

УДК 541.124

КИНЕТИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ ПРОПАН-БУТАНОВЫХ СМЕСЕЙ ПРИ НИЗКИХ И ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ: РАЗРАБОТКА И ПРИМЕНЕНИЕ

В. А. Савельева, А. М. Савельев, Н. С. Титова

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

Разработана кинетическая модель воспламенения и горения смесей пропана и *n*-бутана в воздухе. Модель содержит 348 реакций с участием 72 компонентов и включает в себя как высоко-, так и низкотемпературный механизм окисления пропана и *n*-бутана. Проведено тестирование кинетической модели по экспериментальным данным по времени задержки воспламенения и скорости распространения ламинарного пламени. Показано хорошее соответствие модели экспериментальным данным по воспламенению пропана и скорости ламинарного пламени в смесях пропана с воздухом, по воспламенению *n*-бутана при различных начальных условиях ($T_0 = 670 \div 1550$ К, $p_0 = 1 \div 30$ атм, $\phi = 0.3 \div 2.0$), по скорости ламинарного пламени в смесях *n*-бутана с воздухом при $T_0 = 298$ К, $p_0 = 1$ атм и различных стехиометрических соотношениях ($\phi = 0.67 \div 1.5$), а также по воспламенению стехиометрических смесей $C_3H_8/C_4H_{10}/N_2/Ar$ с различными соотношениями C_3H_8/C_4H_{10} при $T_0 = 710 \div 910$ К и $p_0 = 17.8$ атм. С применением разработанного кинетического механизма выполнено демонстрационное численное моделирование горения пропан-бутанового топлива в гомогенной камере сгорания.

Ключевые слова: альтернативное топливо, воспламенение, окисление, кинетический механизм, моделирование.

DOI 10.15372/FGV20230101

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к кинетике окисления пропан-бутановых смесей обусловлен главным образом тем, что пропан и бутан — основные компоненты сжиженных углеводородных газов (СУГ), которые в настоящее время являются наиболее широко распространенным видом альтернативного топлива. СУГ находят применение в автотранспорте, энергетике и коммунально-бытовом хозяйстве [1–4]. Рассматривается возможность применения СУГ в качестве авиатоплива для самолетов дозвуковой реактивной авиации [5]. СУГ — это низкоуглеродное топливо, которое производится в основном из попутного нефтяного газа непосредственно на нефтяных промыслах, благодаря чему себестоимость его производства заметно ниже, чем топлива на нефтяной основе [6]. Для СУГ характерна большая теплота сгорания, от 25.5 МДж/л (чистый пропан) до 28.7 МДж/л

(чистый бутан) [1]. СУГ обладает более высокой устойчивостью к возбуждению детонации [7], а его сгорание приводит к значительно меньшим выбросам вредных веществ по сравнению с традиционными топливами [8]. Отмечается также, что топливо на основе СУГ может долго храниться в резервуарах и менее агрессивно по отношению к конструкционным и уплотнительным материалам по сравнению с топливом на основе нефтепродуктов [8].

Типичные СУГ представляют собой композицию углеводородов, состав которой обычно регулируется государственными и отраслевыми стандартами (в США — ASTM D1835-20, в Европе — стандарт EN 589, в России — ГОСТ Р 52087-2018) [9–11]. СУГ преимущественно состоят из углеводородов C_3 и C_4 , среди которых наиболее значительная доля приходится на пропан и *n*-бутан [7, 12]. СУГ могут содержать и более легкие углеводороды, такие как, например, этан [13]. Однако их количество, как правило, мало по сравнению с суммарным количеством пропана и бутана, поэтому воспламенение СУГ определяет-

Работа выполнена при финансовой поддержке ФАУ «ЦИАМ им. П. И. Баранова».

© Савельева В. А., Савельев А. М., Титова Н. С., 2023.

