

• 研究论文 •

## 碳氢燃料热裂解机理及化学动力学模拟

李 军<sup>a</sup> 邵菊香<sup>a</sup> 刘存喜<sup>a</sup> 饶含兵<sup>b</sup> 李泽荣<sup>b</sup> 李象远<sup>\*,a</sup>

(<sup>a</sup> 四川大学化工学院 成都 610065)

(<sup>b</sup> 四川大学化学学院 成都 610065)

**摘要** 发动机设计中, 燃烧室的热管理问题日益突出. 其根源必然涉及到碳氢燃料的化学机理模型. 讨论了大分子烃类燃料热裂解反应的反应类型, 分析了各反应类型的详细动力学以及对热裂解反应的灵敏度、重要性. 根据热裂解反应类型有限和基于物质的一维表示, 开发了大分子烃类反应机理的自动生成程序 ReaxGen. 建立了相应的热、动力学数据库, 探讨了如何建立碳氢燃料的详细热裂解化学动力学模型. 最后我们建立了正庚烷热裂解反应的详细机理, 并用该机理模型模拟预测了产物分布和转化率, 理论上计算了热沉值. 所得结果与文献结果进行对比讨论.

**关键词** 热裂解; 详细机理; 化学热沉; 吸热碳氢燃料

## Pyrolysis Mechanism of Hydrocarbon Fuels and Kinetic Modeling

Li, Jun<sup>a</sup> Shao, Juxiang<sup>a</sup> Liu, Cunxi<sup>a</sup> Rao, Hanbing<sup>b</sup> Li, Zerong<sup>b</sup> Li, Xiangyuan<sup>\*,a</sup>

(<sup>a</sup> College of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065)

(<sup>b</sup> College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610065)

**Abstract** At first, relevant discussions on pyrolysis reaction rules of hydrocarbon fuels, including the sensitivity analysis of the specific reaction rule and the relative importance between these reaction rules, were presented. According to the 1-D representation rule of a chemical and the limited number of pyrolysis reaction rules, a program ReaxGen was developed for automatic generation of the detailed mechanisms for large hydrocarbons. Then, relevant thermochemical and kinetic databases were constructed. In addition, how to construct a detailed pyrolysis modeling of hydrocarbon fuels was discussed. Finally, the detailed pyrolysis kinetic model of *n*-heptane was constructed. The newly constructed mechanisms were modeled to obtain the product distribution and the conversion of the initial reactants, as well as the heat sink. The comparative discussions of the modeling results with those in literature have been made.

**Keywords** pyrolysis; detailed mechanisms; heat sink; endothermic hydrocarbon fuel

随着高超音速飞行器飞行速度的提高, 发动机的冷却和热管理问题成了飞行器设计研制中亟待解决的关键问题之一. 最新提出的有效冷却系统, 称之为再生冷却方法, 利用了吸热型碳氢燃料(主要组分为高碳烃)的高热沉值来对发动机实现有效冷却<sup>[1]</sup>. 这种冷却方式的原理是, 飞行器在飞行过程中, 大分子的吸热型碳氢燃料在进入燃烧室燃烧之前, 首先吸收由飞行系统产生或燃烧室放出的热量(这部分吸收的热量包括物理热沉

和化学热沉)发生裂解反应, 生成燃烧性能优良的富能小分子产物, 其在燃烧室燃烧时又能释放出大量的热量, 燃烧室放出的热量继续被燃料吸收发生热裂解, 这种循环方法提高了能量的利用率, 减少了飞行器的负载, 最重要的是有效管理了飞行器和发动机的热量<sup>[2]</sup>. 碳氢燃料的裂解反应是吸热反应, 由热力学可知, 燃料裂解生成乙烯、丙烯等不饱和烃, 比生成甲烷、乙烷、丙烷等饱和烃更有利于吸热. 因此, 希望吸热型碳氢燃

\* E-mail: xyli@scu.edu.cn

Received February 18, 2009; revised August 21, 2009; accepted October 15, 2009.

国家自然科学基金(No. 20533070)资助项目.

料在裂解过程中生成尽可能多的低碳不饱和烃,这就需要化学动力学机理深入研究,研究详细机理对产物分布和温度收益的影响.为了评价燃料的冷却效果和裂解产物分布,需要研究燃料热裂解的详细反应机理,从本质上了解再生冷却的效果.

