

doi: 10.3788/gzxb20134209.1087

# 瞬态发射光谱法研究正十二烷燃烧反应特性

赵岩<sup>a</sup>, 李萍<sup>a</sup>, 张传钊<sup>a</sup>, 张昌华<sup>a</sup>, 李象远<sup>b</sup>

(四川大学 a. 原子与分子物理研究所; b. 化学工程学院, 成都 610065)

**摘 要:**采用加热激波管和增强型 CCD 瞬态光谱测量系统,在波长范围 200~900 nm,点火压力 4.0 atm,点火温度(1 200~1 300) K,当量比 0.5、1.0 和 2.0 的条件下,实时测得了正十二烷/空气和正十二烷/氧气/氩气燃烧过程的瞬态发射光谱.结果表明:燃烧过程在此波段内的主要发射光谱带归属于反应中间产物 OH、CH 和 C<sub>2</sub> 自由基;在不同当量比条件下,燃烧过程中 OH(306.4 nm)/CH(431.4 nm)/C<sub>2</sub>(516.4 nm)的光谱强度显著不同,贫油情形有利于 OH 自由基生成,富油情形有利于 C<sub>2</sub> 自由基生成;浴气的不同会导致燃料燃烧温度的不同,从而引起燃料燃烧发射光谱的不同.所测燃烧反应自由基的时间分辨光谱直观反映出正十二烷燃烧过程中重要中间产物 OH、CH 和 C<sub>2</sub> 的变化情况.研究结果有助于认识正十二烷燃烧反应特性和验证其燃烧反应机理.

**关键词:**正十二烷;瞬态发射光谱;中间自由基;增强型 CCD;加热激波管

中图分类号:O433.5+2

文献标识码:A

文章编号:1004-4213(2013)09-1087-4

## Properties of Combustion Reaction of n-Dodecane by Transient Emission Spectroscopy

ZHAO Yan<sup>a</sup>, LI Ping<sup>a</sup>, ZHANG Chuan-zhao<sup>a</sup>, ZHANG Chang-hua<sup>a</sup>, LI Xiang-yuan<sup>b</sup>

(a. Institute of Atomic and Molecular Physics; b. College of Chemical Engineering,

Sichuan University, Chengdu 610065, China)

**Abstract:** Using a heated shock tube and an intensified spectroscopic detector CCD, transient emission spectra of n-dodecane in the combustion reaction were measured in the range of 200~900 nm. Experiments were conducted at pressure of 4.0 atm, temperatures of (1 200~1 300) K, equivalence ratios of 0.5, 1.0, and 2.0. Results show that the main emission bands are attributed to OH, CH and C<sub>2</sub> radicals produced during the combustion process. In the different equivalence ratios, the emission intensities of OH (306.4 nm)/CH (431.4 nm)/C<sub>2</sub> (516.4 nm) are significantly different in the combustion process, which indicates that fuel-lean situation is good for generation of OH radicals, and fuel-rich situation is good for C<sub>2</sub>. Different diluent gases lead to different combustion temperatures when the fuel burns, which causes the different patterns of the emission spectra of the fuel. The variation of OH, CH and C<sub>2</sub> radicals produced in the combustion of n-dodecane are shown clearly by the time-resolved spectrum obtained. This research is helpful for understanding the properties and validating the mechanism of n-dodecane combustion reaction.

