

О КИНЕТИЧЕСКИХ МЕХАНИЗМАХ ОКИСЛЕНИЯ n -ДЕКАНА

Н. С. Титова, С. А. Торохов, А. М. Старик

Центральный институт авиационного моторостроения им. П. И. Баранова, 111116 Москва, star@ciam.ru

Разработана кинетическая модель для описания воспламенения и пиролиза n -декана, которая содержит 1 021 обратимую реакцию с участием 144 компонентов и включает как высоко-, так и низкотемпературный механизм окисления. Проведено тестирование механизма по экспериментальным данным по времени задержки воспламенения, изменению концентрации радикала OH за фронтом отраженной ударной волны, а также эволюции различных компонентов при пиролизе n -декана в проточном реакторе в широком диапазоне температур ($T = 650 \div 1\,640$ К), давлений ($p = 1 \div 80$ атм) и коэффициентов избытка топлива ($\phi = 0.5 \div 3$). Данная кинетическая модель более точно описывает экспериментальные данные по времени задержки воспламенения, чем другие известные кинетические модели, особенно при низкой начальной температуре.

Ключевые слова: воспламенение, горение, тяжелые углеводороды, низкотемпературный механизм, кинетическая модель.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы значительное внимание уделяется изучению особенностей кинетики воспламенения и горения тяжелых углеводородов в смеси с воздухом. Обусловлен этот интерес необходимостью детального понимания процессов горения в камерах сгорания различных устройств, начиная от энергетических установок, использующих органические топлива, и заканчивая авиационными и ракетными двигателями. Следует отметить, что проведенные в последние годы исследования позволили разработать кинетические механизмы для описания воспламенения и горения как простых углеводородов: метана, этана, этилена [1–4], так и более сложных, таких как пропан, бутан, гептан, октан, декан, додекан [5–14], и даже для используемых в авиационных двигателях топлив, состоящих из большого набора предельных и ароматических углеводородов [15–17]. И хотя прогресс в этой области весьма значителен и разработанные реакционные механизмы удовлетворительно описывают экспериментальные данные по задержке воспламенения и скорости распространения пламени, тем не менее многие вопросы остаются до сих пор не выясненными. Так, например, для таких углеводородов, как n -пропан и n -декан, при относительно низких температурах ($T < 1\,000$ К)

нет количественного согласия между рассчитанными и измеренными значениями времени задержки воспламенения, не до конца поняты так называемые холоднопламенные явления. Более того, большинство опубликованных механизмов для таких тяжелых углеводородов, как n -декан и n -додекан, вообще не содержат реакций, характерных для процесса низкотемпературного окисления алканов.

Особое внимание при анализе кинетики окисления тяжелых алканов C_nH_{2n+2} ($n \geq 8$) уделяется n -декану. Дело в том, что, во-первых, n -декан входит в состав практически всех суррогатов, моделирующих реальные топлива для авиационных и ракетных двигателей [15–18]. Часто даже кинетику воспламенения и горения авиационных керосинов аппроксимируют кинетикой окисления n -декана [15, 19, 20]. Кроме того, кинетический механизм окисления n -декана служит основой для создания реакционных механизмов воспламенения и горения более тяжелых алканов: n - $C_{12}H_{26}$, n - $C_{14}H_{30}$, n - $C_{16}H_{34}$ [21]. Именно поэтому большинство экспериментальных данных для тяжелых алканов, полученных в последнее время как при высоких, так и при низких температурах, относится в основном к процессам воспламенения и горения n -декана [22–29]. Значительное количество работ посвящено созданию различных реакционных механизмов для описания процессов воспламенения и горения n -декана в воздухе или кислороде [13–15, 18, 21, 30–32]. Однако даже детальные кинетические модели, разработанные в последнее время [18, 21, 31,

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 08-08-00839, 09-08-92006-ННС) и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (государственный контракт № 02.740.11.0074).

32], не позволяют описать с достаточно хорошей точностью экспериментально измеренные задержки воспламенения, полученные в ударных трубах [27, 28] при относительно низких температурах ($T_0 < 1000$ К).

В настоящее время все существующие кинетические модели горения алканов можно разделить на следующие классы: детальные, укрупненные, редуцированные, скелетные и глобальные.

Детальные модели включают обычно все элементарные процессы и содержат для тяжелых алканов (*i*-C₈H₁₈, *n*-C₁₀H₂₂, *n*-C₁₂H₂₆) несколько тысяч обратимых реакций с участием сотен компонентов [21]. Однако при создании детальных реакционных механизмов возникают трудности, обусловленные неопределенностью констант скоростей некоторых реакций, особенно с участием изомеров, и необходимостью выбора реакций, ответственных за развитие цепного процесса с участием производных исходных углеводородов. Кроме того, использование детальных схем делает практически невозможным проведение трехмерных расчетов процессов горения в реальных устройствах. В настоящее время такие реакционные механизмы используют только при проведении расчетов процессов горения с помощью простейших реакторных моделей [33, 34].

В укрупненных кинетических моделях обычно пренебрегают реакциями с различными изомерами производных тяжелых углеводородов, что позволяет значительно сократить число компонентов (до $100 \div 150$), участвующих в химических реакциях, но в то же время с достаточно хорошей точностью предсказывать основные характеристики процесса: время индукции и время тепловыделения, изменение температуры и концентраций основных компонентов во времени и конечные значения параметров процесса горения. Эти модели уже могут быть использованы для двумерных расчетов процессов воспламенения и горения в реагирующих потоках и в модельных устройствах [35–37].

Редуцированные модели строятся на основе детальных и укрупненных моделей и содержат ограниченное число принципиальных для окисления данного углеводорода реакций с участием небольшого числа компонентов. Так, например, в [38] была построена редуцированная модель для описания горения *n*-гептана, содержащая всего 52 реакции и 29 компонентов.

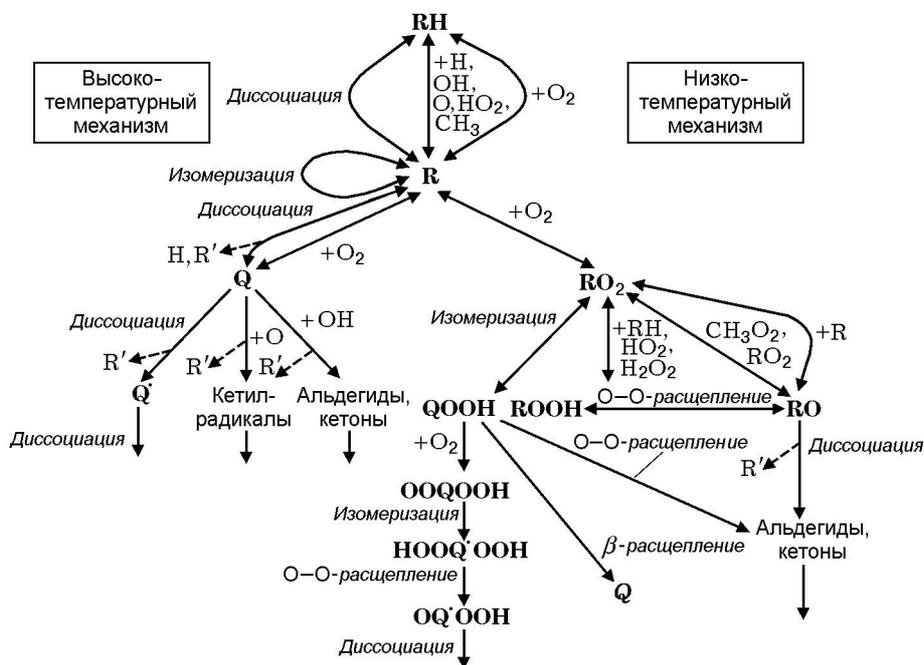
К настоящему времени разработаны специальные методы редукции детальных (или укрупненных) реакционных механизмов, позволяющие сократить кинетическую схему для достаточно широкого диапазона условий и параметров смеси [39, 40].

Так называемые скелетные кинетические модели являются, по сути, разновидностью редуцированных механизмов, единственное отличие состоит в том, что в данных моделях происходит объединение классов реакций, определяющих развитие цепного механизма. Стадии развития процесса могут включать как элементарные, так и глобальные реакции. Использование такого рода моделей позволило предсказывать с достаточно хорошей точностью время воспламенения и горения при инициировании процесса сжатием газа (аналог процесса в дизельных двигателях) [41, 42]. Применяемая в этих расчетах схема содержала всего 69 реакций с участием 45 компонентов.

Наконец, глобальные кинетические схемы, которые наиболее широко используются в настоящее время для проведения трехмерных расчетов процессов горения в камерах сгорания реальных устройств, включают всего несколько основных компонентов, участвующих в глобальных (объединенных) реакциях, константы скоростей которых определяются на основе сравнения результатов расчета с экспериментальными данными [43, 44]. Однако такого рода модели удовлетворительно описывают лишь высокотемпературное воспламенение и горение, хотя предпринимаются попытки учесть и низкотемпературный механизм воспламенения в таких схемах.

Следует, однако, еще раз напомнить, что все упрощенные модели создаются на базе детальных или укрупненных реакционных механизмов и не позволяют проследить развитие цепного процесса при окислении алканов в широком диапазоне параметров и составов смеси. Поэтому в настоящее время наибольшее внимание уделяется созданию детальных и укрупненных реакционных механизмов для описания процессов окисления и пиролиза тяжелых алканов [14, 18, 21].

Целью данной работы как раз и является создание укрупненного механизма окисления и пиролиза *n*-C₁₀H₂₂, который описывал бы как низко-, так и высокотемпературную стадию процесса окисления и воспламенения с достаточно высокой степенью точности. Тестиро-

Рис. 1. Принципиальная схема цепного процесса при окислении *n*-декана

вание механизма проведено по экспериментальным данным по задержке воспламенения и эволюции радикалов OH, полученных в ударных трубах, а также по концентрациям различных компонентов в проточном реакторе.

КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Реакционный механизм, развитый в данной работе, основан на предыдущих работах авторов [6, 10, 45] и включает все стадии, необходимые для описания процесса окисления тяжелых алканов C_nH_{2n+2} [8–10]. Он содержит 1021 реакцию и 144 компонента и включает как низко-, так и высокотемпературный механизмы окисления алканов. Принципиальная схема химических превращений, лежащая в основе данного кинетического механизма, показана на рис. 1. Здесь и далее использованы следующие обозначения: $RH = C_nH_{2n+2}$, $R = C_nH_{2n+1}$, $Q = C_nH_{2n}$, $Q' = C_nH_{2n-1}$, альдегиды представляют собой молекулы, содержащие группу $-CHO$, например CH_2O , CH_3CHO , C_3H_5CHO и др., кетоны — молекулы, содержащие группу $-C(=O)-C-$, кетил-радикалы — молекулы, содержащие группу $-C^{\cdot}=O$, например CHO , CH_3CO , C_2H_5CO и др. Ниже приведен список основных классов реакций, включенных в данный кинетический механизм:

- 1) мономолекулярная диссоциация алкана: $RH = R' + R''$, $RH = R + H$;
- 2) отрыв атома H от алкана: $RH + X = R + HX$, $X = H, O, OH, CH_3, HO_2$ и O_2 ;
- 3) изомеризация алкильного радикала: $R_1 = R_2$;
- 4) диссоциация алкильного радикала: $R = R' + Q$, $R = H + Q$;
- 5) окисление алкильного радикала: $R + O_2 = Q + HO_2$;
- 6) диссоциация алкена: $Q = R + Q'$;
- 7) взаимодействие алкенов с атомами O и радикалами OH;
- 8) присоединение молекулы O_2 к алкильному радикалу: $R + O_2 = RO_2$;
- 9) изомеризация алкилпероксид-радикала: $RO_2 = QOOH$;
- 10) присоединение молекулы O_2 к алкилгидропероксид-радикалу: $QOOH + O_2 = OOQOOH$;
- 11) изомеризация радикала $OOQOOH$: $OOQOOH = HOQ'OOH$;
- 12) расщепление связи O—O в алкилдигидропероксид-радикале: $HOQ'OOH = OQ'OOH + OH$;
- 13) диссоциация радикала $OQ'OOH$;

- 14) диссоциация алкилгидропероксид-радикала: $QOOH = Q + HO_2$;
- 15) расщепление связи $O-O$ в алкилгидропероксид-радикале: $QOOH = QO + OH$;
- 16) взаимодействие QO с радикалами OH и HO_2 ;
- 17) отрыв атома H алкилпероксид-радикалом от алкана: $RO_2 + RH = ROOH + R$;
- 18) взаимодействие алкилпероксид-радикала с HO_2 и H_2O_2 : $RO_2 + HO_2 = ROOH + O_2$, $RO_2 + H_2O_2 = ROOH + HO_2$;
- 19) расщепление связи $O-O$ в гидропероксиде: $ROOH = RO + OH$;
- 20) взаимодействие алкилпероксид-радикала с CH_3O_2 и RO_2 : $RO_2 + CH_3O_2 = RO + CH_3O + O_2$, $RO_2 + RO_2 = RO + RO + O_2$;
- 21) отрыв атома O алкильным радикалом от алкилпероксид-радикала: $RO_2 + R = RO + RO$;
- 22) диссоциация нестабильного радикала RO .