发动机燃料组分非常复杂,包括上百种脂肪烃和芳香烃化合物,主要有直链烷烃、支链烷烃、环烷烃、芳香烃和烯烃.直接研究原燃料是非常复杂的,而替代燃料组分可以很好再现原燃料的基本性质<sup>[3]</sup>.正庚烷是其重要的组成成分.本文首先探讨了一般大分子碳氢燃料的详细机理的特征及有效简便的构造方法,开发了高碳烃的裂解反应的详细机理生成程序-ReaxGen,并据此建立了正庚烷热裂解的详细机理模型.通过反应动力学模拟,得到产物分布,分析产物受温度的影响,计算了热沉.

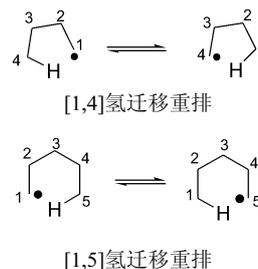
## 1 裂解机理

碳氢燃料的裂解应当包含低碳体系( $C_0 \sim C_4$ )的裂解机理.由于低碳裂解机理(核心机理)的普遍性和重要性,高碳燃料的裂解机理可以由核心机理和阶梯式的机理结构来构成,即不同的起始反应物的反应机理之间具有共同性,这就允许我们从简单的、低碳的起始反应物研究开始,逐级构建反应机理.高碳烃在高温下热裂解生成大量的小分子和自由基,并且这些小分子和自由基之间的反应构成反应的核心,高碳烃的热裂解机理模型包括核心机理<sup>[4]</sup>.因此热裂解反应机理分为两部分:

(1)核心机理:包括 $C_0 \sim C_4$ 小分子(如 $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_4$ )和其相应的自由基(如 $\bullet H$ ,  $\bullet CH_3$ ,  $\bullet C_2H_3$ 等),这些物种的反应构成反应的核心机理,该核心机理在裂解机理中地位非常重要(对预期目标函数的灵敏度系数很高),因此其动力学参数应当准确.另外,生成芳香物的机理也包括在该部分;(2)机理自动生成器:对于大于 $C_4$ 的物种,按反应类思想处理,即认为反应中心受周围环境的影响可以忽略,将动力学参数按反应中心的不同分类给出.

本文中, $C_0 \sim C_4$ 的核心机理主要来自于文献[5]和文献[6],和美国国家标准技术研究院(NIST)数据库<sup>[7]</sup>.核心机理发展相对成熟,较大的分子和自由基参加的反应,一般采用反应类思想处理.我们给予一定的、合适的反应规则,开发了碳氢燃料裂解和燃烧反应的反应机理自动生成程序(机理生成器,ReaxGen).对本文涉及的热裂解,ReaxGen基于如下原理产生反应机理:烷烃的热裂解反应以自由基的链反应机理为主要特征,裂解反应的种类有限<sup>[8]</sup>,具备程序化的特征.假定大于 $C_4$ 的物种参与反应时,反应中心受分子大小和周围环

境的影响很小,因此其反应动力学参数按反应归类的方式确定.烷烃的热裂解反应类型主要有:(1)单分子烷烃的诱发反应:该类型反应的动力学参数受生成自由基稳定性的影响明显.例如叔碳自由基很稳定,所以生成叔碳自由基的反应相对容易发生.该类反应包括 $C-C$ 键和 $C-H$ 键断裂诱发.显然, $C-H$ 键断裂诱发反应由于 $C-H$ 键的高键能而难于发生.这类反应形如 $R^1-R^2 = R^1 + R^2$ 和 $R^1-H = \bullet R^1 + \bullet H$ .动力学参数参见文献[9~11].该类反应的逆反应是自由基的终止或再结合反应,一般认为其活化能全为零.逆反应的动力学参数参见文献[12];(2)自由基夺取烷氢反应:该类反应又称氢交换反应.自由基包括活化自由基(如 $\bullet H$ ,  $\bullet CH_3$ ,  $\bullet C_2H_3$ 等较小的自由基)和反应中生成的大的不太活泼的自由基.动力学参数依赖于进攻自由基的反应活性、被夺氢的活性以及等价氢的数目. $C-H$ 键能按叔氢<仲氢<伯氢递增.其逆反应仍然是氢的交换反应.当自由基较大,活性较差,浓度也比较低时,可以等价认为该自由基不参与夺氢反应<sup>[4]</sup>.本文只考虑浓度较大的具有初始烷烃结构的烷自由基.反应形如 $RH + X \rightleftharpoons HX + \bullet R$ .动力学参数参见文献[12~15];(3)烷基的裂解反应:烷基( $\bullet R$ ) $\beta$ 位的 $C-C$ 或 $C-H$ 键断裂(自由基位置为 $\alpha$ 位),生成烯烃( $R'$ )和烷基( $\bullet R^2$ )或氢自由基( $\bullet H$ )的反应,如 $\bullet R = R' + \bullet H$ 和 $\bullet R = R^1 + \bullet R^2$ .该反应类型在温度较高时是很重要的.温度较低时,其高活化能垒使得反应不易发生.动力学参数参见文献[9~11].逆反应为加成反应,动力学参数参见文献[12];(4)烷基的氢迁移重排:这类反应非常重要.如果不予考虑,预测的乙烯产率(由于支链烷烃先形成1-烷基,1-烷基直接 $\beta$ 裂解产物之一为乙烯)远大于实验值<sup>[16]</sup>.这说明,减少该反应的发生(如提高温度),会提高乙烯的产率,从而提高化学热沉.该反应通过一个环状过渡态(本文只考虑包括氢原子在内的5,6,7元环),氢发生迁移使得自由基的位置发生变化,重排为自由基(与迁移前的自由基可能相同).其动力学参数依赖于环的大小和迁移氢的类型及等价氢的数目.本文只考虑氢迁移,未考虑甲基或更大自由基的迁移.氢迁移的逆反应仍然是重排反应,如Scheme 1.动力学参数参见文献[13];