**Key words:** n-dodecane; Emission spectrum; Intermediate radical; ICCD; Heated shock tube

## 0 引言

正十二烷(n-dodecane)是非常重要的单组分碳

氢燃料,它作为航空煤油替代组份中直链烷烃的代表之一被广泛使用.碳氢燃料的燃烧过程是一个非常复杂的物理、化学和力学过程,其中有大量的中间

基金项目:国家自然科学基金重大研究计划项目(No. 91016002)资助

第一作者:赵岩(1987—),男,硕士研究生,主要研究方向为燃烧光谱诊断. Email:zhaoyan\_9496@163.com

导师(通讯作者):李萍(1956—),女,教授,博士,主要研究方向为燃烧光谱诊断. Email:lpescun@163.com

收稿日期:2013-03-11;录用日期:2013-04-11

产物生成,如 OH、CH 和  $C_2$  等小自由基. 要实现燃料燃烧化学反应过程的控制,需要研究燃烧产生的各种主要中间体,掌握燃烧的主要反应步骤,分析影响反应的各种因素,结合理论提出燃烧反应机理. 所以燃烧主要中间产物的检测和研究对于碳氢燃料的燃烧分析十分重要. 掌握正十二烷的燃烧特性对设计喷气发动机,发展替代燃料也非常必要<sup>[1-2]</sup>.

国内外对于正十二烷燃烧反应机理的构建和简化已有研究<sup>[3-7]</sup>. 国外开展了较多正十二烷燃烧的实验研究,主要利用激波管、快速压缩机、射流搅拌反应器和流体反应器等测量正十二烷的点火延迟时间<sup>[8-10]</sup>、反应稳定物浓度<sup>[11-12]</sup>、火焰速度和熄火速率<sup>[13-14]</sup>. 关于正十二烷燃烧反应中间自由基的研究, Vasu 等<sup>[8]</sup>用激光吸收光谱技术在激波管上得到了高压条件下其燃烧反应 OH 自由基的时间历程,并与部分机理进行了对比. 国内未见有关正十二烷燃烧反应的实验研究报道. 本文在加热激波管上首次应用增强型 CCD(Intensified CCD)瞬态光谱测量系统测得了正十二烷燃烧反应过程中多个中间自由基的同时瞬态发射光谱,从分子水平上获得了正十二烷燃烧特性的信息.

## 1 实验部分

### 1.1 实验仪器

测量系统由加热激波管、ICCD 瞬态光谱探测系统、光谱单色仪、光电倍增管、示波器、压力传感器和透紫外石英光纤等组成. 由激波管反射激波提供燃料燃烧所需的点火温度和压力,用 ICCD(PI-MAX 1024RB)同时测量燃烧过程多个自由基的

秒量级瞬态发射光谱,用单色仪监测 CH 自由基的出现以控制测试系统的同步<sup>[15]</sup>.

燃烧反应中压力信号的采集依靠两个压力传感器,并由四通道示波器(Tektronix TDS5054B)收集. 光信号的采集使用与靠近端窗处压力传感器位于同一横截面上的两根透紫外石英光纤,其中触发光纤末端接至单色仪入射狭缝,单色仪出射波长选择 CH 自由基特征光辐射波长 431.4 nm,出射单色光经光电倍增管转为电信号后由示波器收集和触发 DG535,由 DG535 在设定的延迟时间后打开探测器 ICCD 快门,从而使被测信号与快门的开启达到同步.

### 1.2 实验方法

根据燃料的饱和蒸汽压将混气罐和激波管分别加热至 140 °C 和 100 °C,使正十二烷在预混和实验中达到完全汽化;将激波管的高、低压段抽真空后,用氦气作为驱动气体,在低压段注入预混好的被测气体. 破膜方式采用双膜结构,根据所需破膜压力选择不同厚度的聚酯膜片. 点火温度和点火压力可由入射激波速度和一维正激波关系计算得到,通过调节驱动气体种类和高压段压力比,可以对点火温度和点火压力进行控制.

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 反应中间产物光谱

在当量比 0.5、1.0 和 2.0 条件下,实时拍摄了大量正十二烷/空气燃烧反应过程的瞬态发射光谱,典型结果见图 1.