Отметим, что приведенные классы реакций являются общими для всех n -алканов и частично входят также в состав кинетических моделей для описания окисления циклических и ароматических углеводородов [46, 47]. В таблице дан список реакций с участием n - $C_{10}H_{22}$ и его производных, а также коэффициенты для вычисления констант скоростей прямых и обратных процессов $k_{+(-)q}$ в соответствии с формулой Аррениуса $k_q(T) = A_q T^{n_q} \exp(-E_q/T)$, где A_q — предэкспоненциальный коэффициент, E_q — энергия активации q -й реакции, T — температура газа, n_q — показатель степени. Коэффициенты для вычисления $k_{+(-)q}$ представлены в таблице, выбраны на основе рекомендаций [15, 16, 32, 47]. Некоторые константы скорости взяты на основе принципа «аналогии» для одного класса реакций такими же, как и для более легких алканов и их производных. Отметим, что этот принцип весьма широко используется при построении кинетических моделей окисления и пиролиза тяжелых алканов C_nH_{2n+2} ($n > 7$) [8–16, 21, 30–32]. Константы скоростей обратных процессов, выражения для которых не приведены в таблице, вычислены на основе принципа детального равновесия. Необходимые для вычисления термодинамические данные взяты из работ [47, 48]. Для соединений $C_{10}H_{21}O_2$,

$C_{10}H_{20}OOH$, $OOC_{10}H_{20}OOH$, $OC_{10}H_{19}OOH$, $C_{10}H_{21}O$, $C_{10}H_{21}OOH$ и $C_{10}H_{20}O$ энтальпии образования оценены с помощью метода аддитивных групп [49]. Например, предполагалось, что энергия связи $C-O$ в молекуле $C_{10}H_{21}O_2$ равна энергии связи в молекуле $C_8H_{17}O_2$, а ее значение определялось из сравнения энтальпий образования молекул C_8H_{17} и $C_8H_{17}O_2$.

Окисление алканов начинается с процесса мономолекулярного разложения или диссоциации и отрыва атома H . Реакции мономолекулярного разложения алканов (класс 1) с образованием алкильных радикалов R — экзотермические процессы. Из-за высокой энергии активации роль этих реакций существенна только при высокой температуре. Отрыв атома H от алкана при взаимодействии с различными радикалами или молекулой O_2 , приводящий к образованию алкильного радикала (класс 2), происходит как при высокой, так и при низкой температуре. В зависимости от положения атома углерода, потерявшего атом H , в n -декане могут образоваться пять различных алкильных радикалов. Константы скоростей этих реакций зависят от положения отрываемого атома H в молекуле углеводорода. В результате реакции изомеризации алкильного радикала (класс 3) атом H перемещается внутри молекулы из одного положения в другое, что обусловлено наличием свободной радикальной связи.

Дальнейшие пути трансформации алкильного радикала зависят от температуры. Диссоциация алкильного радикала (класс 4) с образованием атома H или меньшего алкильного радикала R' и алкена Q (молекулы с двойной связью) происходит по связи, находящейся в β -положении по отношению к свободной радикальной связи (так называемое β -расщепление). Эта реакция доминирует при относительно высокой температуре ($T > 1000$ K) из-за достаточно большой энергии активации этого процесса. Одновременно происходит окисление алкильного радикала с образованием алкена (класс 5). Чтобы уменьшить число реагентов, алкены Q и компоненты, образованные в реакциях с их участием, имеющие одинаковую формулу и содержащие одинаковые функциональные группы, объединены в данной модели в один компонент без разделения на изомеры, т. е. из любого алкильного радикала образуется некий обобщенный алкен. Эта реакция может быть записана как $kC_{10}H_{21} + O_2 = C_{10}H_{20} + HO_2$ ($k = 1, \dots, 5$).

Реакции с участием $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$ и его производных и соответствующие константы скорости

№ п/п	Реакция	k_{+q}			k_{-q}		
		A_q , см, моль, с	n_q	E_{aq} , К	A_q , см, моль, с	n_q	E_{aq} , К
1	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{22} = \text{C}_7\text{H}_{15} + n\text{C}_3\text{H}_7$	$7.85 \cdot 10^{14}$	0	34 146	—	—	—
2	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{22} = 2 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}$	$7.85 \cdot 10^{14}$	0	34 146			
3	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{22} = \text{C}_6\text{H}_{13} + n\text{C}_4\text{H}_9$	$1.05 \cdot 10^{15}$	0	34 146			
4	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{22} = \text{C}_{10}\text{H}_{21} + \text{H}$	$8 \cdot 10^{14}$	0	50 998			
5	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{22} = 2\text{C}_{10}\text{H}_{21} + \text{H}$	$8 \cdot 10^{14}$	0	50 998			
6	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{22} = 3\text{C}_{10}\text{H}_{21} + \text{H}$	$8 \cdot 10^{14}$	0	50 998			
7	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{22} = 4\text{C}_{10}\text{H}_{21} + \text{H}$	$8 \cdot 10^{14}$	0	50 998			
8	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{22} = 5\text{C}_{10}\text{H}_{21} + \text{H}$	$8 \cdot 10^{14}$	0	50 998			
9	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{22} + \text{H} = \text{C}_{10}\text{H}_{21} + \text{H}_2$	$4.7 \cdot 10^7$	2	3 873			
10	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{22} + \text{H} = 2\text{C}_{10}\text{H}_{21} + \text{H}_2$	$1.5 \cdot 10^7$	2	2 516			
11	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{22} + \text{H} = 3\text{C}_{10}\text{H}_{21} + \text{H}_2$	$1.5 \cdot 10^7$	2	2 516			
12	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{22} + \text{H} = 4\text{C}_{10}\text{H}_{21} + \text{H}_2$	$1.5 \cdot 10^7$	2	2 516			
13	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{22} + \text{H} = 5\text{C}_{10}\text{H}_{21} + \text{H}_2$	$1.5 \cdot 10^7$	2	2 516			
14	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{22} + \text{OH} = \text{C}_{10}\text{H}_{21} + \text{H}_2\text{O}$	$4.4 \cdot 10^9$	0.97	800			
15	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{22} + \text{OH} = 2\text{C}_{10}\text{H}_{21} + \text{H}_2\text{O}$	$1.96 \cdot 10^7$	1.61	0			
16	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{22} + \text{OH} = 3\text{C}_{10}\text{H}_{21} + \text{H}_2\text{O}$	$1.96 \cdot 10^7$	1.61	0			
17	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{22} + \text{OH} = 4\text{C}_{10}\text{H}_{21} + \text{H}_2\text{O}$	$1.96 \cdot 10^7$	1.61	0			
18	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{22} + \text{OH} = 5\text{C}_{10}\text{H}_{21} + \text{H}_2\text{O}$	$1.96 \cdot 10^7$	1.61	0			
19	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{22} + \text{O} = \text{C}_{10}\text{H}_{21} + \text{OH}$	$1.92 \cdot 10^6$	2.4	800			
20	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{22} + \text{O} = 2\text{C}_{10}\text{H}_{21} + \text{OH}$	$5.33 \cdot 10^5$	2.5	2 516			
21	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{22} + \text{O} = 3\text{C}_{10}\text{H}_{21} + \text{OH}$	$5.33 \cdot 10^5$	2.5	2 516			
22	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{22} + \text{O} = 4\text{C}_{10}\text{H}_{21} + \text{OH}$	$5.33 \cdot 10^5$	2.5	2 516			
23	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{22} + \text{O} = 5\text{C}_{10}\text{H}_{21} + \text{OH}$	$5.33 \cdot 10^5$	2.5	2 516			
24	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{22} + \text{CH}_3 = \text{C}_{10}\text{H}_{21} + \text{CH}_4$	$2.5 \cdot 10^{12}$	0	5 837			
25	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{22} + \text{CH}_3 = 2\text{C}_{10}\text{H}_{21} + \text{CH}_4$	$1.33 \cdot 10^{12}$	0	4 781			
26	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{22} + \text{CH}_3 = 3\text{C}_{10}\text{H}_{21} + \text{CH}_4$	$1.33 \cdot 10^{12}$	0	4 781			
27	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{22} + \text{CH}_3 = 4\text{C}_{10}\text{H}_{21} + \text{CH}_4$	$1.33 \cdot 10^{12}$	0	4 781			
28	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{22} + \text{CH}_3 = 5\text{C}_{10}\text{H}_{21} + \text{CH}_4$	$1.33 \cdot 10^{12}$	0	4 781			
29	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{22} + \text{HO}_2 = \text{C}_{10}\text{H}_{21} + \text{H}_2\text{O}_2$	$9.33 \cdot 10^{12}$	0	9 763			
30	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{22} + \text{HO}_2 = 2\text{C}_{10}\text{H}_{21} + \text{H}_2\text{O}_2$	$5.67 \cdot 10^{12}$	0	8 555			
31	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{22} + \text{HO}_2 = 3\text{C}_{10}\text{H}_{21} + \text{H}_2\text{O}_2$	$5.67 \cdot 10^{12}$	0	8 555			
32	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{22} + \text{HO}_2 = 4\text{C}_{10}\text{H}_{21} + \text{H}_2\text{O}_2$	$5.67 \cdot 10^{12}$	0	8 555			
33	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{22} + \text{HO}_2 = 5\text{C}_{10}\text{H}_{21} + \text{H}_2\text{O}_2$	$5.67 \cdot 10^{12}$	0	8 555			