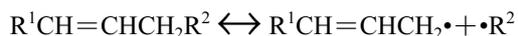
Scheme 1

(5) 烯烃生成两分子较小的烯烃: 该反应通过 1,5-氢迁移后再裂解生成两分子小的烯烃. 例如, 1-戊烯按该类型反应后生成丙烯和乙烯两个较小的烯烃<sup>[1]</sup>(Scheme 2).



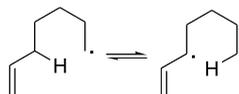
Scheme 2

(6) 烯烃裂解生成烯丙基: 烯烃可通过多种通道发生裂解, 本文只考虑活化能相对较低的双键  $\beta$  位 C—C 键断裂生成烯丙基的反应, 如 Scheme 3.



Scheme 3

动力学参数见文献[12]; (7) 烯烃的氢被夺取的反应: 其氢可以分为三类, 双键氢(A, 连接双键碳), 烯丙氢(B, 连接双键的邻位碳)和其它氢(C, 远离双键, 受双键影响较小). 其中, 夺取 A 型氢很困难, 本文不予考虑. B 型氢被夺取生成稳定的共轭自由基, 因此该类型反应容易发生. C 位氢远离双键位置, 夺氢反应活性受双键影响很小, 可作为烷烃氢处理. 动力学参数见文献[13, 14, 17]; (8) 烯烃被夺氢后的自由基反应: 该类反应的反应物是(7)反应类型的产物. 反应类型包括三类: (A) 较远自由基位置重排为烯丙型自由基(本文只考虑 5, 6 元环过渡态), 如 Scheme 4.



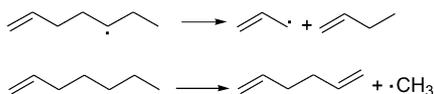
Scheme 4

(B) 烯丙型自由基  $\beta$  位断裂生成 1,3-丁二烯型共轭稳定的分子, 如 Scheme 5.



Scheme 5

(C) 无法通过 A, B 型反应的烯烃自由基直接  $\beta$  位裂解的反应, 如 Scheme 6.



Scheme 6

其它的一些反应类型, 如协同环加成反应, 烯烃重排反应, 脱氢反应等, 在热裂解过程中不太重要, 一般可忽略.

模拟条件不同时, 反应类型的相对重要性不同, 可根据具体需要增加或删除, 动力学数据也会随着最新的可靠的数据而更新. 利用机理生成器 ReaxGen, 我们构造了正庚烷的热裂解动力学模型, 包括 140 个物种和 557 个反应. 另外, 我们对烯烃的消耗反应给出了详细的机理, 而不是采用总包或集总处理<sup>[1]</sup>.

