 同时也表明氧化反应是苯基消耗的主要通道, 而根据生成速率分析, 反应



对苯基的消耗拥有接近 50% 的贡献率. 而之后产物苯氧基 (C_6H_5O) 大多通过单分子解离生成环戊二烯基和一氧化碳

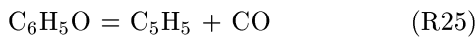


图 5 中 R13 的高负敏感度证明苯基的形成与苯基的形成之间存在着强烈的竞争关系.

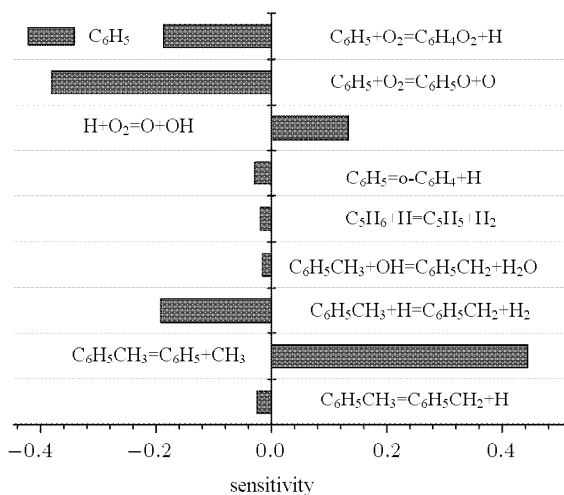


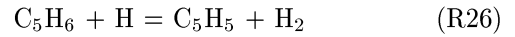
图 5 火焰中苯基的敏感度分析图

Fig.5 Sensitivity analysis of phenyl radical

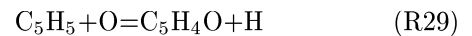
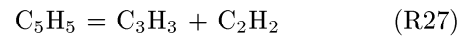
3.4 环戊二烯基和炔丙基的分解与氧化

在甲苯分解反应序列的第二环节 — 苯基、苯和苯基的分解反应中, 环戊二烯基的形成均具有极高

的贡献率. 图 2(c) 显示了环戊二烯基的实验和模拟浓度曲线, 其中模拟结果的峰值位于实验峰值的误差范围之内, 因此本模型对环戊二烯基最大浓度的预测是可以接受的. 生成速率分析显示



对其产生具有较大贡献, 而



3 个反应几乎占到了其消耗的全部, 其中 R27, R28 和 R29 分别拥有 36%, 57% 和 6% 的贡献率.

这里发现环戊二烯基和环戊二烯之间存在着非常密切的互变关系. 针对环戊二烯的生成速率分析显示, R28 和 R26 分别占到其产生和消耗的 90% 和 70% 左右, 证明其浓度和环戊二烯基的浓度存在着强烈的依赖性. 环戊二烯的模拟结果显示在图 2(d) 中, 与实验结果符合得比较好, 而对这两种中间体的合理预测也显示了本模型中 C5 机理的准确性.

图 6 的敏感度分析进一步表明, 环戊二烯基的消耗并不依赖于 R28, 反而主要依赖于生成炔丙基和乙炔的 R27, 这是因为环戊二烯和环戊二烯基之间的转换是由热力学控制的, 能够很快达到平衡态. 同时 R15 具有很高的负敏感度, 表明在苯基分解过程中, 环戊二烯基的形成与 C_7H_6 的形成之间存在着严重的竞争.