Продолжение таблицы

№ п/п	Реакция	k_{+q}			k_{-q}					
		A_q , см, моль, с	n_q	E_{aq} , К	A_q , см, моль, с	n_q	E_{aq} , К			
34	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{22} + \text{O}_2 = 1\text{C}_{10}\text{H}_{21} + \text{HO}_2$	$2.09 \cdot 10^{13}$	0	26 235	—	—	—			
35	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{22} + \text{O}_2 = 2\text{C}_{10}\text{H}_{21} + \text{HO}_2$	$3.3 \cdot 10^{13}$	0	24 537						
36	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{22} + \text{O}_2 = 3\text{C}_{10}\text{H}_{21} + \text{HO}_2$	$3.3 \cdot 10^{13}$	0	24 537						
37	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{22} + \text{O}_2 = 4\text{C}_{10}\text{H}_{21} + \text{HO}_2$	$3.3 \cdot 10^{13}$	0	24 537						
38	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{22} + \text{O}_2 = 5\text{C}_{10}\text{H}_{21} + \text{HO}_2$	$3.3 \cdot 10^{13}$	0	24 537						
39	$1\text{C}_{10}\text{H}_{21} = 1\text{C}_8\text{H}_{17} + \text{C}_2\text{H}_4$	$2.1 \cdot 10^{13}$	0	14 554						
40	$2\text{C}_{10}\text{H}_{21} = \text{C}_7\text{H}_{15} + \text{C}_3\text{H}_6$	$2.1 \cdot 10^{13}$	0	13 231						
41	$3\text{C}_{10}\text{H}_{21} = \text{C}_6\text{H}_{13} + \text{C}_4\text{H}_8$	$2.1 \cdot 10^{13}$	0	13 231						
42	$4\text{C}_{10}\text{H}_{21} = \text{C}_5\text{H}_{11} + \text{C}_5\text{H}_{10}$	$2.1 \cdot 10^{13}$	0	12 870						
43	$4\text{C}_{10}\text{H}_{21} = \text{C}_8\text{H}_{16} + \text{C}_2\text{H}_5$	$1 \cdot 10^{13}$	0	14 554						
44	$5\text{C}_{10}\text{H}_{21} = \text{C}_6\text{H}_{12} + n\text{C}_4\text{H}_9$	$4.2 \cdot 10^{13}$	0	12 990						
45	$5\text{C}_{10}\text{H}_{21} = \text{C}_7\text{H}_{14} + n\text{C}_3\text{H}_7$	$2.1 \cdot 10^{13}$	0	14 554						
46	$1\text{C}_{10}\text{H}_{21} = 4\text{C}_{10}\text{H}_{21}$	$2 \cdot 10^{11}$	0	10 103						
47	$1\text{C}_{10}\text{H}_{21} = 5\text{C}_{10}\text{H}_{21}$	$2 \cdot 10^{11}$	0	10 103						
48	$2\text{C}_{10}\text{H}_{21} = 4\text{C}_{10}\text{H}_{21}$	$2 \cdot 10^{11}$	0	10 103						
49	$2\text{C}_{10}\text{H}_{21} = 5\text{C}_{10}\text{H}_{21}$	$2 \cdot 10^{11}$	0	10 103						
50	$3\text{C}_{10}\text{H}_{21} = 4\text{C}_{10}\text{H}_{21}$	$2 \cdot 10^{11}$	0	10 103						
51	$3\text{C}_{10}\text{H}_{21} = 5\text{C}_{10}\text{H}_{21}$	$2 \cdot 10^{11}$	0	10 103						
52	$1\text{C}_{10}\text{H}_{21} = \text{C}_{10}\text{H}_{20} + \text{H}$	$4.2 \cdot 10^{16}$	-0.94	19 000				$1 \cdot 10^{13}$	0	1 260
53	$2\text{C}_{10}\text{H}_{21} = \text{C}_{10}\text{H}_{20} + \text{H}$	$4.2 \cdot 10^{16}$	-0.94	19 000				$1 \cdot 10^{13}$	0	1 260
54	$3\text{C}_{10}\text{H}_{21} = \text{C}_{10}\text{H}_{20} + \text{H}$	$4.2 \cdot 10^{16}$	-0.94	19 000				$1 \cdot 10^{13}$	0	1 260
55	$4\text{C}_{10}\text{H}_{21} = \text{C}_{10}\text{H}_{20} + \text{H}$	$4.2 \cdot 10^{16}$	-0.94	19 000				$1 \cdot 10^{13}$	0	1 260
56	$5\text{C}_{10}\text{H}_{21} = \text{C}_{10}\text{H}_{20} + \text{H}$	$4.2 \cdot 10^{16}$	-0.94	19 000				$1 \cdot 10^{13}$	0	1 260
57	$1\text{C}_{10}\text{H}_{21} + \text{O}_2 = \text{C}_{10}\text{H}_{20} + \text{HO}_2$	$1 \cdot 10^{10}$	0	5 000				$1 \cdot 10^{11}$	0	10 000
58	$2\text{C}_{10}\text{H}_{21} + \text{O}_2 = \text{C}_{10}\text{H}_{20} + \text{HO}_2$	$1 \cdot 10^{10}$	0	5 000				$1 \cdot 10^{11}$	0	10 000
59	$3\text{C}_{10}\text{H}_{21} + \text{O}_2 = \text{C}_{10}\text{H}_{20} + \text{HO}_2$	$1 \cdot 10^{10}$	0	5 000	$1 \cdot 10^{11}$	0	10 000			
60	$4\text{C}_{10}\text{H}_{21} + \text{O}_2 = \text{C}_{10}\text{H}_{20} + \text{HO}_2$	$1 \cdot 10^{10}$	0	5 000	$1 \cdot 10^{11}$	0	10 000			
61	$5\text{C}_{10}\text{H}_{21} + \text{O}_2 = \text{C}_{10}\text{H}_{20} + \text{HO}_2$	$1 \cdot 10^{10}$	0	5 000	$1 \cdot 10^{11}$	0	10 000			
62	$\text{C}_{10}\text{H}_{20} = \text{C}_7\text{H}_{15} + \text{C}_3\text{H}_5$	$3.5 \cdot 10^{16}$	0	35 723	0	0	0			
63	$\text{C}_{10}\text{H}_{20} = n\text{C}_4\text{H}_9 + \text{C}_6\text{H}_{11}$	$3.5 \cdot 10^{16}$	0	35 723	0	0	0			
64	$\text{C}_{10}\text{H}_{20} = \text{C}_5\text{H}_{11} + \text{C}_5\text{H}_9$	$3.5 \cdot 10^{16}$	0	35 723	0	0	0			
65	$\text{C}_{10}\text{H}_{20} = \text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_8\text{H}_{15}$	$3.5 \cdot 10^{16}$	0	35 723	0	0	0			
66	$\text{C}_{10}\text{H}_{20} = 1\text{C}_8\text{H}_{17} + \text{C}_2\text{H}_3$	$3.5 \cdot 10^{16}$	0	35 723	0	0	0			

Продолжение таблицы

№ п/п	Реакция	k_{+q}			k_{-q}		
		A_q , см, моль, с	n_q	E_{aq} , К	A_q , см, моль, с	n_q	E_{aq} , К
67	$C_{10}H_{20} + OH = CH_3CHO + 1C_8H_{17}$	$1 \cdot 10^{11}$	0	-2020	0	0	0
68	$C_{10}H_{20} + OH = C_4H_8O + C_6H_{13}$	$1 \cdot 10^{11}$	0	-2020	0	0	0
69	$C_{10}H_{20} + OH = C_3H_6O + C_7H_{15}$	$1 \cdot 10^{11}$	0	-2020	0	0	0
70	$C_{10}H_{20} + O = CH_3CHO + C_8H_{16}$	$1 \cdot 10^{11}$	0	-530	0	0	0
71	$C_{10}H_{20} + O = CH_2CHO + 1C_8H_{17}$	$1 \cdot 10^{11}$	0	-530	0	0	0
72	$C_{10}H_{20} + O = C_3H_5O + C_7H_{15}$	$1 \cdot 10^{11}$	0	-530	0	0	0
73	$C_{10}H_{20} + O = C_4H_8O + C_6H_{12}$	$1 \cdot 10^{11}$	0	-530	0	0	0
74	$1C_{10}H_{21} + O_2 = C_{10}H_{21}O_2$	$7.54 \cdot 10^{12}$	0	0	$1.05 \cdot 10^{23}$	-2.32	19600
75	$2C_{10}H_{21} + O_2 = C_{10}H_{21}O_2$	$7.54 \cdot 10^{12}$	0	0	$1.05 \cdot 10^{23}$	-2.32	19600
76	$3C_{10}H_{21} + O_2 = C_{10}H_{21}O_2$	$7.54 \cdot 10^{12}$	0	0	$1.05 \cdot 10^{23}$	-2.32	19600
77	$4C_{10}H_{21} + O_2 = C_{10}H_{21}O_2$	$7.54 \cdot 10^{12}$	0	0	$1.05 \cdot 10^{23}$	-2.32	19600
78	$5C_{10}H_{21} + O_2 = C_{10}H_{21}O_2$	$7.54 \cdot 10^{12}$	0	0	$1.05 \cdot 10^{23}$	-2.32	19600
79	$C_{10}H_{21}O_2 = C_{10}H_{20}OOH$	$2 \cdot 10^{11}$	0	8564	$1 \cdot 10^{11}$	0	6290
80	$C_{10}H_{20}OOH = C_{10}H_{20} + HO_2$	$8.5 \cdot 10^{12}$	0	12870	0	0	0
81	$C_{10}H_{20}OOH + O_2 = OOC_{10}H_{20}OOH$	$5 \cdot 10^{11}$	0	0	0	0	0
82	$OOC_{10}H_{20}OOH = OC_{10}H_{19}OOH + OH$	$1.5 \cdot 10^{14}$	0	12509	0	0	0
83	$OC_{10}H_{19}OOH = CH_3CO_3 + 4C_8H_{17}$	$7 \cdot 10^{15}$	0	21169	0	0	0
84	$C_{10}H_{21}O_2 + HO_2 = C_{10}H_{21}OOH + O_2$	$1 \cdot 10^{11}$	0	0	$3 \cdot 10^{11}$	0	19700
85	$C_{10}H_{21}O_2 + H_2O_2 = C_{10}H_{21}OOH + HO_2$	$2.4 \cdot 10^{12}$	0	5050	$2.4 \cdot 10^{12}$	0	5050
86	$C_{10}H_{21}O_2 + n-C_{10}H_{22} =$ $= C_{10}H_{21}OOH + 1C_{10}H_{21}$	$1.21 \cdot 10^{13}$	0	10300	$1.44 \cdot 10^{10}$	0	7580
87	$C_{10}H_{21}O_2 + n-C_{10}H_{22} =$ $= C_{10}H_{21}OOH + 2C_{10}H_{21}$	$1.21 \cdot 10^{13}$	0	10300	$1.44 \cdot 10^{10}$	0	7580
88	$C_{10}H_{21}O_2 + n-C_{10}H_{22} =$ $= C_{10}H_{21}OOH + 3C_{10}H_{21}$	$1.21 \cdot 10^{13}$	0	10300	$1.44 \cdot 10^{10}$	0	7580
89	$C_{10}H_{21}O_2 + n-C_{10}H_{22} =$ $= C_{10}H_{21}OOH + 4C_{10}H_{21}$	$1.21 \cdot 10^{13}$	0	10300	$1.44 \cdot 10^{10}$	0	7580
90	$C_{10}H_{21}O_2 + n-C_{10}H_{22} =$ $= C_{10}H_{21}OOH + 5C_{10}H_{21}$	$1.21 \cdot 10^{13}$	0	10300	$1.44 \cdot 10^{10}$	0	7580
91	$C_{10}H_{21}O_2 + CH_3O_2 = C_{10}H_{21}O + CH_3O + O_2$	$1 \cdot 10^{11}$	0	0	0	0	0
92	$C_{10}H_{21}O_2 + 1C_{10}H_{21} = 2 \cdot C_{10}H_{21}O$	$1.9 \cdot 10^{12}$	0	-606	$1 \cdot 10^{10}$	0	0
93	$C_{10}H_{21}O_2 + 2C_{10}H_{21} = 2 \cdot C_{10}H_{21}O$	$1.9 \cdot 10^{12}$	0	-606	$1 \cdot 10^{10}$	0	0
94	$C_{10}H_{21}O_2 + 3C_{10}H_{21} = 2 \cdot C_{10}H_{21}O$	$1.9 \cdot 10^{12}$	0	-606	$1 \cdot 10^{10}$	0	0
95	$C_{10}H_{21}O_2 + 4C_{10}H_{21} = 2 \cdot C_{10}H_{21}O$	$1.9 \cdot 10^{12}$	0	-606	$1 \cdot 10^{10}$	0	0

Продолжение таблицы

№ п/п	Реакция	k_{+q}			k_{-q}		
		A_q , см, моль, с	n_q	E_{aq} , К	A_q , см, моль, с	n_q	E_{aq} , К
96	$C_{10}H_{21}O_2 + 5C_{10}H_{21} = 2 \cdot C_{10}H_{21}O$	$1.9 \cdot 10^{12}$	0	-606	$1 \cdot 10^{10}$	0	0
97	$2 \cdot C_{10}H_{21}O_2 = 2 \cdot C_{10}H_{21}O + O_2$	$1 \cdot 10^{11}$	0	0	0	0	0
98	$C_{10}H_{21}OOH = C_{10}H_{21}O + OH$	$2.9 \cdot 10^{20}$	-1.71	23 400	$1 \cdot 10^{13}$	0	0
99	$C_{10}H_{20}OOH = C_{10}H_{20}O + OH$	$3 \cdot 10^{11}$	0	11 100	0	0	0
100	$C_{10}H_{21}O = C_7H_{15} + C_2H_4 + CH_2O$	$2 \cdot 10^{13}$	0	7 580	0	0	0
101	$C_{10}H_{20}O + OH = C_8H_{16} + CH_3CO + H_2O$	$4.42 \cdot 10^9$	1	-75.2	0	0	0
102	$C_{10}H_{20}O + OH = 1C_8H_{17} + CH_2CO + H_2O$	$4.42 \cdot 10^9$	1	-75.2	0	0	0
103	$C_{10}H_{20}O + OH = 2C_8H_{17} + CH_2CO + H_2O$	$4.42 \cdot 10^9$	1	-75.2	0	0	0
104	$C_{10}H_{20}O + OH = 3C_8H_{17} + CH_2CO + H_2O$	$4.42 \cdot 10^9$	1	-75.2	0	0	0
105	$C_{10}H_{20}O + OH = 4C_8H_{17} + CH_2CO + H_2O$	$4.42 \cdot 10^9$	1	-75.2	0	0	0
106	$C_{10}H_{20}O + OH = C_7H_{14} + C_3H_5O + H_2O$	$8.84 \cdot 10^9$	1	-75.2	0	0	0
107	$C_{10}H_{20}O + OH = C_8H_{15} + CH_3CHO + H_2O$	$2.34 \cdot 10^7$	1.61	-17.7	0	0	0
108	$C_{10}H_{20}O + HO_2 =$ $= C_8H_{16} + CH_2CHO + H_2O_2$	$6 \cdot 10^4$	2.6	7 030	0	0	0
109	$C_{10}H_{20}O + HO_2 = C_8H_{16} + CH_3CO + H_2O_2$	$1.08 \cdot 10^4$	2.55	5 320	0	0	0
110	$C_{10}H_{20}O + HO_2 = C_7H_{14} + C_3H_5O + H_2O_2$	$2.16 \cdot 10^4$	2.55	5 320	0	0	0
111	$C_{10}H_{20}O + HO_2 =$ $= 1C_8H_{17} + CH_2CO + H_2O_2$	$1.08 \cdot 10^4$	2.55	5 320	0	0	0
112	$C_{10}H_{20}O + HO_2 =$ $= C_8H_{15} + CH_3CHO + H_2O_2$	$1.48 \cdot 10^4$	2.6	7 030	0	0	0
113	$C_{10}H_{20}O + HO_2 = C_7H_{13} + C_3H_6O + H_2O_2$	$1.48 \cdot 10^4$	2.6	7 030	0	0	0