## 2 裂解热沉

热沉是吸热型碳氢燃料的重要指标, 而动力学模拟涉及物质的热力学函数如焓、熵、恒压热容等数据. 我们建立了相应的热力学数据库, 数据来源包括 NIST 的基团贡献法<sup>[18]</sup>估计和文献[9], 并拟合为如下形式:

$$\frac{C_{p,m}}{R} = a_1 + a_2T + a_3T^2 + a_4T^3 + a_5T^4 \quad (1)$$

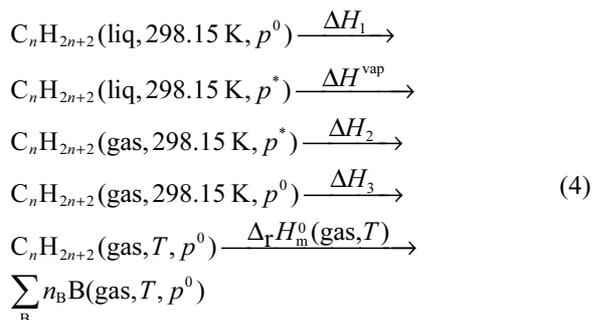
$$\frac{H_m^0}{RT} = a_1 + \frac{a_2}{2}T + \frac{a_3}{3}T^2 + \frac{a_4}{4}T^3 + \frac{a_5}{5}T^4 + \frac{a_6}{T} \quad (2)$$

$$\frac{S_m^0}{R} = a_1 \ln(T) + a_2T + \frac{a_3}{2}T^2 + \frac{a_4}{3}T^3 + \frac{a_5}{4}T^4 + a_7 \quad (3)$$

式中  $C_{p,m}$  为恒压摩尔热容,  $T$  为热力学温度,  $H_m^0$  为标准摩尔焓,  $S_m^0$  为标准摩尔熵,  $R$  为气体常数,  $a_i$  ( $i=1\sim7$ ) 为拟合参数. 物种 B 的  $H_m^0(B, T)$  定义为 B 在 298.15 K 时的标准生成焓  $\Delta_f H_m^0(B, 298.15)$  与 B 从 298.15 K 升温到  $T$  的焓变之和, 即:

$$H_m^0(B, T) = \Delta_f H_m^0(B, 298.15) + \int_{298.15}^T C_{p,m} dT$$

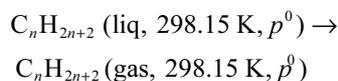
这样便可用  $H_m^0(B, T)$  代替标准摩尔生成焓计算反应焓变  $\Delta_r H_m^0(T)$ . 需要说明, 这里将体系作为理想气体处理, 在压力不太大的情况下, 忽略压力对热力学函数的影响. 这样, 给定物质的热力学函数可以由一组参数表示为温度的函数. 反过来, 当温度指定后, 其热力学数据也可由以上表达式得到. 如初始反应物为 1 mol 正庚烷( $n-C_7H_{16}$ ), 在反应的各时刻, 产物组分 B 的物质的量为  $n_B$  摩尔. 从能量守恒的角度看, 每一小段时间内, 组分升温和热裂解吸收的热量之和应等于从外界获得的热量, 实验上将这部分外界提供的热量对燃料质量求平均即得该燃料的热沉值. 根据热力学的状态函数方法, 我们将液体燃料的相变, 吸热升温和等温等压裂解反应的过程表示为:



其中  $p^0$  为标准压力,  $p^*$  为室温下液体燃料组分  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  的饱和蒸气压,  $\Delta H_1$  为液态  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  在室温下将外压从  $p^0$  降至其饱和蒸气压  $p^*$  的焓变,  $\Delta H^{\text{vap}}$  为在室温, 饱和蒸汽压下的可逆相变焓,  $\Delta H_2$  为  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  室温下气体压力从  $p^*$  升至  $p^0$  的焓变,  $\Delta H_3$  为  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  等压升温的焓变,  $\Delta_r H_m^0(\text{gas}, T)$  为温度  $T$  时的标准摩尔气相反应焓, 裂解过程总热沉值为:

$$Q(T) = \Delta H_1 + \Delta H^{\text{vap}} + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta_r H_m^0(\text{gas}, T)$$

实际上, 我们可通过  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2m}(\text{liq}, 298.15 \text{ K})$  和  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}(\text{gas}, 298.15 \text{ K})$  的标准生成焓来计算:



的相变焓  $\Delta_f^{\circ} H_m^0(298.15 \text{ K})$ . 这样, 裂解过程总热沉值可表示为:

$$Q(T) = \Delta_f^{\circ} H_m^0(298.15 \text{ K}) + \Delta H_3 + \Delta_r H_m^0(\text{gas}, T) \quad (5)$$

### 3 正庚烷热裂解动力学模拟

#### 3.1 产物分布

本文用上述方法构造的正庚烷热裂解的新机理(140个物种和557个反应)和相应的动力学和热力学参数, 在封闭均相恒温恒压的反应器模型内进行化学反应动力学模拟, 反应压强恒定为  $p=101325 \text{ Pa}$ , 在不同反应温度  $T=953, 973, 993$  和  $1023 \text{ K}$  进行动力学模拟. 模拟计算用 Chemkin II 程序包完成<sup>[9]</sup>. 研究分析了温度对裂解产物的影响, 计算了不同温度下的正庚烷热裂解产物分布.