ся в первую очередь реакционной способностью пропан-бутановой смеси. Соотношение между пропаном и бутаном в СУГ может варьироваться в широких пределах. Например, топливо HD-5 должно содержать, согласно спецификациям, не менее 90 % пропана [14], в то время как содержание пропана в авиационном сконденсированном топливе (АСКТ) ограничено 7.2 % [5]. Бутан, ввиду более протяженной длины углеродной цепи, имеет при низких температурах более высокую по сравнению с пропаном реакционную способность. Поэтому в зависимости от соотношения между углеводородами C_3 и C_4 возможны различные варианты поведения СУГ в отношении самовоспламенения. В работе [15] исследовались механизмы воспламенения СУГ различного химического состава. Было показано, что развитие цепного механизма в предпламенном периоде существенно зависит от соотношения между пропаном и *n*-бутаном, особенно при температурах менее 900 К.

Наиболее перспективной областью применения СУГ считается автотранспорт. Интерес к СУГ как моторному топливу обусловлен в первую очередь его высокой устойчивостью к детонации. Октановые числа СУГ могут достигать 100 и более единиц [7], а производство моторных топлив на основе СУГ не связано с дорогостоящим каталитическим риформингом, посредством которого в настоящее время получают высокооктановый бензин. Кроме того, продукты сгорания моторных топлив на основе СУГ экологически более чистые, чем продукты сгорания бензина, что обусловлено отсутствием ароматических углеводородов в СУГ. Немаловажно и то, что при использовании СУГ повышается моторесурс автотранспорта вследствие уменьшения образования нагара в топливной системе и в цилиндрах двигателя за счет меньшей склонности насыщенных углеводородов к полимеризации. Еще одной перспективной областью применения СУГ считается дозвуковая реактивная авиация [8]. К настоящему времени разработано семейство топлив АСКТ, которые представляют собой СУГ с небольшой добавкой пентана и гексана [8]. Авиатоплива на основе СУГ обладают целым рядом преимуществ по сравнению с традиционным авиатопливом. Эти топлива более калорийны. При низких температурах СУГ имеют более низкую вязкость и более высокую испаряемость, что дает возможность снизить по-

рог использования авиатехники до температуры $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ и ниже [8]. Авиатоплива на основе СУГ отличаются высокой термостабильностью [8]. Продукты сгорания СУГ содержат намного меньше сажи и оксидов серы, а следовательно, при замене традиционного авиатоплива топливами на основе СУГ возможно значительное снижение эмиссии сажевых частиц в атмосферу и снижение формирования сульфатных аэрозолей в конденсационных следах [16, 17].

Как ожидается в дальнейшем, значение альтернативных топлив, в том числе СУГ, будет возрастать, что потребует разработки нового поколения энергоустановок. Принимая во внимание многообразие составов СУГ, а также существующий сегодня дефицит данных о воспламенении смесей алкановых углеводородов, особенно при низких температурах, что обсуждалось в недавней работе [18], проектирование новых образцов энергоустановок, работающих на СУГ, может столкнуться с серьезными трудностями и, как следствие, потребовать большого числа разнообразных исследований и экспериментов. Поскольку это неизбежно приведет к увеличению стоимости и продолжительности проектных работ, целесообразно дополнить разработку новых энергоустановок численным моделированием горения СУГ в рабочих цилиндрах, камерах сгорания и других элементах горячей части проточного тракта энергоустановки. Применительно к задачам горения необходимым условием для численного моделирования течения реагирующих газов является наличие кинетического механизма, описывающего воспламенение и горение топлива.