Такой же подход был применен для сокращения процессов с алкилпероксид-радикалами RO_2 : $kC_{10}H_{21} + O_2 = C_{10}H_{21}O_2$. Таким образом, компоненты $QOOH$ и $OOQOOH$, образующиеся в ходе реакций из RO_2 , не разделялись на изомеры. Такой подход позволяет значительно уменьшить число компонентов, включенных в реакционный механизм. Например, число изомеров $C_{10}H_{20}OOH$, образующихся в результате внутримолекулярной изомеризации из $C_{10}H_{21}O_2$, составляет 30, если рассматривать переходные состояния, состоящие из пяти, шести, семи и восьми атомов в кольце. Отметим, что подобная процедура укрупнения кинетической модели использована в работе [32]. Далее алкены диссоциируют (класс 6) или взаимодействуют с атомом O или радикалом OH (класс 7) с образованием меньших алкильных радикалов и различных оксосоединений.

При $T < 1000$ К наиболее важный процесс — взаимодействие алкильного радикала с молекулой кислорода, приводящее к образованию алкилпероксид-радикала RO_2 (класс 8), который также рассматривается в нашей модели как один компонент. Эта реакция является экзотермической, но ее энергия активации невелика. С ростом температуры алкилпероксид-радикал RO_2 быстро диссоциирует на алкил-радикал и O_2 . При низкой температуре RO_2 подвергается следующим последовательным процессам: внутримолекулярная изомеризация (класс 9), присоединение второй молекулы O_2 (класс 10), вторая внутримолекулярная изомеризация (класс 11). Далее в ходе последовательных реакций диссоциации (классы 12, 13) образуются три радикала. В результате из одного алкильного радикала возникают три радикала — носители цепного ме-

ханизма. Таким образом, процесс 8 — самый важный процесс разветвления цепи при низкотемпературном окислении алканов. С другой стороны, RO_2 может взаимодействовать с HO_2 (класс 18), формируя весьма устойчивый гидропероксид ROOH . Эта реакция является реакцией обрыва цепи и уменьшает скорость окисления. Однако этот процесс бимолекулярный, и его скорость зависит от концентрации HO_2 и обычно не очень большая. В результате мономолекулярная изомеризация радикала RO_2 (класс 9) происходит намного быстрее, чем его взаимодействие с HO_2 (класс 18). Поэтому концентрация гидропероксида ROOH довольно мала.

Другой важный процесс — взаимодействие радикала RO_2 с H_2O_2 (класс 18). В ходе этой реакции стабильная молекула перекиси водорода H_2O_2 и алкилпероксид-радикал RO_2 трансформируются в другой стабильный компонент ROOH и диоксид водорода HO_2 . Так как скорость диссоциации ROOH при низкой температуре выше, чем скорость реакций с H_2O_2 , полная реакционная способность системы увеличивается при низкой температуре. Гидропероксид ROOH может диссоциировать с образованием двух активных радикалов: RO и OH (класс 19). Таким образом, реакция $\text{RO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{ROOH} + \text{HO}_2$ приводит к разветвлению цепного механизма и ускоряет воспламенение при низкой температуре.

Радикалы RO , а также QO , образованные в результате расщепления связи O—O в гидропероксиде QOOH (класс 15), диссоциируют и взаимодействуют с радикалами OH и HO_2 (классы 16, 22) с образованием меньших углеводородов.

Следует отметить, что вследствие модульной структуры данный кинетический механизм может быть достаточно легко расширен для описания процессов окисления и воспламенения более тяжелых алканов $n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$, $n\text{-C}_{14}\text{H}_{30}$, $n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$.

СРАВНЕНИЕ С ДАННЫМИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Для того чтобы определить возможности предложенного кинетического механизма правильно описывать процессы воспламенения смеси $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}/\text{воздух}$ в широком диапазоне температур, давлений и составов смеси, было проведено сопоставление с экспериментальными данными, полученными в ударных трубах за отраженной от торца трубы ударной волной

[22–29], и с результатами измерения профилей концентраций различных компонентов в проточном реакторе [30]. Отметим, что в условиях этих экспериментов воспламенение и пиролиз контролируются только кинетикой и процесс переноса не влияет на измеряемые величины, как, например, в диффузионных пламенах. В данной работе дано также сопоставление с расчетами времени задержки воспламенения, полученными с использованием и других реакционных механизмов. При этом во избежание ошибок и неточностей при воспроизведении этих расчетов всегда при сравнении с экспериментом используются результаты моделирования, полученные самими авторами реакционных механизмов.

Время задержки воспламенения τ_{ind} измеряли как для смесей $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}/\text{O}_2/\text{Ar}$, так и для смесей $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}/\text{O}_2/\text{N}_2$ в широком диапазоне начальных давлений ($p_0 = 1 \div 80$ атм), температур ($T_0 = 650 \div 1640$ К) и составов смеси (эквивалентное соотношение топливо/воздух $\phi = 0.5 \div 3$). Как известно, в большинстве случаев при отражении ударной волны от плоского торца плотность газа за отраженной ударной волной остается постоянной и воспламенение горючей смеси моделируется для замкнутого адиабатического реактора с использованием нульмерного приближения для идеального невязкого нетеплопроводного газа. При этом предполагается, что поступательные, вращательные и колебательные степени свободы молекул находятся в термодинамическом равновесии. Система определяющих уравнений для такой системы включает уравнения, описывающие изменения температуры газа и концентраций компонентов смеси, и уравнение состояния [50]. В качестве начальных условий для данной системы уравнений задаются температура и давление газа, а также состав смеси в момент времени $t = 0$.

Следует отметить, что большинство экспериментов на ударных трубах по определению времени задержки воспламенения выполнено при достаточно высоких температурах ($T_0 > 1200$ К) за фронтом ударной волны [22–24, 26, 29]. Только в нескольких экспериментальных исследованиях получены данные как при низких ($T_0 < 1000$ К), так и при высоких температурах [27, 28]. Даже высокотемпературное окисление n -декана описывается достаточно хорошо только детальными и укрупненными моделями. На рис. 2 показаны зависи-

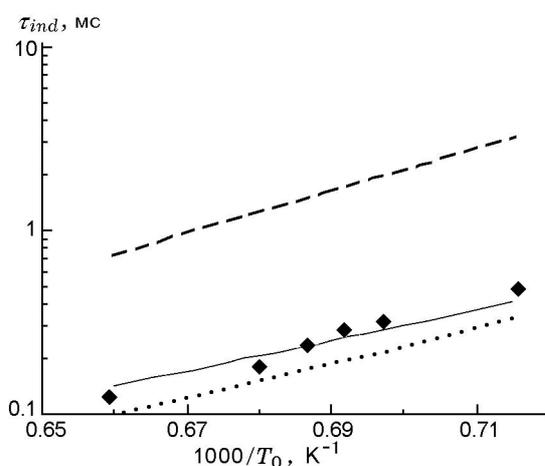


Рис. 2. Время задержки воспламенения смеси 0.2% $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}/3.1\% \text{O}_2/\text{Ar}$ при $\phi = 1$, $p_0 = 1.2 \div 1.3$ атм:

символы — эксперимент [23], пунктирная и штриховая линии — модели [30] и [12], сплошная линия — расчет по механизму данной работы

мости $\tau_{ind}(T_0)$, полученные при использовании моделей [12], [30] и модели данной работы, а также экспериментальные данные [23] для стехиометрической смеси $\text{C}_{10}\text{H}_{22}/\text{O}_2$, разбавленной Ar, при $p_0 = 1.2 \div 1.3$ атм. Как видно, реакционный механизм [30], содержащий 449 обратимых реакций и 58 компонентов (его можно рассматривать как скелетный механизм) и предназначенный для описания только высокотемпературного воспламенения n -декана, не позволяет получить удовлетворительного соответствия экспериментальным данным (наблюдается систематическое завышение τ_{ind} в 8–10 раз). В то же время реакционный механизм, развитый в [12] и содержащий 1483 обратимые реакции с участием 210 химических компонентов, и модель данной работы дают хорошее соответствие эксперименту. Оба этих механизма являются укрупненными, но в отличие от кинетической модели данной работы модель [12] не включает низкотемпературный механизм окисления (модель [12] все-таки слегка занижает (на 20 ÷ 30 %) измеренные значения τ_{ind}). Это свидетельствует о том, что даже в высокотемпературной области скелетные механизмы не позволяют описать экспериментальные данные с достаточной степенью точности. В то же время укрупненные и детальные механизмы позволяют это сделать.

Достаточно точные измерения времени задержки воспламенения в широком диапазоне

составов смеси $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}/\text{O}_2/\text{Ar}$ ($\phi = 0.57 \div 3$) в интервале температур $T_0 = 1237 \div 1616$ К при умеренных давлениях $p_0 = 1.8 \div 10$ атм были недавно проведены в [22] при небольшом нагреве стенок ударной трубы. Для описания своих экспериментов авторы работы [22] предложили кинетическую модель, включающую 433 реакции и 69 химических компонентов (она не содержит низкотемпературного механизма). Отметим, что данная модель основана на более ранних работах других исследователей, из которых взяты основные реакции, ответственные за развитие цепного процесса, с соответствующими константами скоростей прямых реакций, а константы скоростей обратных процессов были рассчитаны на основе принципа детального равновесия. При этом термодинамические свойства тяжелых углеводородных радикалов уточнены самими авторами модели [22]. Все экспериментальные данные, полученные в [22], обобщены на основе зависимости, в которую вошли концентрации отдельных компонентов смеси и измеренные значения времени задержки воспламенения (время индукции): $\beta = \tau_{ind}/([\text{C}_{10}\text{H}_{22}]^{0.6}[\text{O}_2]^{-1.305}[\text{Ar}]^{0.08})$. На рис. 3 приведены экспериментальные данные [22] и результаты расчетов по модели [22], с использованием реакционного механизма [31] и по модели данной работы. Видно, что реакционный механизм, предложенный в [31], не дает хорошего соответствия эксперименту. В то

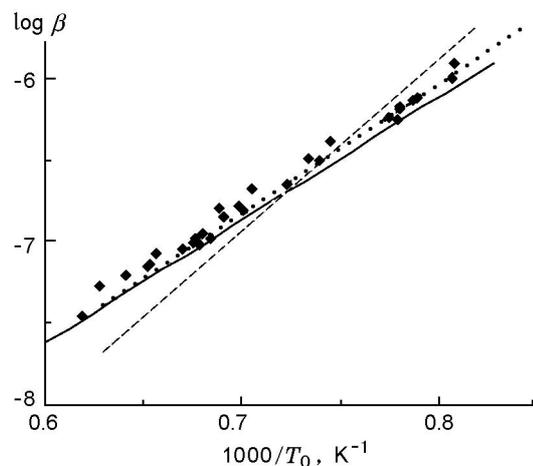


Рис. 3. Изменение величины β в зависимости от температуры для смеси $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}/\text{O}_2/\text{Ar}$:

символы — эксперимент [22], штриховая, пунктирная и сплошная линии — расчет по моделям [31], [22] и механизму данной работы

же время модель данной работы, так же как и модель работы [22], вполне удовлетворительно описывает экспериментальные данные.