正庚烷热裂解的主要产物有氢气( $\text{H}_2$ )、甲烷( $\text{CH}_4$ )、乙烯( $\text{C}_2\text{H}_4$ )、乙烷( $\text{C}_2\text{H}_6$ )、丙烯( $\text{C}_3\text{H}_6$ )、丁二烯( $\text{C}_4\text{H}_6$ )、正丁烯( $\text{C}_4\text{H}_8$ )等以及少量芳香物质如苯( $\text{C}_6\text{H}_6$ )、甲苯

(Toluene)和环戊二烯( $\text{C}_5\text{H}_6$ ). 不同温度下某产物的产率  $Y$ (产率定义为每1摩尔正庚烷裂解生成产物的摩尔数)随转化率  $\alpha$  变化情况见图1. 部分典型产物的产量(质量百分数)列于表1中, 以便于与文献比较, 验证机理合理性.

由图1可以看出在固定转化率的情况下, 温度对产物的产率没有明显影响(尤其是转化率达到90%以前). 这与文献[20]的结论一致. 转化率80%~100%之间时, 甲烷的产率随温度升高而明显增加, 在该转化率范围内苯的产率也随温度升高而增加. 因此, 该转化率范围内, 热沉随转化率的增加比较慢. 总体说来正庚烷裂解产物的产率在相同转化率下受温度影响不明显. 另外, 在转化率的大部分范围内, 多数裂解产物的产率随转化率单调上升. 乙烯和丙烯的产率随转化率的变化出现极大值. 转化率为95%时, 乙烯产率达到最高约1.20 mol/mol, 后稍有下降, 这是因为正庚烷几乎全部裂解(转化率接近100%)时, 乙烯的消耗反应占优. 丙烯的产率在转化率约为78%时达到最高值, 约为0.17 mol/mol, 然后缓慢下降.

表1给出典型产物的产量分布情况. 与文献[20]的产物产量分布部分符合的较好, 而本文预测的甲烷、乙烷、丙烷、正丁烷和1,3-丁二烯的产量偏高, 而乙烯、丙烯、丁烯的产量偏低. 文献[20]采用集总处理, 对  $\text{C}_4$  以上物种不能区别. 本文的正庚烷热裂解模型采用详细机理, 因而可以对环戊二烯、苯、甲苯的产量进行预测. 我们的模拟表明, 这些较大物质的产量随裂解转化率增加而增加. 另外, 文献[20]提出的正庚烷热裂解模型, 集总处理为25步反应, 在  $T=953, 973, 993, 1023 \text{ K}$ ,  $p=101325 \text{ Pa}$  时, 对乙烯、甲烷、丙烯产量的预测结果和实验结果符合较好, 但是不能给出集总物种的预测结果. 本文采用的详细机理模型, 对甲烷、乙烷、乙烷、丙烷、丁烯、丁烷等产量的预测结果和实验结果符合较好, 对丙烯和丁二烯产量的预测结果与实验结果偏差较大, 还预测了一些含量较少产物如芳香烃的产量. 由于动力学影响因素复杂, 实验条件、理论上动力学和热力学数据等多方面都可能影响结果, 因此需要实验和理论两方面的共同改进.

#### 3.2 热沉

文献[21]给出了反应温度分别为773, 823, 873 K, 压强分别为101325, 2431800, 2938425, 3445050 Pa的正庚烷热裂解的实验情况, 并测定了相应的正庚烷热裂解过程的热沉. 本文在模拟过程中, 将全部物质处理为理想气体, 因此模拟压力不宜过大, 故本文利用新的机理只模拟了873 K, 101325 Pa时的情况.