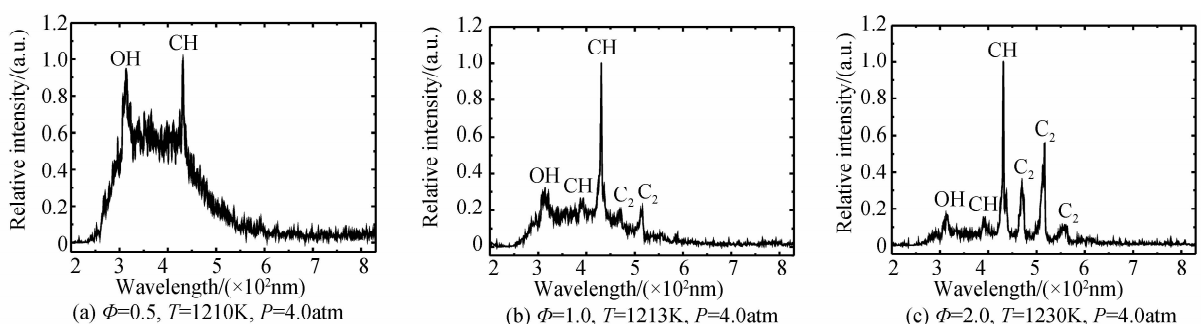


图 1 正十二烷/空气燃烧反应发射光谱

Fig. 1 Emission spectra of n-dodecane/air in the combustion reactions

图中 ICCD 快门开启时间为 5  $\mu$ s,在燃料着火后 5  $\mu$ s 时刻拍摄. 通过对光谱的分析和指认,确认出在 200~900 nm 波段的主要发射光谱带归属于自由基 OH(306.4 nm)、CH(431.4 nm)和  $C_2$ (516.4 nm),说明这 3 个小自由基是正十二烷燃烧反应过程的重要中间产物. 图中显示不同当量比燃烧过程中自由基特征发射光谱峰值强度之比 OH/CH/ $C_2$  显著不同,说明各涉及自由基的多元反应的反应速率和反

应路径是不同的;随着当量比的增加,OH 自由基相对浓度逐渐减小,而  $C_2$  自由基恰好相反,其相对浓度逐渐增加. 研究表明在燃料燃烧贫油情形( $\Phi = 0.5$ ),氧气含量很高,有利于反应  $C_2H + O_2 \rightarrow CO_2 + CH$  和  $CH + O_2 \rightarrow CO + OH$  的进行,此时生成的 OH 自由基浓度较大;反之,在富油( $\Phi = 2.0$ )情形,氧气含量较低,反应  $CH + C \rightarrow H + C_2$  更容易发生,促成了  $C_2$  的生成. 本实验通过激波管首次得

到不同当量比下正十二烷中 OH 和 C<sub>2</sub> 发射光谱的变化趋势. 图 1 还显示, 随着当量比的减小, 在 280~550 nm 波长范围辐射背景显著增强, 这较强的光谱背景可能是由于氮化物<sup>[16]</sup> 和其它碳化物<sup>[17-18]</sup> 的电子发射光谱形成.

为了了解浴气对燃烧的影响, 在相同当量比 ( $\Phi=0.5$ ) 条件下, 改用氩气作为浴气, 拍摄了大量正十二烷/氧气/氩气燃烧过程的瞬态发射光谱, 拍摄条件和点火条件与空气中的燃烧条件完全相同. 两种浴气下的典型对比结果见图 2.

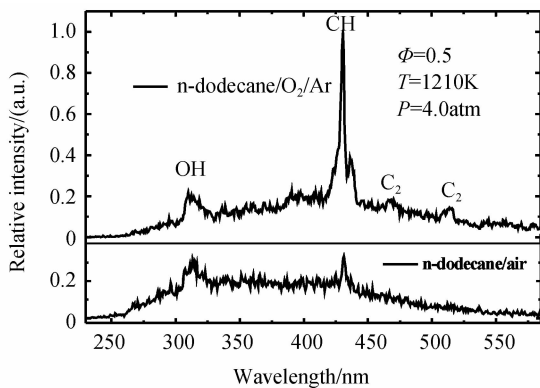


图 2 正十二烷在不同浴气中燃烧反应时的发射光谱  
Fig. 2 Emission spectra of n-dodecane in the combustion reactions using different diluent gases

从图 2 可见, 浴气对于正十二烷燃烧反应中间产物的生成有较大影响, 在两种浴气条件下, 各自产生 OH 与 CH 自由基的发射光谱强度是明显不同的, 即两种浴气条件下生成自由基的浓度是不同的. 氮气(空气)下, 正十二烷燃烧产生的 OH 自由基浓度比氩气下的大; 而氩气下, 其产生的 CH 自由基浓度比空气下的大很多. 此外, 图中还可见当氩气作为浴气时有 C<sub>2</sub> 自由基出现.