Для различных приложений необходимо правильно описывать не только кинетику окисления при высоких температурах ($T > 1000$ К), но и вычислять с достаточно высокой точностью характеристики процесса воспламенения при низких температурах ($T = 650 \div 1000$ К). В этом диапазоне температур наблюдаются и холоднотламенные явления, связанные с формированием предвестника воспламенения, когда температура газа повышается, но смесь при этом не воспламеняется, хотя на более поздних стадиях смесь может воспламениться. Измерения τ_{ind} при $T_0 = 650 \div 1300$ К

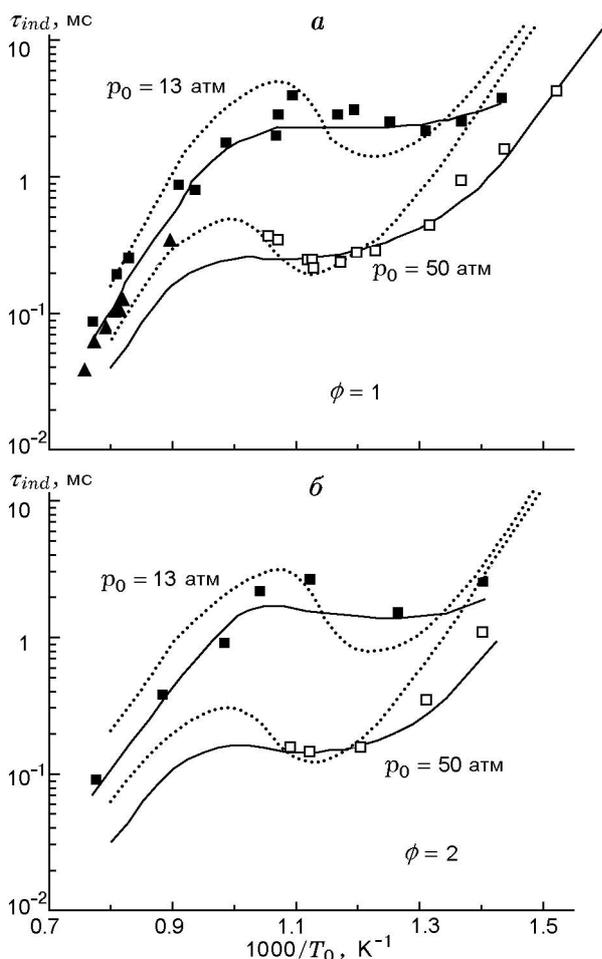


Рис. 4. Время задержки воспламенения смеси $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$ /воздух при $\phi = 1$ (а) и $\phi = 2$ (б):

■ и □ — эксперимент [27] при $p_0 = 13$ и 50 атм соответственно; ▲ — эксперимент [28] при $p_0 = 13$ атм; пунктирные и сплошные линии — расчет по модели [32] и модели данной работы

для смеси $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$ /воздух при $\phi = 1, 2$ и $p_0 = 13, 50$ атм были проведены в [27, 28]. На рис. 4 представлены экспериментальные данные [27, 28] и результаты расчетов τ_{ind} по модели данной работы и по модели, развитой в [32], которая включает ≈ 600 реакций с 67 компонентами и содержит низкотемпературный механизм окисления n -декана. Видно, что кинетическая модель [32] при низких температурах $T_0 = 650 \div 750$ К и $p_0 = 50$ атм дает существенно большие значения τ_{ind} (в 3–5 раз), чем эксперимент, как для стехиометрической ($\phi = 1$), так и для обогащенной топливом смеси ($\phi = 2$). При более низком давлении ($p_0 = 13$ атм) и температуре $T_0 = 800$ К эта модель, наоборот, занижает (примерно в два раза по сравнению с экспериментом) значения τ_{ind} . Модель данной работы позволяет получить значительно лучшее соответствие эксперименту (различие между рассчитанными и измеренными значениями τ_{ind} не превышает 15 %).

Более того, модель данной работы правильно описывает экспериментальные результаты [27] по измерению τ_{ind} и для бедной смеси $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$ /воздух ($\phi = 0.5$ и 0.67). Это иллюстрирует рис. 5, на котором представлены значения τ_{ind} , измеренные в [27] и рассчитанные по модели данной работы. Недавно в [28] для стехиометрической ($\phi = 1$) и бедной ($\phi = 0.5$) смесей $n\text{-C}_{10}\text{H}_{20}$ /воздух были выполнены измерения τ_{ind} и при более высоком давлении

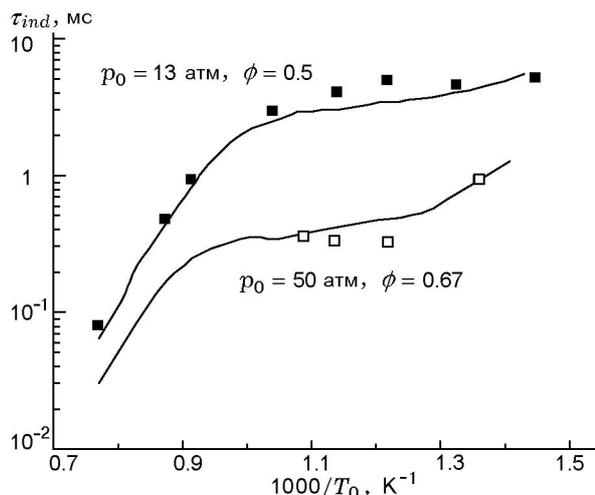


Рис. 5. Время задержки воспламенения смеси $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$ /воздух при $\phi = 0.5$, $p_0 = 13$ атм и $\phi = 0.67$, $p_0 = 50$ атм:

символы — эксперимент [27], линии — расчет по модели данной работы

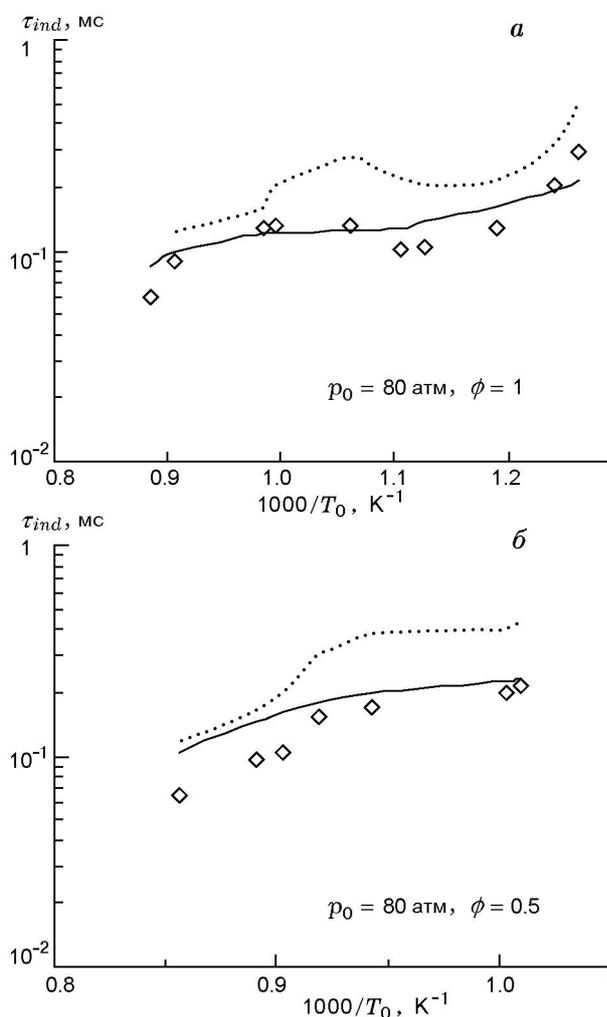


Рис. 6. Время задержки воспламенения смеси $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$ /воздух при $\phi = 1$ и 0.5 , $p_0 = 80$ атм: символы — эксперимент [28], пунктирная и сплошная линии — расчет по модели [21] и по модели данной работы

$p_0 = 80$ атм в достаточно широком диапазоне температур $T_0 = 700 \div 1350$ К. Попытка описать эти результаты на основе детального реакционного механизма, включающего более 3878 реакций и 940 компонентов, была принята в [21]. На рис. 6 приведены для сравнения экспериментальные данные [28] и результаты расчетов по модели [21] и по модели данной работы. Видно, что более простая модель данной работы (ее следует отнести к классу укрупненных моделей) дает существенно лучшее соответствие эксперименту (погрешность не превышает 25 %), чем детальный реакционный механизм [21]. Отличие предсказанных им значений τ_{ind} от экспериментально изме-

ренных, например, при $T_0 = 900$ К и $\phi = 1$ составляет 2.2 раза. Таковы же отличия значений τ_{ind} и для обедненной топливом смеси ($\phi = 0.5$). Можно констатировать, что в низкотемпературной области ($T < 1000$ К) модель [21] систематически завышает величину τ_{ind} . Это означает, что отнюдь не всегда дополнительное введение в реакционный механизм различных изомеров высших алкенов и изомеров их производных, как это сделано в [21], приводит к увеличению прогностической способности кинетической модели.

Следует отметить, что как кинетическая модель [32], так и более поздняя и более детализированная модель [21] в диапазоне $T_0 = 950 \div 750$ К предсказывают заметно более сильное уменьшение τ_{ind} с понижением температуры (так называемый отрицательный температурный коэффициент для зависимости $\tau_{ind}(T_0)$), чем это регистрируется в эксперименте. Модель данной работы дает существенно меньший отрицательный температурный коэффициент в данном диапазоне T_0 , и наиболее заметно он проявляется для богатых ($\phi = 2$) смесей (см. рис. 4, б). Для стехиометрических ($\phi = 1$) смесей и модель данной работы, и экспериментальные данные [27, 28] дают более слабый отрицательный температурный коэффициент, а для бедной ($\phi = 0.5$) смеси — практически полное его отсутствие (в области $T_0 = 950 \div 750$ К наблюдается лишь замедление роста τ_{ind} при уменьшении T_0). Заметим, что такое поведение зависимости $\tau_{ind}(T_0)$ характерно для всех тяжелых алканов начиная с $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ и наиболее сильно проявляется именно для смеси $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ /воздух [7–9, 21]. Более слабый отрицательный температурный коэффициент для n -декана по сравнению с n -гептаном может быть связан с тем, что с увеличением n для предельных углеводородов $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ уменьшается роль реакции отрыва атома Н от алкана C_nH_{2n} при $T < 1200$ К. Однако эта гипотеза требует как экспериментального, так и теоретического обоснования.

Прецизионные измерения, в которых τ_{ind} определялось одновременно по нескольким параметрам за отраженной от торца ударной волной, в диапазоне $T_0 = 1100 \div 1800$ К при $p_0 = 8.9$ атм были проведены в [29] для смеси n -декана с воздухом. Отметим, что результаты этих измерений хорошо коррелируют с экспериментальными данными [27], полученными при несколько большем давлении ($p_0 =$

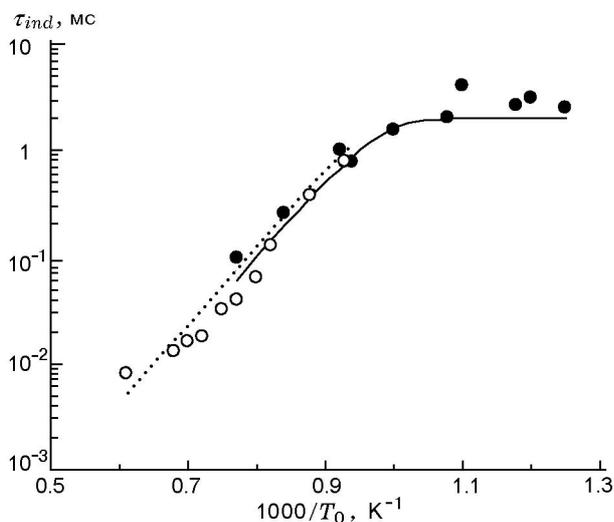


Рис. 7. Время задержки воспламенения смеси $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}/\text{воздух}$ при $\phi = 1$:

● и ○ — соответственно эксперименты [27] при $p_0 = 13$ атм и [29] при $p_0 = 8.9$ атм, сплошная и пунктирная линии — расчет с использованием модели данной работы при $p_0 = 13$ и 8.9 атм соответственно

13 атм). Это хорошо видно из рис. 7. Сравнивая значения τ_{ind} , рассчитанные по кинетической модели данной работы и измеренные в [27, 29], можно сделать вывод, что и для давлений $p_0 = 8.9 \div 13$ атм предложенная в данной работе модель описывает экспериментальные данные с весьма высокой точностью. Из представленных на рис. 7 результатов также следует, что при изменении давления смеси от 8.9 до 13 атм задержка воспламенения меняется незначительно.