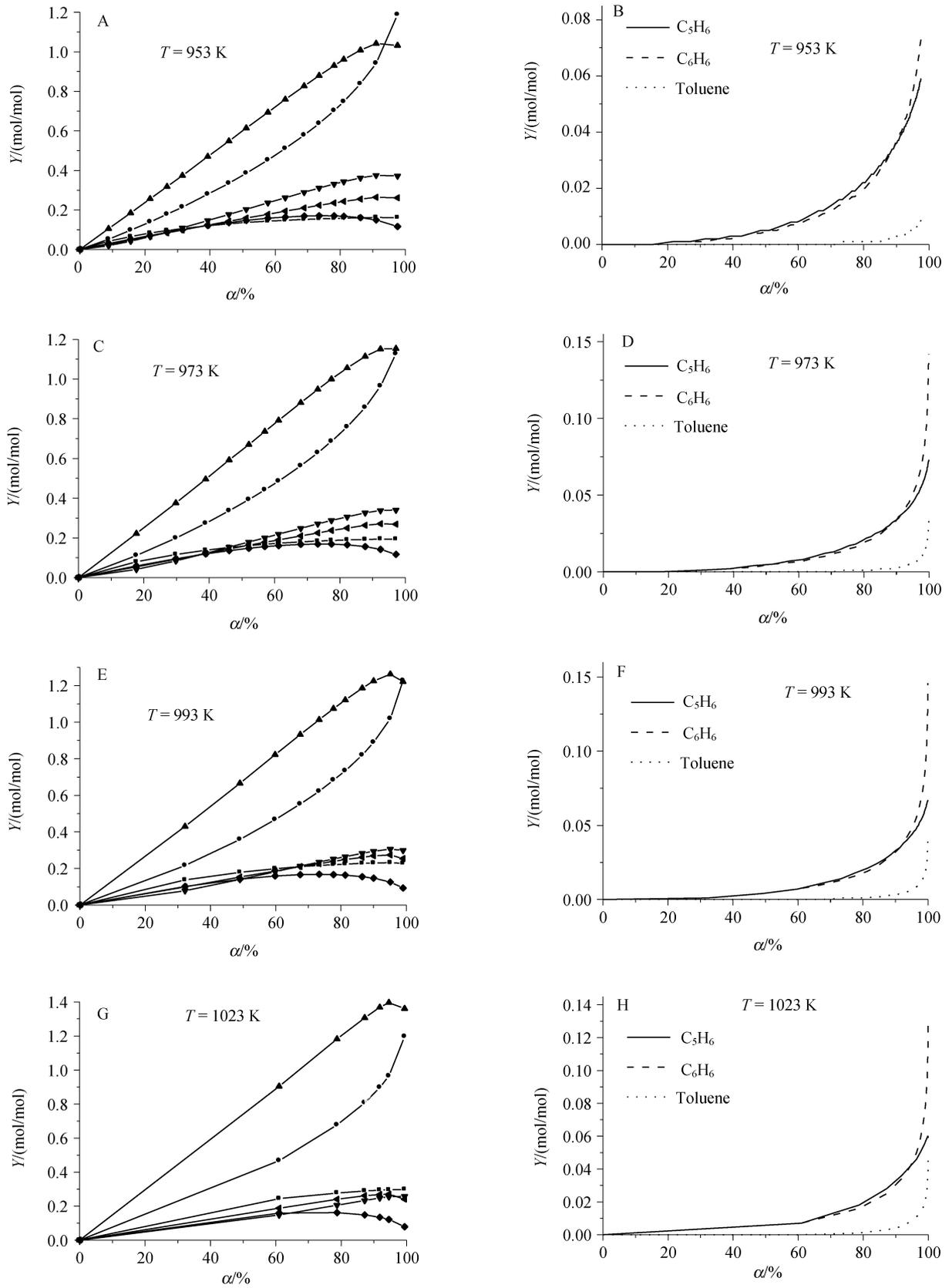


图 1 不同温度下正庚烷裂解产物的产率随转化率%的变化

Figure 1 Plots of product yields against conversion% of *n*-heptane at different temperatures

■—H<sub>2</sub>; ●—CH<sub>4</sub>; ▲—C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>; ▼—C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>; ◆—C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>; ◀—C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>

表 1 不同温度下正庚烷裂解产物的产量<sup>a,b</sup>Table 1 Product yields of *n*-heptane pyrolysis at different temperatures