为进一步了解不同浴气下燃烧发射光谱变化的原因, 使用 JetSurF 2.0<sup>[3]</sup>、LLNL C8-C16<sup>[4]</sup> 和 USC Mech ver 2.0<sup>[5]</sup> 反应机理进行了燃烧温度的模拟计算. 在当量比 0.5, 点火温度 1210 K, 点火压力 4.0 atm, 两种浴气条件下, 氩气中的燃烧温度要比氮气中的高约 300 K, 模拟计算结果见表 1. 可见尽管点火温

表 1 正十二烷在不同浴气下的燃烧模拟温度

Table 1 Computed combustion temperatures of n-dodecane/air and n-dodecane/O<sub>2</sub>/Ar

Mechanism	Combustion temperature/K	
	Air	O <sub>2</sub> /Ar
JetSurF 2.0 <sup>[3]</sup>	2 270	2 572
LLNL C8-C16 <sup>[4]</sup>	2 253	2 576
USC Mech ver 2.0 <sup>[5]</sup>	2 265	2 565

度相同, 由于浴气的不同会导致燃烧温度的不同, 并且燃烧温度上升会使得三种自由基更加容易出现,

尤其燃烧温度较高时会明显生成 C<sub>2</sub> 自由基.

## 2.2 中间自由基变化历程

为避免氮气可能参与反应而影响燃料自身的燃烧, 采用氩气作为浴气, 当量比 0.5, 点火温度 1 210 K, 点火压力 4.0 atm 条件下, 拍摄了不同时刻正十二烷燃烧反应中间自由基 OH、CH 和 C<sub>2</sub> 的瞬态发射光谱, 见图 3.

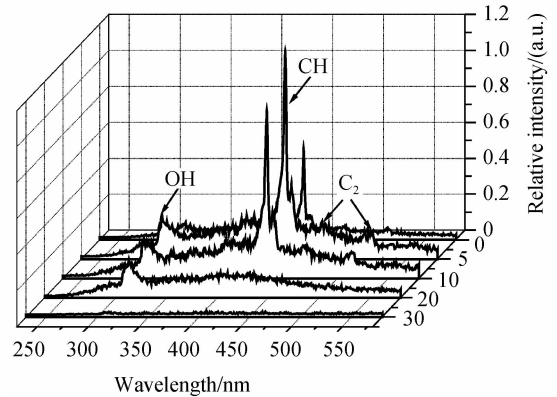


图 3 正十二烷/氧气/氩气燃烧反应时间分辨发射光谱  
Fig. 3 Time-resolved emission spectra in the combustion reaction of n-dodecane/O<sub>2</sub>/Ar

从图 3 可见, 点火开始后 CH 自由基迅速产生, 且相对浓度较高, 燃料着火后约 5  $\mu$ s 三种自由基发射光谱的强度就达到其最大值; 约 20  $\mu$ s 后 CH 和 C<sub>2</sub> 自由基的发射光谱几乎消失, 但 OH 自由基的发射光谱直到 30  $\mu$ s 时才消失. 说明 OH 自由基涉及多步反应, 在不断生成和消耗, 是反应过程中出现时间较长的中间自由基. 图 3 所示自由基时间分辨光谱, 直观反映出正十二烷燃烧反应过程中三种重要小自由基 OH、CH 和 C<sub>2</sub> 的变化情况, 为从分子水平上了解燃料的燃烧特性提供了信息.

图 4 给出了 JetSurF 2.0<sup>[3]</sup>、LLNL C8-C16<sup>[4]</sup> 和 USC Mech ver 2.0<sup>[5]</sup> 反应机理预测的正十二烷燃烧反应 CH 自由基的变化历程.