Время задержки воспламенения (или период индукции) является по сути интегральной характеристикой воспламенения, определяющей фактически скорость развития цепного процесса. Для теоретического анализа механизмов окисления n -декана при разных условиях необходима кинетическая модель, способная с хорошей точностью воспроизводить поведение активных радикалов OH, CH_3 , CH_2O , C_3H_5 и др. и атомов O, H — носителей цепного процесса в углеводородно-воздушных смесях. Поэтому желательно при верификации кинетической модели использовать также и экспериментальные данные по концентрациям таких активных частиц в процессе воспламенения. Подобные измерения для радикала OH за фронтом отраженной ударной волны в смеси

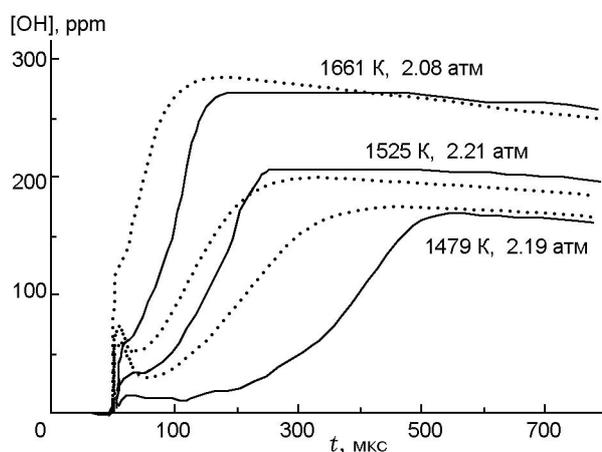


Рис. 8. Эволюция молярной концентрации OH за фронтом отраженной ударной волны для стехиометрической смеси $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}/\text{O}_2/\text{Ar}$ (300 ppm $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$) при различных значениях температуры и давления:

сплошные линии — эксперимент [26], пунктирные линии — расчет по модели данной работы

$n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}/\text{O}_2/\text{Ar}$ при различных значениях T_0 были проведены в [26]. На рис. 8 приведены измеренные и рассчитанные по модели данной работы концентрации OH при $T_0 = 1479, 1525$ и 1661 K и $p_0 = 2.19, 2.21$ и 2.08 атм соответственно. Видно, что модель вполне удовлетворительно описывает экспериментальные данные [26], лишь при $T_0 = 1479$ K расчет дает более быстрое изменение концентрации OH, чем эксперимент. Следует отметить, что как расчет, так и эксперимент указывают на наличие локального максимума на временном профиле концентрации OH за фронтом ударной волны при всех рассматриваемых условиях.

Таким образом, можно заключить, что предложенная укрупненная модель вполне удовлетворительно описывает имеющиеся экспериментальные данные по воспламенению n -декана в смеси с O_2 и с воздухом как в высокотемпературной ($T_0 > 1000$ K), так и в низкотемпературной ($T_0 < 1000$ K) области.

Как указывалось выше, для многих углеводородов, в том числе и для n -декана, не до конца выяснены механизмы, ответственные за воспламенение смеси $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}/\text{O}_2$ (воздух) при относительно низких температурах ($T_0 = 950 \div 750$ K), а также не объяснены холоднотемпературные явления. Для объяснения последних рассмотрим изменение температуры смеси и концентраций основных компонентов —

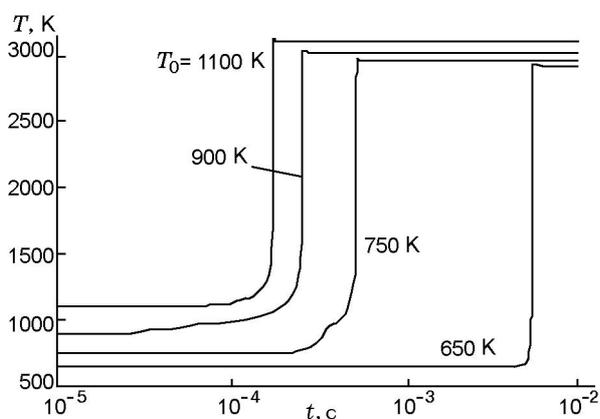


Рис. 9. Изменение температуры во времени при воспламенении стехиометрической смеси $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$ /воздух в замкнутом объеме при $p_0 = 50$ атм, $T_0 = 1100, 900, 750$ и 650 К

носителей цепного механизма во времени при различных значениях T_0 . Распределения $T(t)$ для стехиометрической смеси $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$ /воздух с $p_0 = 50$ атм при $T_0 = 650, 750, 900$ и 1100 К показаны на рис. 9. Видно, что при $T_0 = 750$ и 900 К зависимости $T(t)$ заметно отличаются от аналогичных зависимостей при $T_0 = 1100$ и 650 К. В диапазоне $T_0 = 1000 \div 750$ К перед воспламенением смеси происходит рост температуры, т. е. ясно наблюдаются холоднотемпературные явления. Еще одним интересным фактом является резкое увеличение периода индукции при уменьшении температуры T_0 от 750 до 650 К. Изменение в поведении зависимости $T(t)$ при уменьшении начальной температуры от 1100 до 900 К обусловлено изменением механизма развития цепного процесса окисления n -декана при снижении T_0 . На рис. 10 показано изменение молярных долей γ_i основных компонентов, ответственных за воспламенение смеси $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$ /воздух, при $T_0 = 1100, 900, 750, 650$ К в замкнутом объеме. Так как характер зависимостей концентраций различных алкильных радикалов $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ от времени очень похож, то на рис. 10 изображен только имеющий максимальную концентрацию радикал C_5H_{11} , а также радикал $2\text{C}_{10}\text{H}_{21}$. Группа алкенов C_nH_{2n} представлена этиленом C_2H_4 и $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$. Из рис. 10 видно, что в зависимости от T_0 на интервале $[0; \tau_{ind}]$ доминирующими являются разные компоненты, образующиеся в процессе окисления n -декана.

При более высокой температуре ($T_0 = 1100$ К) на начальном этапе процесса $0 < t \leq$

10^{-8} с образуются в основном алкильные радикалы $\text{C}_5\text{H}_{11}, \text{C}_6\text{H}_{13}, \text{C}_7\text{H}_{15}, n\text{-C}_4\text{H}_9, n\text{-C}_3\text{H}_7$. За их возникновение ответственны процессы мономолекулярного распада (реакции № 1–3). Здесь и далее нумерация реакций соответствует нумерации в таблице. Скорость образования радикалов $k\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ ($k = 1, \dots, 5$) в результате диссоциации $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$ (реакции № 4–8) при $T_0 = 1100$ К несколько меньше из-за более высокой энергии активации этого процесса. Более активно $k\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ образуются в результате взаимодействия $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$ с кислородом (реакции № 34–38). При $t > 10^{-8}$ с наибольшая концентрация достигается для HO_2 и олефинов $\text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_3\text{H}_6, \text{C}_4\text{H}_8, \text{C}_6\text{H}_{12}, \text{C}_7\text{H}_{14}, \text{C}_{10}\text{H}_{20}$, которые образуются в результате взаимодействия алкильных радикалов с O_2 (реакции № 57–61). Перед моментом воспламенения $t = 1.7 \cdot 10^{-4}$ с эти компоненты доминируют в смеси. Эти реакции типичны для высокотемпературного механизма окисления. При данной температуре $T_0 = 1100$ К образование алкилпероксида $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}_2$ (реакции № 74–78) — существенно более медленный процесс. Образовавшись, он начинает распадаться, и низкотемпературный механизм окисления (см. рис. 1) не реализуется. Здесь воспламенение происходит как одностадийный процесс.

При более низкой температуре $T_0 = 900$ К скорости реакций монораспада и окисления n -декана (эти реакции представляют соответственно классы 1 и 2) практически сравниваются. Поэтому на начальном этапе $0 < t < 10^{-8}$ с концентрации легких алкильных радикалов и HO_2 одинаковы. Более значимым становится процесс образования алкилпероксидрадикала $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (класс 8), концентрация которого в этом случае практически равна концентрации легких олефинов. Он инициирует развитие цепного процесса по низкотемпературному механизму (см. рис. 1). Ему соответствуют реакции классов 9–12. В результате образуется радикал $\text{OC}_{10}\text{H}_{19}\text{OON}$, концентрация которого является наибольшей в интервале времени $3 \cdot 10^{-6} \leq t < 3 \cdot 10^{-5}$ с. Однако, несмотря на то, что на этом интервале концентрация активных радикалов — носителей цепного процесса резко увеличивается, количество их явно недостаточно для реакции воспламенения (молярная доля не превышает 0.02 %), и при $t > 3 \cdot 10^{-5}$ с начинается интенсивная рекомбинация этих радикалов, которая и приводит к росту температуры до 1000 К

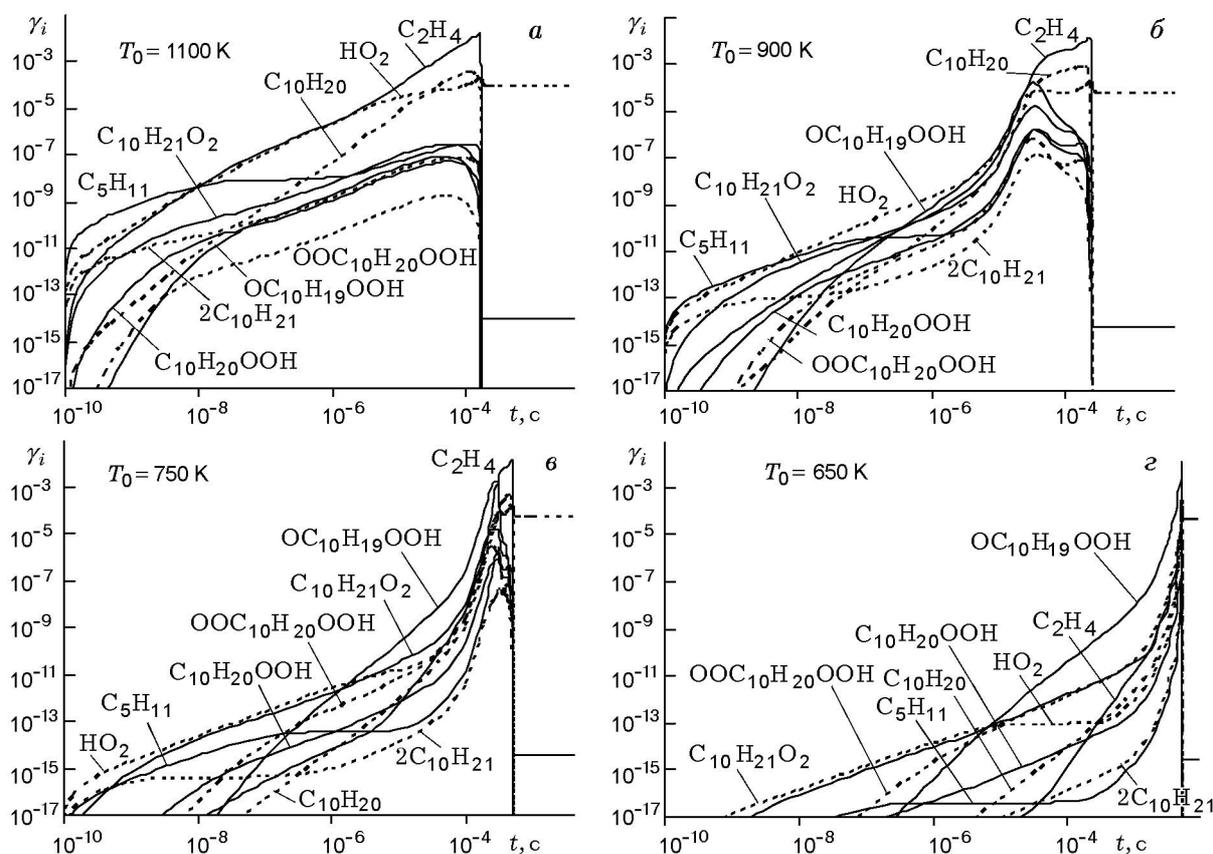


Рис. 10. Изменение молярных долей γ_i основных компонентов во времени при воспламенении стехиометрической смеси n - $C_{10}H_{22}$ /воздух в замкнутом объеме при $p_0 = 50$ атм, $T_0 = 1100$ (а), 900 (б), 750 (в), 650 К (г)

при $t = 1.5 \cdot 10^{-4}$ с. Здесь уже в развитие цепи существенный вклад вносит высокотемпературный механизм и смесь воспламеняется при $t = 2.5 \cdot 10^{-4}$ с.