T/K	953		973		993		1023		
<i>a</i> /%	13.0	51.6	17.7	64.8	19.6	75.2	27.6	68.0	89.1
H <sub>2</sub>	0.1	0.3	0.2	0.4	0.2	0.4	0.3	0.5	0.6
CH <sub>4</sub>	1.3 (0.9)	6.2 (3.9)	1.8 (1.2)	8.4 (5.6)	1.9 (1.6)	10.4 (7.2)	2.8 (2.5)	8.7 (6.7)	13.5 (12.4)
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	4.3 (4.7)	17.3 (20.0)	6.2 (6.1)	23.5 (28.2)	7.2 (8.1)	29.1 (31.9)	10.8 (12.6)	28.4 (31.7)	37.3 (41.7)
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1.0 (0.4)	6.2 (1.6)	1.2 (0.6)	7.0 (1.8)	1.1 (0.7)	7.3 (3.1)	1.4 (0.8)	5.1 (2.2)	7.2 (3.2)
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	1.8 (1.9)	6.2 (12.9)	2.5 (2.8)	6.9 (15.3)	2.7 (2.9)	7.0 (18.1)	3.7 (6.7)	6.9 (15.6)	6.1 (18.6)
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	2.1 (0.2)	8.7 (1.4)	2.9 (0.4)	10.8 (1.4)	3.2 (0.4)	12.5 (1.9)	4.5 (0.6)	11.3 (2.9)	14.3 (2.8)
C <sub>5</sub> H <sub>6</sub>	0.0	0.4	0.0	0.7	0.0	1.0	0.1	0.7	2.0
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0.0	0.4	0.0	0.7	0.1	1.1	0.1	0.7	2.2
Toluene	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.1	0.4
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.3 (tr)	0.5 (0.2)	0.4 (tr)	0.4 (0.3)	0.4 (0.1)	0.4 (0.3)	0.5 (0.1)	0.4 (0.3)	0.2 (0.5)
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	1.4 (1.5)	2.1 (3.5)	1.7 (1.6)	2.0 (4.0)	1.9 (1.6)	1.8 (5.0)	2.3 (3.2)	2.0 (3.7)	1.2 (2.9)
<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.0 (tr)	0.1 (tr)	0.0 (0.0)	0.2 (0.0)	0.1 (0.0)	0.3 (tr)	0.1 (0.0)	0.3 (tr)	0.2 (tr)

<sup>a</sup> Product yield: w% feed; <sup>b</sup> the data in parenthesis are from ref. [20].

文献[21]给出, 在 873 K, 3445050 Pa 下, 正庚烷裂解转化率达到 32%时, 热沉值为 3.14 MJ·kg<sup>-1</sup>, 同时亦给出了 873 K, 101325 Pa 的热沉值为 2.44 MJ·kg<sup>-1</sup>, 但并未给出对应的裂解转化率. 显然, 裂解转化率不同, 裂解产物分布不同, 所得的热沉值不同. 我们模拟得到的结果在裂解转化率为 32%时, 热沉值为 2.45 MJ·kg<sup>-1</sup>, 其中相变焓<sup>[22]</sup>  $\Delta H_1^g(n\text{-C}_7\text{H}_{16}, 298.15\text{ K}) = 36.5\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta H_3 = 157.42\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 理论计算的热沉值与文献[21]在 873 K, 101325 Pa 下的热沉结果较为接近, 但是, 文献[21]并未报道 101325 Pa 下对应的正庚烷的热裂解转化率, 因此更详细的比较讨论无法进行.

#### 4 结论

本文讨论了烃类燃料裂解反应的反应类型, 分析了各反应类型的灵敏度和相对重要性, 开发了机理自动生成程序 ReaxGen, 建立了核心机理数据库, 构造了正庚烷热裂解反应的详细动力学模型. 通过状态函数法, 我们推导出了裂解总热沉的表达式并建立了相应的计算方法, 为发动机热结构的研究提供了理论计算工具.

根据我们的处理, 正庚烷热裂解反应模型由 140 个物质和 557 个反应构成. 我们利用新模型分析了在温度分别为 953, 973, 993, 1023 K, 压力为 101325 Pa 时正庚烷裂解产物的分布, 发现裂解转化率相同时温度对产物分布的影响不明显. 该结论与实验结果一致. 而且, 部分典型产物的产量与文献值符合较好. 由于裂解过程的多因素和反应的复杂性, 裂解产物分布的实验测定只能在冷却条件下进行, 不能进行实时分析, 所以实验分析结果和高温条件下的产物分布存在差别. 本文的模拟能

从理论的角度预测高温条件下的产物分布, 为实验测定结果提供有价值的参考. 本文产物分布的模拟结果和常温实验分析的结果大部分较为接近, 但也存在一些差异, 这可能有动力学和热力学数据的原因, 也可能有实验分析条件差别造成的误差. 更为准确的结果有待于实验和理论两方面的共同改进.

为了和相关课题组的实验测定相比较, 我们在 873 K, 101325 Pa 下, 调整正庚烷热裂解转化率达 32%, 计算得到裂解总热沉为 2.45 MJ·kg<sup>-1</sup>, 并与实验值进行了初步对比讨论. 此外, 本文新机理只包括苯的生成机理, 尚未考虑积碳和多环芳香烃的生成. 考虑到积碳对燃料裂解和发动机结构和性能的影响, 相关机理和方法有待于进一步改进和发展.