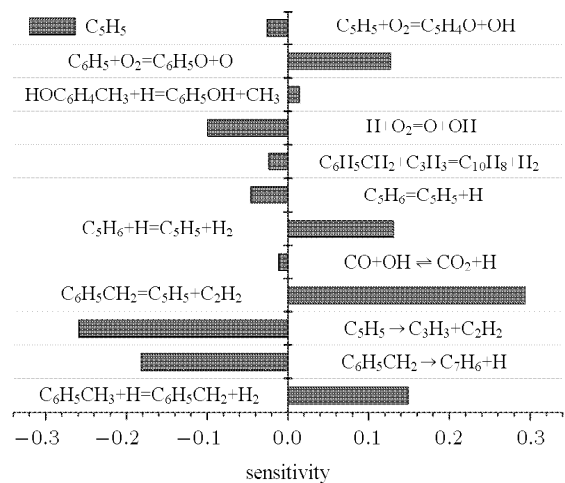


图 6 火焰中环戊二烯基的敏感度分析图

Fig.6 Sensitivity analysis of cyclopentadienyl radical

- 2 Emdee JL, Brezinsky K, Glassman I. A kinetic model for the oxidation of toluene near 1 200 K. *Journal of Physical Chemistry*, 1992, 96: 2151–2161
- 3 Colket MB, Seery DJ. Reaction mechanisms for toluene pyrolysis. *Proceedings of the Combustion Institute*, 1994, 25: 883–892
- 4 Lindstedt RP, Maurice LQ. Detailed kinetic modelling of toluene combustion. *Combust Sci Technol*, 1996, 120: 119–167
- 5 Dagaut P, Pengloan G, Ristori A. Oxidation, ignition and combustion of toluene: experimental and detailed chemical kinetic modeling. *Phys Chem Chem Phys*, 2002, 4: 1846–1854
- 6 Bounaceur R, Da Costa I, Fournet R, et al. Experimental and modeling study of the oxidation of toluene. *Int J Chem Kinet*, 2005, 37: 25–49
- 7 El Bakali A, Dupont L, Lefort B, et al. Experimental study and detailed modeling of toluene degradation in a low-pressure stoichiometric premixed CH₄/O₂/N₂ flame. *Journal of Physical Chemistry A*, 2007, 111: 3907–3921
- 8 Li YY, Zhang LD, Tian ZY, et al. Experimental study of a fuel-rich premixed toluene flame at low pressure. *Energy Fuels*, 2009, 23: 1473–1485
- 9 Wang H, You X, Joshi AV, et al. High-temperature combustion reaction model of H₂/CO/C₁-C₄ compounds. http://ignis.usc.edu/USC_Mech.II.htm, 2007
- 10 Zhang TC, Zhang LD, Hong X, et al. An experimental and theoretical study of toluene pyrolysis with tunable synchrotron VUV photoionization and molecular-beam mass spectrometry. *Combustion and Flame*, 2009, 156: 2071–2083
- 11 Zhang LD, Cai JH, Zhang TC, et al. Kinetic modeling study of toluene pyrolysis at low pressure. *Combustion and Flame*, DOI: 10.1016/j.combustflame, 2010.04.002
- 12 Oehlschlaeger MA, Davidson DF, Hanson RK. Thermal decomposition of toluene: Overall rate and branching ratio. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2007, 31: 211–219
- 13 Wang H, Frenklach M. A detailed kinetic modeling study of aromatics formation in laminar premixed acetylene and ethylene flames. *Combustion and Flame*, 1997, 110 (1-2): 173–221
- 14 Appel J, Bockhorn H, Frenklach M. Kinetic modeling of soot formation with detailed chemistry and physics: laminar premixed flames of C₂ hydrocarbons. *Combustion and Flame*, 2000, 121: 122–136
- 15 Richter H, Granata S, Green WH, et al. Detailed modeling of PAH and soot formation in a laminar premixed benzene/oxygen/argon low-pressure flame. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2005, 30: 1397–1406
- 16 Seta T, Nakajima M, Miyoshi A. High-temperature reactions of OH radicals with benzene and toluene. *Journal of Physical Chemistry A*, 2006, 110: 5081–5090
- 17 Burcat A, Ruscic B. Third millennium ideal gas and condensed phase thermochemical database for combustion with updates from active thermochemical tables. In: Argonne National Laboratory, TAE 960, 2005
- 18 Stepowski D, Puechberty D, Cottureau MJ. Use of laser-induced fluorescence of OH to study the perturbation of a flame by a probe. *Proceedings of the Combustion Institute*, 1981, 18: 1567–1573
- 19 Fristrom RM. *Flame Structure and Processes*. New York: Oxford, 1995
- 20 Hartlieb AT, Atakan B, Kohse-Hoinghaus K. Effects of a sampling quartz nozzle on the flame structure of a fuel-rich low-pressure propene flame. *Combustion and Flame*, 2000, 121: 610–624

(责任编辑：周冬冬)

KINETIC MODELING STUDY OF FUEL-RICH PREMIXED TOLUENE FLAME AT LOW PRESSURE¹⁾

Li Yuyang Cai Jianghuai Zhang Lidong Qi Fei²⁾

(*National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230029, China*)

Abstract A kinetic model of toluene combustion, including 209 species and 1139 elementary reactions, was developed and validated on a fuel-rich premixed toluene flame at 4.0 kPa. It shows that this model can satisfactorily predict the concentration profiles of major flame species and the key intermediates in the reaction sequences of decomposition and oxidation of toluene. Analyses about rates of production and sensitivity of these key intermediates were performed to draw the major reaction pathways concerning the decomposition and oxidation of toluene. It is shown that toluene is mainly decomposed to benzyl radical, benzene and phenyl radical. These decomposition products can subsequently generate cyclopentadienyl radical and propargyl radical, which are then converted into carbon monoxide via further reactions of decomposition and oxidation. The successful simulation of the decomposition and oxidation processes of toluene will be an initial stage to develop the kinetic models of larger aromatic fuels in the future, and the present model is useful for the prediction of global combustion characteristics of aromatic components in practical fuels.

Key words Toluene combustion, kinetic model, rate of production analysis, sensitivity analysis, decomposition pathways, oxidation pathways

Received 4 February 2010, revised 29 March 2010.

1) The project supported by the Chinese Academy of Sciences, the National Natural Science Foundation of China (50925623), the National Basic Research Program of China (973) (2007CB815204) and Ministry of Science and Technology of China (2007DFA61310).

2) E-mail: fqi@ustc.edu.cn