При дальнейшем уменьшении начальной температуры смеси до $T_0 = 750$ К окисление n - $C_{10}H_{22}$ протекает значительно быстрее его мономолекулярного распада. Поэтому здесь концентрации $C_{10}H_{21}O_2$ и HO_2 заметно превышают концентрации алкильных радикалов даже на начальной стадии процессов ($0 \leq t < 10^{-8}$ с) и развивается низкотемпературный механизм окисления, о чем свидетельствует резкое увеличение концентрации радикала $OC_{10}H_{19}OOH$ вплоть до момента времени $t = 3 \cdot 10^{-4}$ с. Этот радикал доминирует в интервале $2.10^{-6} \leq t < 3 \cdot 10^{-4}$ с. И хотя его молярная доля достигает 0.16 %, что заметно больше, чем даже при $T_0 = 900$ К, тем не менее воспламенение при $t = 3 \cdot 10^{-4}$ с не реализуется. Происходит интенсивная рекомбинация активных

радикалов, что приводит к росту температуры, которая при $t = 4 \cdot 10^{-4}$ с достигает 990 К. Воспламенение реализуется при $t = 5 \cdot 10^{-4}$ с.

При еще более низкой температуре $T_0 = 650$ К процесс наработки активных радикалов, носителей цепи, идет по низкотемпературному механизму и развивается значительно медленнее, чем при $T_0 = 750$ К. Заметно больше в этом случае и период индукции ($\tau_{ind} = 5 \cdot 10^{-3}$ с).

Таким образом, можно констатировать, что холоднопламенные явления происходят при развитии процесса окисления n -декана по низкотемпературному механизму и обусловлены выделением энергии вследствие интенсивной рекомбинации наработанных радикалов, носителей цепи, что приводит к росту температуры газа и изменению характера протекания цепных реакций. Доминирующим становится высокотемпературный механизм окисления.

Отметим еще один важный и интересный

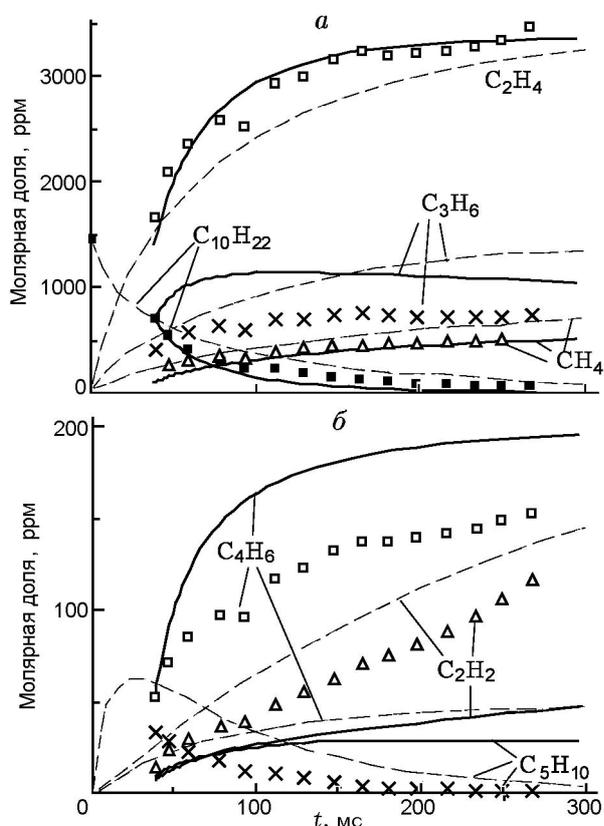


Рис. 11. Экспериментальные [30] (символы) и вычисленные по модели [30] (штриховые линии) и по модели данной работы (сплошные линии) молярные концентрации компонентов при пиролизе $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$ в проточном реакторе при $p = 1$ атм, $T_0 = 1060$ К, 1456 ppm $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$

факт, связанный с низкотемпературным воспламенением смеси $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}/\text{O}_2$ (воздух), на который обычно не обращают внимания при моделировании процесса воспламенения тяжелых углеводородов в низкотемпературной области: с уменьшением T_0 уменьшается и конечная температура продуктов сгорания T_e , но при этом растет доля химической энергии компонентов, которая может быть преобразована в тепловую энергию.

ПИРОЛИЗ n -ДЕКАНА

Пиролиз любых углеводородов сопровождается падением температуры и появлением новых компонентов, среди которых наиболее значимыми являются алкены C_nH_{2n} ($n = 2, 3$), а также H_2 , CH_4 и C_2H_2 . Детальный анализ

пиролиза n -декана выполнен в работе [30] по результатам экспериментов в проточном реакторе, в котором регистрировалось изменение во времени различных продуктов пиролиза на определенном расстоянии от входа в реактор. Следует отметить, что данные, полученные в проточных реакторах, широко используются для тестирования разработанных кинетических моделей. Однако при сравнении результатов расчета с экспериментом необходимо принимать во внимание неидеальный характер смешения в проточном реакторе. Поэтому при тестировании моделей прибегают к сдвигу по времени, пытаясь таким образом избежать ошибок, связанных с большими трудностями при расчете краевых эффектов во входной зоне реактора [30]. Обычно в качестве базисной берут точку, в которой концентрация исходного компонента (в данном случае n -декана) составляет 50 % от его начальной концентрации. Такая же процедура применялась и в данной работе. На рис. 11 показаны зависимости $\gamma_i(t)$ для основных компонентов, образующихся при пиролизе n -декана при $p_0 = 1$ атм и $T_0 = 1060$ К, измеренные в [30] и рассчитанные по модели данной работы и модели [30]. Как расчеты, так и эксперимент показывают, что доминирующим продуктом термического разложения n -декана является этилен, концентрации же других алкенов (C_3H_6 , C_4H_8 , C_5H_{10}) заметно меньше. Помимо алкенов, в заметных количествах образуются также метан и ацетилен (отметим, что концентрация H_2 в этом эксперименте не измерялась). При 50%-й конверсии n -декана на долю всех указанных соединений приходится примерно 80 % всех углеводородных компонентов, продуктов пиролиза. Из рис. 11 видно, что для основных продуктов пиролиза соответствие между экспериментальными данными и результатами расчета как по модели [30], так и по нашей модели вполне удовлетворительное. Концентрации же таких важных компонентов, как C_2H_4 и CH_4 , воспроизводятся в расчетах с высокой точностью. Это позволяет на основе данной кинетической модели провести анализ динамики изменения различных продуктов пиролиза и степени конверсии n -декана в зависимости от температуры газа.

На рис. 12 показаны зависимости $T(t)$, а на рис. 13 — $\gamma_i(t)$ при $p_0 = 1$ атм и $T_0 = 1200, 1000$ и 900 К в случае пиролиза n -декана в замкнутом объеме. Из представленных

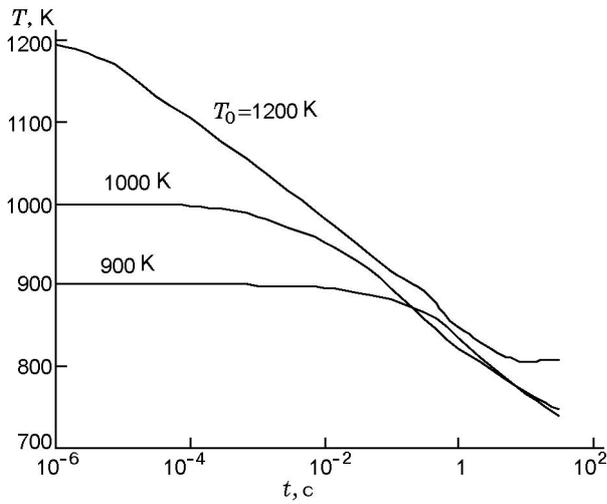


Рис. 12. Изменение температуры при пиролизе $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$ в замкнутом объеме при $p_0 = 1$ атм и $T_0 = 1200, 1000$ и 900 К

зависимостей следует, что увеличение T_0 приводит, во-первых, к более быстрому разложению $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$ и, во-вторых, к более быстрому достижению максимальных концентраций C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_8 , C_5H_{10} и H_2 в продуктах пиролиза. В то же время концентрация CH_4 монотонно увеличивается при пиролизе n -декана при любой начальной температуре. Наблюдаются как бы две стадии формирования продуктов пиролиза n -декана. На первой, ранней, стадии процесса разложения (ее длительность зависит от величины T_0) происходит образование C_2H_4 , H_2 и C_3H_6 . После достижения максимальных значений концентрации этих компонентов уменьшаются, а концентрации C_5H_{10} и CH_4 продолжают расти. На второй стадии в продуктах пиролиза доминируют C_5H_{10} и CH_4 . Чем выше T_0 , тем больше концентрация CH_4 в продуктах пиролиза. Чем выше T_0 , тем глубже разложение n -декана и сильнее падение температуры. Это позволяет рассматривать топлива на основе n -декана как хороший хладагент при охлаждении камер сгорания реактивных двигателей. Однако при этом надо помнить, что состав продуктов пиролиза существенным образом зависит от времени пребывания топлива в охлаждающем тракте и от температуры стенок камеры, т. е. на выходе из системы охлаждения состав топлива может кардинально измениться и вызвать изменение основных параметров, характеризующих эффективность процесса горения.

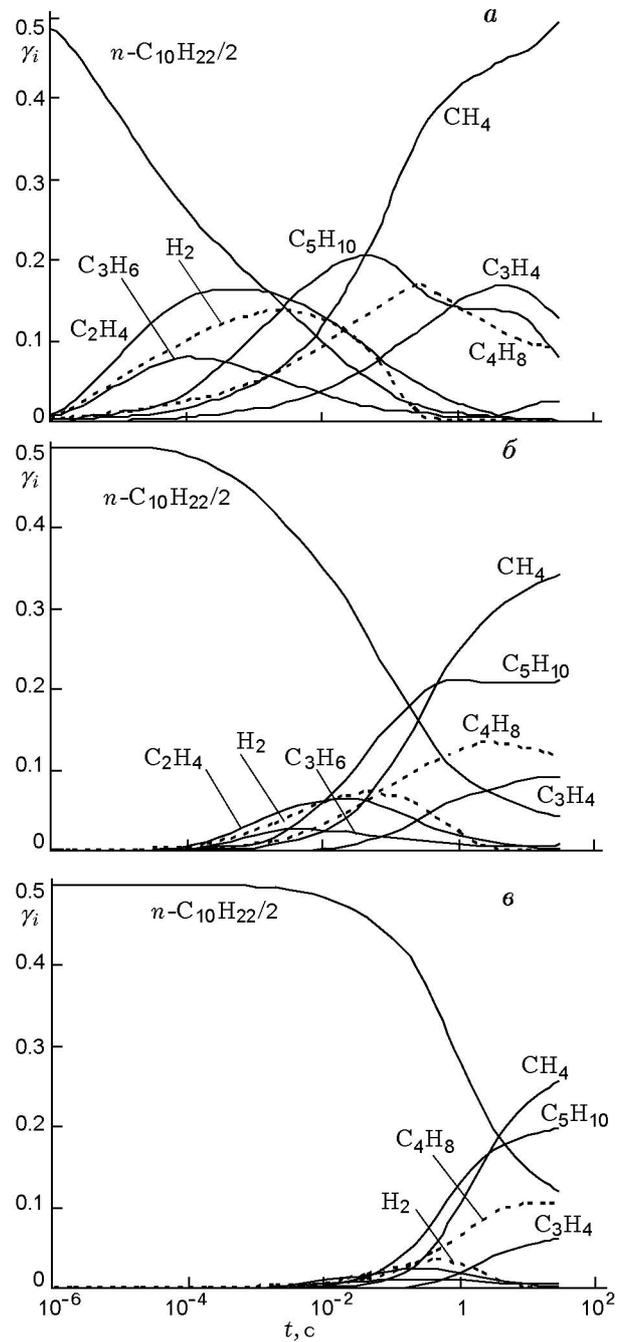


Рис. 13. Изменение молярных концентраций γ_i основных компонентов, образующихся при пиролизе n -декана в замкнутом объеме при $p_0 = 1$ атм и $T_0 = 1200$ (а), 1000 (б) и 900 К (в)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Развита укрупненная кинетическая модель для описания окисления и пиролиза n -декана, включающая как высоко-, так и низкотемпературный механизм развития цепно-

го процесса. Эта модель позволяет с достаточно высокой точностью описать экспериментальные данные по задержкам воспламенения в смесях $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}/\text{O}_2$ (воздух) при высоких ($T_0 = 1000 \div 1800$ К) и при низких ($T_0 = 650 \div 1000$ К) температурах в широком диапазоне начальных давлений ($p_0 = 1.2 \div 80$ атм) и значений эквивалентного отношения топливо/окислитель ($\phi = 0.5 \div 3$). Вычисленные при помощи данной кинетической модели значения времени индукции отличаются от измеренных во всем рассматриваемом диапазоне параметров и составов смеси не более чем на 25 %. Разработанные к настоящему времени даже детальные реакционные механизмы такую точность обеспечить не могут (отличия в низкотемпературной области даже в самых современных моделях доходят до 2–2.5 раз). Данная модель позволяет также правильно описать временной профиль концентрации ОН, измеренный при воспламенении n -декана за фронтом отраженной ударной волны, и изменение во времени концентраций компонентов в процессе пиролиза $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$ при атмосферном давлении, полученных в экспериментах в проточном реакторе.