К настоящему времени создано несколько детальных кинетических механизмов воспламенения и горения смесей углеводородов ряда $C_1 \div C_7$. Один из этих механизмов — Gtamco 3.0 [19], как показано в работе [15], с хорошей точностью описывает воспламенение СУГ разного состава как при высоких, так и при низких температурах. Однако этот механизм чрезвычайно громоздок: он включает в себя несколько тысяч реакций для 581 компонента. Еще более громоздким является детальный кинетический механизм NUIGMech 1.0 [20]. Он содержит более 10 000 реакций для более чем 2 800 компонентов. Как правило, геометрия проточной части энергетических установок весьма сложна, поэтому при моделировании течения реагирующих газов требуются расчет-

ные сетки, состоящие из миллионов или даже десятков и сотен миллионов ячеек. В этих условиях применение кинетических механизмов, подобных Ggaso 3.0 или NUIGMech 1.0, очевидно, невозможно. Наиболее трудоемкой при решении дифференциальных уравнений, описывающих течение реагирующих газовых смесей, является операция обращения блочно-ленточных матриц. Размер N отдельного блока в такой матрице равен числу компонентов в смеси. В общем случае блоки не обладают какой-либо упорядоченной структурой, поэтому для обращения одного блока требуется примерно $N^2 \div N^3$ математических операций. Отсюда следует, что уменьшение числа компонентов в реакционном механизме в несколько раз приводит к значительному уменьшению вычислительных затрат. В связи с этим разработка более компактных по сравнению с Ggaso 3.0 и NUIGMech 1.0 реакционных механизмов для нужд численного моделирования является весьма важной и актуальной проблемой. Учитывая многообразие условий в энергоустановках на СУГ, такой механизм должен описывать не только высокотемпературное, но и низкотемпературное воспламенение СУГ. Кроме того, он должен с высокой точностью описывать область обратной температурной зависимости, в которой с падением температуры период задержки воспламенения растет. Такой механизм целесообразно разработать вначале для бинарной смеси пропана и n -бутана — основных компонентов СУГ, а в дальнейшем обобщить этот базовый механизм для СУГ более сложного состава.

Надо отметить, что к настоящему времени выполнен большой объем исследований процессов воспламенения и окисления как пропана (см., например, [21–28]), так и бутана (см., например, [29–35]), на основе результатов которых разработан целый ряд кинетических механизмов горения углеводородов ряда $C_1 \div C_4$. Так, в [36] предложен механизм для описания высокотемпературного воспламенения пропана и бутана в богатых и бедных смесях. В [32] разработана модель воспламенения n -бутана в проточном реакторе, с применением которой были вычислены время задержки воспламенения и скорость распространения ламинарного пламени в бутановоздушных смесях, а также выполнен анализ условий инициирования детонации в двигателе внутреннего сгорания на n -бутане [33], в дополнение к другим исследо-

ваниям процессов в двигателе [37, 38]. Недостатком модели [32], как и модели [39], является отсутствие валидации по данным по воспламенению и горению пропана, в связи с чем возможность применения модели [32] для описания воспламенения и горения смесей пропан/бутан требует дополнительного анализа. Модель высокотемпературного воспламенения смесей пропана и бутана, а также продуктов их термического разложения предложена в работе [40]. Высокотемпературное воспламенение и горение как пропана, так и n -бутана описывается известным механизмом USC II Mech [41]. В работе [42] предложена единая кинетическая модель самовоспламенения алканов. С применением этой модели исследовалось воспламенение алканов в диапазоне температур $600 \div 1200$ К, давлений $1 \div 50$ бар при соотношении эквивалентности $0.5 \div 2$. Модель адаптирована для алканов $C_4 \div C_{10}$, в связи с чем она не тестировалась по данным по воспламенению пропана. В [43] предложена полуэмпирическая модель низкотемпературного воспламенения смесей пропана и n -бутана, основанная на данных по воспламенению этих смесей в интервале температур $720 \div 900$ К и давлений $1.6 \div 1.8$ МПа. Особенности воспламенения алканов в низкотемпературной области, включая реакции второго присоединения кислорода к алкильному радикалу, рассмотрены в работах [44, 45]. Заслуживающий серьезного внимания подход к построению реакционных механизмов для описания окисления алканов изложен в работах [21, 29]. Предложенный в [29] механизм описывает воспламенение углеводородов ряда $C_1 \div C_4$ в широком диапазоне условий, включая низкотемпературную область.