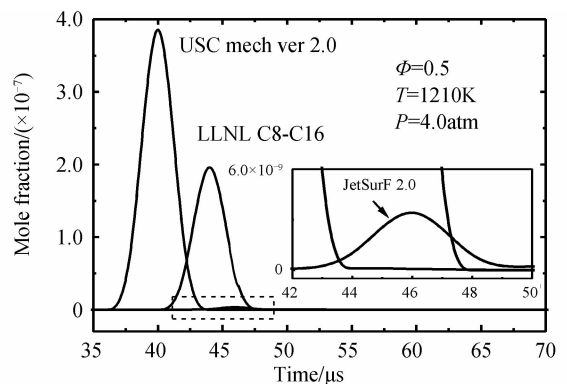


图 4 不同反应机理对 CH 自由基时间历程的预测  
Fig. 4 Time-history predictions of CH radical using different kinetic mechanism

从图 4 可见三个机理预测的 CH 自由基浓度和出现时刻存在差异, 但 CH 自由基存在时间大约都

为 8  $\mu\text{s}$ . 图 3 的瞬态光谱结果显示, 在 CH 自由基出现后的 10  $\mu\text{s}$  内都拍摄到其较强的发射光谱, 说明 CH 自由基存在时间约为 10  $\mu\text{s}$ , 可见其存在时间的实测与机理预测结果符合较好. 各机理因为构建方法、包含物种与反应步骤的不同, 其对正十二烷燃烧反应过程中 CH 自由基浓度的模拟差异非常大, 说明各反应机理还不完善.

### 3 结论

在点火压力 4.0 atm, 点火温度 1 200~1 300 K, 不同当量比 0.5、1.0 和 2.0 条件下, 在加热激波管上首次测量了正十二烷/空气和正十二烷/氧气/氩气燃烧反应过程中多个中间自由基的瞬态发射光谱, 光谱曝光时间 5  $\mu\text{s}$ , 光谱范围 200~900 nm.

1) 通过对所测光谱的指认和分析, 得知小自由基 OH、CH 和  $\text{C}_2$  是正十二烷燃烧过程中的重要中间产物, 且反应自由基发射光谱“模式”主要是受燃料当量比的影响. 在相同点火条件下, 随着当量比的增加, 燃烧产生的 OH 自由基浓度在减小,  $\text{C}_2$  自由基浓度在增加, 280~550 nm 波段内的辐射背景显著减弱.

2) 氮气作浴气时, 燃烧产生的 OH 自由基浓度较氩气作浴气时大, 而产生的 CH 自由基浓度则反之. 燃料在氧气/氩气中比在氧气/氮气中的燃烧温度高, 燃烧温度高有利于  $\text{C}_2$  自由基的生成.

3) 三种重要小自由基 OH、CH 和  $\text{C}_2$  在燃料着火 5  $\mu\text{s}$  后浓度迅速升至其最大值, 约 20  $\mu\text{s}$  后 OH 自由基仍有较大浓度, CH 和  $\text{C}_2$  自由基已几乎消失. CH 自由基实测存在时间与机理预测时间基本一致.