Установлено, что при низких температурах смеси $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}/\text{O}_2$ (воздух) реализуется двухстадийный режим самовоспламенения. На первой стадии развития цепи активные радикалы образуются по низкотемпературному механизму: возникает как бы предвестник воспламенения. Однако количество активных радикалов, образовавшихся на этой стадии, недостаточно для воспламенения. Вторая стадия связана с интенсивной рекомбинацией образовавшихся радикалов и ростом температуры до $950 \div 970$ К (именно эта стадия ответственна за возникновение так называемых холоднопламенных явлений). Далее процесс развивается уже по двум механизмам: низко- и высокотемпературному, и в конце этой стадии реализуется воспламенение смеси.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Frenklach M., Bornside D. E.** Shock-initiated ignition in methane-propane mixtures // *Combust. and Flame.* — 1984. — V. 56, N 1. — P. 1–27.
2. **Leung K. M., Lindstedt R. P.** Detailed kinetic modeling of $\text{C}_1\text{—C}_3$ alkane diffusion flames // *Combust. and Flame.* — 1995. — V. 102, N 1/2. — P. 129–160.
3. **Даутов Н. Г., Старик А. М.** К вопросу о выборе кинетической схемы при объемной реакции метана с воздухом // *Кинетика и катализ.* — 1997. — Т. 38, № 2. — С. 207–230.
4. **Petrova M. V., Williams F. A.** A small detailed chemical-kinetic mechanism for hydrocarbon combustion // *Combust. and Flame.* — 2006. — V. 144, N 3. — P. 526–544.
5. **Kojima S.** Detailed modeling of n -butane autoignition chemistry // *Combust. and Flame.* — 1994. — V. 99, N 1/2. — P. 87–136.
6. **Старик А. М., Титова Н. С., Яновский Л. С.** Особенности кинетики окисления продуктов термического разложения C_3H_8 и $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ в смеси с воздухом // *Кинетика и катализ.* — 1999. — Т. 40, № 1. — С. 11–26.
7. **Chakir A., Bellimam M., Boettner J. C., Cathonnet M.** Kinetic study of n -heptane oxidation // *Intern. J. Chemical Kinetics.* — 1992. — V. 24, N 4. — P. 385–410.
8. **Lindstedt R. P., Maurice L. Q.** Detailed kinetic modeling of n -heptane combustion // *Combust. Sci. and Technol.* — 1995. — V. 107, N 4. — P. 317–353.
9. **Curran H. J., Gaffuri P., Pitz W. J., Westbrook C. K.** A comprehensive modeling study of iso-octane oxidation // *Combust. and Flame.* — 2002. — V. 129, N 3. — P. 253–280.
10. **Славинская Н. А., Старик А. М.** О кинетических механизмах воспламенения изооктана в смеси с воздухом // *Физика горения и взрыва.* — 2004. — Т. 40, № 1. — С. 42–63.
11. **Doute C., Delfau J.-L., Akrich R., Vovelle C.** Chemical structure of atmospheric pressure premixed n -decane and kerosene flames // *Combust. Sci. and Technol.* — 1995. — V. 106, N 4–6. — P. 327–344.
12. **Dagaut P., Reuillon M., Cathonnet M., Voisin D.** High pressure oxidation of normal decane and kerosene in dilute conditions from low to high temperature // *J. Chem. Phys.* — 1995. — V. 92. — P. 47–76.
13. **Ristori A., Dagaut P., Cathonnet M.** The oxidation of n -hexadecane: experimental and detailed kinetic modeling // *Combust. and Flame.* — 2001. — V. 125, N 3. — P. 1128–1137.
14. **Ranzi E., Frassoldati A., Granata S., Faravelli T.** Wide-range kinetic modeling study of the pyrolysis, partial oxidation, and combustion of heavy n -alkanes // *Ind. Eng. Chem. Res.* — 2005. — V. 44, N 14. — P. 5170–5183.
15. **Lindstedt R. P., Maurice L. Q.** Detailed chemical-kinetic model for aviation fuels // *J. Propulsion and Power.* — 2000. — V. 16, N 2. — P. 187–195.
16. **Mawid M. A., Sekar B.** Development of a detailed JP-8/Jet-A chemical kinetic mechanism for high pressure conditions in gas turbine combustors // *Proc. of GT2006.* — ASME-Paper GT2006-90478.

17. Kraft M., Maigaard P., Mauss F., Christensson M., Johansson B. Investigation of combustion emissions in a homogeneous charge compression injection engine: Measurements and a new computational model // Proc. Combust. Inst. — 2000. — V. 28. — P. 1195–1201.
18. Dagaut P. On the kinetics of hydrocarbons oxidation from natural gas to kerosene and diesel fuel // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2002. — V. 4. — P. 2079–2094.
19. Dagaut P., Reuillon M., Boettner J.-C., Cathonnet M. Kerosene combustion at pressures up to 40 atm: experimental study and detailed chemical kinetic modelling // Proc. Combust. Inst. — 1994. — V. 25. — P. 919–926.
20. Dagaut P., Reuillon M., Cathonnet M. High pressure oxidation of liquid fuels from low to high temperature. 3. *n*-Decane // Combust. Sci. and Technol. — 1994. — V. 103. — P. 349–359.
21. Westbrook C. K., Pitz W. J., Herbinet O., Curran H. J., Silke E. J. A comprehensive detailed chemical kinetic reaction mechanism for combustion of *n*-alkane hydrocarbons from *n*-octane to *n*-hexadecane // Combust. and Flame. — 2009. — V. 156, N 1. — P. 181–199.
22. Olchanski E., Burcat A. Decane oxidation in a shock tube // Intern. J. Chem. Kinet. — 2006. — V. 38, N 12. — P. 703–713.
23. Horning D. C. A Study of high-temperature autoignition and thermal decomposition of hydrocarbons: Ph.D.-thesis. — Department of mechanical engineering, Stanford University, USA, 2001.
24. Horning D. C., Davidson D. F., Hanson R. K. Study of the high-temperature autoignition of *n*-alkane/O₂/Ar mixtures // J. Propulsion and Power. — 2002. — V. 18, N 2. — P. 363–371.
25. Blin-Simiand N., Jorand F., Sahetchian K., et al. Hydroperoxides with zero, one, two or more carbonyl groups formed during the oxidation of *n*-dodecane // Combust. and Flame. — 2001. — V. 126, N 1/2. — P. 1524–1532.
26. Davidson D. F., Herbon J. T., Horning D. C., Hanson R. K. OH concentration time histories in *n*-alkane oxidation // Intern. J. Chem. Kinet. — 2001. — V. 33, N 12. — P. 775–783.
27. Pfahl U., Fieweger K., Adomeit G. Self-ignition of diesel-relevant hydrocarbon-air mixtures under engine conditions // Proc. Combust. Inst. — 1996. — V. 26. — P. 781–789.
28. Zhukov V. P., Sechenov V. A., Starikovskii A. Yu. Autoignition of *n*-decane at high pressure // Combust. and Flame. — 2008. — V. 153, N 1/2. — P. 130–136.
29. Dean A. J., Penyazkov O. G., Sevruck K. L., Varatharajan B. Autoignition of surrogate fuels at elevated temperatures and pressures // Proc. Combust. Inst. — 2007. — V. 31. — P. 2481–2488.
30. Zeppleri S. P., Klotz S. D., Dryer F. L. Modeling concepts for larger carbon number alkanes: a partially reduced skeletal mechanism for *n*-decane oxidation and pyrolysis // Proc. Combust. Inst. — 2000. — V. 28. — P. 1587–1595.
31. Battin-Leclerc F., Fournet R., Glaude P. A., Judenherc B., Warth V., Come G. M., Scacchi G. Modeling of the gas-phase oxidation of *n*-decane from 550 to 1600 K // Proc. Combust. Inst. — 2000. — V. 28. — P. 1597–1605.
32. Bikas G., Peters N. Kinetic modeling of *n*-decane combustion and autoignition // Combust. and Flame. — 2001. — V. 126, N 1/2. — P. 1456–1475.
33. Aceves S. M., Flowers D. L., Westbrook C. K., Smith J. R., Dibble R. W., Christensen M., Pitz W. J., Johansson B. A multi-zone model for prediction of HCCI combustion and emissions // SAE Paper N 2000-01-0327.
34. Easley W., Agarwal A., Lavoie G. A. Modeling of HCCI combustion and emissions using detailed chemistry // SAE Paper N 2001-01-1029.
35. Violi A., Yan S., Eddings E. G., Sarofim A., Granata S., Faravelli T., Ranzi E. Experimental formulation and kinetic model for JP-8 surrogate mixtures // Combust. Sci. and Technol. — 2002. — V. 174. — P. 399–417.
36. Agosta A., Cernansky N. P., Miller D. L., Faravelli T., Ranzi E. Reference components of jet fuels: kinetic modeling and experimental results // Exp. Therm. Fluid. Sci. — 2004. — V. 28. — P. 701–708.
37. Bezgin L. V., Kopchenov V. I., Starik A. M., Titova N. S. Modeling studies of ignition and combustion of propane and the products of its thermal destruction in a supersonic air flow // Pulsed and continuous detonations / G. Roy, S. Frolov, J. Sinibaldi (Eds). — Moscow: Torus Press Publ., 2006. — P. 301–307.
38. Patel A., Kong S.-C., Reitz R. D. Development and validation of reduced reaction mechanism for HCCI engine simulations // SAE Paper N 2004-01-0558.
39. Tang Q., Pope S. B. Implementation of combustion chemistry by in situ adaptive tabulation of rate-controlled constrained equilibrium manifolds // Proc. Combust. Inst. — 2002. — V. 29. — P. 1411–1417.
40. Bhattacharjee B., Schwer D. A., Barton P. I., Green W. H. Optimally-reduced kinetic models: reaction elimination in large-scale kinetic mechanisms // Combust. and Flame. — 2003. — V. 135, N 3. — P. 191–208.
41. Griffiths J. F., Hughes K. J., Schreiber M., Poppe C. A unified approach to the reduced kinetic modeling of alkane combustion // Combust. and Flame. — 1994. — V. 99, N 3/4. — P. 533–540.
42. Zheng J., Miller D. L., Yang W., Cernansky N. Prediction of pre-ignition reactivity and ignition delay for HCCI using a reduced chemical kinetic model // SAE Paper N 2001-01-1025.

43. Bourdon A., Rymer G., Wanker R. Optimization of 5-Step kinetic scheme for HCCI applications // SAE Paper N 2004-01-0559.
44. Zheng J., Miller D. L., Cernansky N. P. A global reaction model for the HCCI combustion process // SAE Paper N 2004-01-2950.
45. Старик А. М., Луховицкий Б. И., Титова Н. С. О механизмах инициирования горения в смесях $\text{CH}_4(\text{C}_2\text{H}_2)/\text{воздух}/\text{O}_3$ при возбуждении молекул O_3 лазерным излучением // Кинетика и катализ. — 2007. — Т. 48, № 3. — С. 368–387.
46. Lindstedt R. P., Maurice L. Q. Detailed chemical kinetic modelling of toluene combustion // Combust. Sci. and Technol. — 1996. — V. 120. — P. 119–167.
47. Curran H. J. — available at «http://www-cms.llnl.gov/combustion/combustion_home.html».
48. Burcat A., Ruscic B. — available at «<ftp://ftp.technion.ac.il/pub/supported/aetdd/thermodynamics>».
49. Benson S. W. Thermochemical Kinetics. — John Wiley & Sons, 1976.
50. Gardiner W. C. Combustion Chemistry. — Springer-Verlag, 1984.

Поступила в редакцию 9/III 2010 г.