Цель настоящей работы — создание кинетического механизма низкотемпературного и высокотемпературного воспламенения и окисления пропан-бутановых смесей, применимого как в задачах численного моделирования горения пропан-бутановых смесей в энергоустановках, так и в других задачах расчетно-теоретического исследования воспламенения и горения этих смесей.

КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Принимая во внимание большое количество пропана в СУГ и тот факт, что в гомологическом ряду углеводородов он находится на границе между легкими и тяжелыми углеводородами и для него характерны закономер-

ности горения, свойственные как легким, так и тяжелым углеводородам, механизм окисления смеси пропана и *n*-бутана должен строиться на основе механизма воспламенения пропана. В качестве такового в настоящей работе выбран механизм окисления пропана, предложенный ранее в [28]. Этот механизм охватывает как высокотемпературную, так и низкотемпературную область воспламенения. В [28] представлены результаты валидации механизма окисления пропана по экспериментальным данным по самовоспламенению пропана в кислородсодержащих смесях при различных температурах, давлениях и стехиометрических соотношениях [22, 46–50], по скоростям ламинарного пламени [51–53], по изменению концентраций отдельных компонентов при окислении пропана и его пиролизе [54–56]. Таким образом, предложенный в [28] механизм окисления пропана с высокой точностью описывает экспериментальные данные в широком диапазоне температур ($T_0 = 680 \div 1900$ K), давлений ($p_0 = 0.17 \div 30$ атм) и стехиометрических соотношений ($\phi = 0.13 \div 2$).

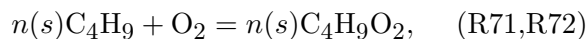
Реакционный механизм окисления смеси пропана и *n*-бутана, представленный в настоящей работе, получен путем добавления к механизму окисления пропана из работы [28] субмеханизма высокотемпературного и низкотемпературного окисления углеводородов ряда C_4 . Предварительно механизм [28] был подвергнут редукции, в результате которой из него были исключены реакционные каналы, не оказывающие заметного влияния на развитие предпламенного процесса. Тестирование редуцированного механизма на соответствие экспериментам, описанным в работе [28], показало, что точность расчетов с применением редуцированного механизма не ниже, чем при использовании исходного механизма [28]. В таблице дан список реакций субмеханизма окисления углеводородов ряда C_4 и приведены коэффициенты A_q , n_q и E_q для вычисления констант скоростей прямых k_q^+ и обратных k_q^- реакций по формуле $k_q^{+(-)} = A_q T^{n_q} \exp(-E_q/T)$. Константы скоростей в обратном направлении реакций, для которых в таблице не приведены коэффициенты A_q , n_q и E_q , вычисляются через константы равновесия. Построенный таким путем механизм окисления смеси *n*-бутан/пропан состоит из 348 реакций для 72 компонентов.

Рассмотрим основные каналы окисления

n-бутана в низкотемпературной ($T < 900$ K) и высокотемпературной ($T > 900$ K) областях в соответствии с предлагаемой моделью. На рис. 1 представлена схематизация процессов в низкотемпературной области, принятая в настоящей модели. Толстыми стрелками обозначены процессы, скорость которых при $T < 900$ K максимальна. В низкотемпературной области основной канал инициирования окисления *n*-бутана — взаимодействие с молекулой кислорода с абстрагированием атома водорода и образованием радикала HO_2 [45]:



В реакционном механизме учитываются два канала реакции C_4H_{10} с O_2 : с образованием нормальной (nC_4H_9) и изомерной (sC_4H_9) форм радикала. Ключевой реакцией дальнейшего развития предпламенного процесса при низких температурах является взаимодействие молекулы кислорода с радикалами $n(s)C_4H_9$, которое сопровождается формированием либо алкилпероксид-радикала, либо молекулы бутилена и радикала HO_2 :