**致谢** 感谢天津大学张香文教授, 刘国柱博士和中国空气动力研究与发展中心刘伟雄研究员的建议和帮助.

#### References

- Herbinet, O.; Paul-Marie, M.; Battin-Leclerc, F.; Fournet, R. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2007**, *78*, 419.
- Sobel, D. R.; Spadaccini, L. J. *J. Eng. Gas Turbines Power* **1997**, *119*, 345.
- Humer, S.; Frassoldati, A.; Granata, S.; Faravelli, T.; Ranzi, E.; Seiser, R.; Seshadri, K. *Proc. Combust. Inst.* **2007**, *31*, 393.
- Dente, M.; Bozzano, G.; Faravelli, T.; Marongiu, A.; Ranzi, E. *Adv. Chem. Eng.* **2007**, *32*, 51.
- Battin-Leclerc, F.; Glaude, P. A.; Warth, V.; Fournet, R.; Scacchi, G.; Come, G. M. *Chem. Eng. Sci.* **2000**, *55*, 2883.
- Fournet, R.; Bauge, J. C.; Battin-Leclerc, F. *Int. J. Chem. Kinet.* **1999**, *31*, 361.

- 7 Manion, J. A.; Huie, R. E.; Levin, R. D.; Burgess, Jr.; Orkin, V. L.; Tsang, W.; McGivern, W. S.; Hudegens, J. W.; Knyazev, V. D.; Atkinson, D. B.; Chai, E.; Trereza, A. M.; Lin, C.-Y.; Allison, T. C.; Mallard, W. G.; Westley, F.; Herron, J. T.; Hampson, R. F.; Frizzell, D. H. Chemical Kinetics Database, NIST Standard Reference Database 17 (Web Version), Release 1. 4. 2, Data version 08. 09, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, Maryland, 20899-8380. Web address: <http://kinetics.nist.gov/>
- 8 Tomlin, A. S.; Turanyi, T.; Pilling, M. J. *Comprehensive Chemical Kinetics In Low Temperature Combustion and Autoignition*, Eds.: Pilling, M. J.; Hancock, G., Elsevier, Amsterdam, **1997**, p. 293.
- 9 Curran, H. J.; Gaffuri, P.; Pitz, W. J.; Westbrook, C. K. *Combust. Flame* **2002**, *129*, 253.
- 10 Curran, H. J.; Gaffuri, P.; Pitz, W. J.; Westbrook, C. K. *Combust. Flame* **1998**, *114*, 149.
- 11 Wang, S.-Q.; Miller, D. L.; Cernansky, N. P.; Curran, H. J.; Pitz, W. J.; Westbrook, C. K. *Combust. Flame* **1999**, *118*, 415.
- 12 Allara, D. L.; Shaw, R. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1980**, *9*(3), 523.
- 13 Nehse, M.; Warnatz, J.; Chevalier, C. *26th Symposium (international) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, **1996**, 773.
- 14 Fournet, R.; Battin-Leclerc, F.; Glaude, P. A.; Judenherc, B.; Warth, V.; Come, G. M.; Scacchi, G.; Ristori, A.; Pengloan, G.; Dagaut, P.; Cathonnet, M. *Int. J. Chem. Kinet.* **2001**, *33*, 574.
- 15 Sundaram, K. M.; Froment, G. F. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1978**, *17*, 174.
- 16 Ossiako, A.; Rice, F. O. *J. Am. Chem. Soc.* **1943**, *65*, 590.
- 17 Heyberger, B.; Belmekki, N.; Conraud, V.; Glaude, P. A.; Fournet, R.; Battin-Leclerc, F. *Int. J. Chem. Kinet.* **2002**, *34*, 666.
- 18 Stein, S. E.; Brown, R. L. "Structures and Properties Group Additivity Model" in NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, Eds. P. J. Linstrom and W. G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, <http://webbook.nist.gov>.
- 19 Kee, R. J.; Rupley, F. M.; Miller, J. A. *Sandia Laboratories Report*, SAND 89-8009B, **1993**.
- 20 Pant, K. K.; Kunzru, D. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1996**, *36*, 103.
- 21 Xing, Y.; Fang, W. J.; Xie, W. J.; Guo, Y. S.; Lin, R. S. *Acta Chim. Sinica* **2008**, *66*, 2243 (in Chinese). (邢燕, 方文军, 谢文杰, 郭永胜, 林瑞森, 化学学报, **2008**, *66*, 2243.)
- 22 Cohen, N. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1996**, *25*, 1411.

(A0902183 Qin, X.)