#### 参考文献

- [1] HUMER S, FRASSOLDATI A, GRANATA S, *et al.* Experimental and kinetic modeling study of combustion of JP-8, its surrogates and reference components in laminar nonpremixed flows [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2007, **31**(1): 393-400.
- [2] MONTGOMERY C J, CANNON S M, MAWID M A, *et al.* Reduced chemical kinetic mechanisms for JP-8 combustion [R]. *AIAA*, 2002, 2002-0336.
- [3] WANG H, DAMES E, SIRJEAN B, *et al.* JetSurF version 2.0, a high-temperature chemical kinetic model of n-alkane (up to n-dodecane), cyclohexane, and methyl-, ethyl-, n-propyl and n-butyl-cyclohexane oxidation at high temperatures, September 19, 2010 (<http://melchior.usc.edu/JetSurF/JetSurF2.0>).
- [4] WESTBROOK C K, PITZ W J, HERBINET O, *et al.* A comprehensive detailed chemical kinetic reaction mechanism for combustion of n-alkane hydrocarbons from n-octane to n-hexadecane[J]. *Combustion and Flame*, 2009, **156**(1): 181-199.
- [5] WANG H, YOU X Q, JOSHI A V, *et al.* USC mech version ii, high-temperature combustion reaction model of  $\text{H}_2/\text{CO}/\text{C}_1\text{-C}_4$  compounds, May, 2007 ([http://ignis.usc.edu/USC\\_Mech\\_II.htm](http://ignis.usc.edu/USC_Mech_II.htm)).
- [6] WANG Q D, WANG J B, LI J Q, *et al.* Reactive molecular dynamics simulation and chemical kinetic modeling of pyrolysis and combustion of n-dodecane[J]. *Combustion and Flame*, 2011, **158**(2): 217-226.
- [7] FANG Ya-mei, WANG Quan-de, WANG Fan, *et al.* Reduction of the detailed kinetic mechanism for high-temperature combustion of n-dodecane [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2012, **28**(11): 2536-2542.  
方亚梅, 王全德, 王繁, 等. 正十二烷高温燃烧详细化学动力学机理的系统简化[J]. *物理化学学报*, 2012, **28**(11): 2536-2542.
- [8] VASU S S, DAVIDSON D F, HONG Z, *et al.* n-Dodecane oxidation at high-pressures: Measurements of ignition delay times and OH concentration time-histories[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2009, **32**(1): 173-180.
- [9] MALEWICKI T, BREZINSKY K. Experimental and modeling study on the pyrolysis and oxidation of n-decane and n-dodecane [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2013, **34**(1): 361-368.
- [10] HAYLETT D R, DAVIDSON D F, HANSON R K. Ignition delay times of low-vapor-pressure fuels measured using an aerosol shock tube [J]. *Combustion and Flame*, 2012, **159**(2): 552-561.
- [11] HERBINET O, MARQUAIRE P M, FOURNERT R, *et al.* Thermal decomposition of n-dodecane: Experiments and kinetic modeling [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2007, **78**(2): 419-429.
- [12] KURMAN M S, NATELSON R H, CERNANSKY N P, *et al.* Speciation of the reaction intermediates from n-dodecane oxidation in the low temperature regime [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2011, **33**(1): 159-166.
- [13] COOKEA J A, BELLUCCIA M, SMOOKEA M D, *et al.* Computational and experimental study of JP-8, a surrogate, and its components in counterflow diffusion flames [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2005, **30**(1): 439-446.
- [14] KUMAR K, SUNG C J. Laminar flame speeds and extinction limits of preheated n-decane/ $\text{O}_2/\text{N}_2$  and n-dodecane/ $\text{O}_2/\text{N}_2$  mixtures [J]. *Combustion and Flame*, 2007, **151**(1-2): 209-224.
- [15] ZHANG Chang-hua, TANG Hong-chang, ZHANG Chuan-zhao, *et al.* Diagnosis of iso-octane combustion in a shock tube by emission spectroscopy [J]. *Chemical Physics Letters*, 2013, **556**: 13-17.
- [16] LAMOUREUX N, DESGROUX P, BAKALI A E, *et al.* Experimental and numerical study of the role of NCN in prompt-NO formation in low-pressure  $\text{CH}_4\text{-O}_2\text{-N}_2$  and  $\text{C}_2\text{H}_2\text{-O}_2\text{-N}_2$  flames [J]. *Combustion and Flame*, 2010, **157**(10): 1929-1941.
- [17] BROWN D M, SANDVIK P M, FEDISON J B, *et al.* Determination of lean burn combustion temperature using ultraviolet emission [J]. *IEEE Sensors Journal*, 2008, **8**(3-4): 255-260.
- [18] KOPP M, BROWER M, MATHIEU O, *et al.*  $\text{CO}_2$  chemiluminescence study at low and elevated pressures [J]. *Applied Physics B*, 2012, **107**(3): 529-538.