При $T < 900$ K скорость реакций (R71,R72) выше, чем (R37,R38). Это безбарьерные реакции взаимодействия алкильных радикалов с молекулой кислорода, приводящие к образованию алкилпероксидных радикалов $n(s)C_4H_9O_2$. Канал (R37,R38) связан с образованием практически малоактивного радикала HO_2 , который расходуется с образованием молекулы H_2O_2 , стабильной при $T < 900$ K. Поэтому при этих температурах канал (R37,R38) является источником обрыва цепи [30]. При $T > 900$ K скорость разложения перекиси водорода увеличивается до тех пор, пока не будет обеспечено значительное разветвление цепи за счет двух радикалов OH , возникающих при распаде молекулы H_2O_2 .

Образовавшийся в реакции (R71) радикал $nC_4H_9O_2$ претерпевает изомеризацию путем внутримолекулярного переноса атома водорода с образованием радикала $nC_4H_8OOH(QOOH)$ [44, 45]:



Реакции субмеханизма окисления бутана и коэффициенты A_q , n_q и E_q
для вычисления констант скоростей прямых (k_q^+) и обратных (k_q^-) реакций (см, моль, с, К)

№ п/п	Реакция	k_q^+			k_q^-			Источ- ник
		A_q	n_q	E_q	A_q	n_q	E_q	
Реакции с C_4H_{10}								
1	$C_4H_{10} + O_2 = nC_4H_9 + HO_2$	6.00(+13)	0	26 568	—	—	—	[19]
2	$C_4H_{10} + O_2 = sC_4H_9 + HO_2$	4.00(+13)	0	25 200	—	—	—	[19]
3	$C_4H_{10} + OH = nC_4H_9 + H_2O$	1.05(+10)	0.9	801	1.200(+07)	1.5	9 500	[30]
4	$C_4H_{10} + OH = sC_4H_9 + H_2O$	9.34(+07)	1.6	−18	7.235(+03)	2.5	9 949	[30]
5	$C_4H_{10} + H = nC_4H_9 + H_2$	0.60(+14)	0	4 010	—	—	—	[29]
6	$C_4H_{10} + H = sC_4H_9 + H_2$	4.40(+11)	0	0	3.65(−09)	6.4	5 067	[61]
7	$C_4H_{10} + O = nC_4H_9 + OH$	0.33(+15)	0	4 808	—	—	—	[29]
8	$C_4H_{10} + O = sC_4H_9 + OH$	5.20(+13)	0	2 237	5.24(−10)	6.4	2 177	[61]
9	$C_4H_{10} + HO_2 = nC_4H_9 + H_2O_2$	0.39(+12)	0	8 636	—	—	—	[29]
10	$C_4H_{10} + HO_2 = sC_4H_9 + H_2O_2$	1.12(+13)	0	8 904	1.18(−07)	5.7	1 707	[61]
11	$C_4H_{10} + CH_3 = nC_4H_9 + CH_4$	1.29(+12)	0	5 851	1.00(+13)	0	9 374	[61]
12	$C_4H_{10} + CH_3 = sC_4H_9 + CH_4$	7.94(+11)	0	4 789	6.31(+12)	0	8 312	[61]
13	$C_4H_{10} + CH_3O = nC_4H_9 + CH_3OH$	3.16(+10)	0	1 455	1.24(−11)	6.0	682	[61]
14	$C_4H_{10} + CH_3O = sC_4H_9 + CH_3OH$	3.16(+10)	0	1 455	7.33(−12)	6.2	2 419	[61]
15	$C_4H_{10} + CH_3O_2 = nC_4H_9 + CH_3O_2H$	0.89(+13)	0	6 010	—	—	—	[29]
16	$C_4H_{10} + CH_3O_2 = sC_4H_9 + CH_3O_2H$	1.12(+13)	0	8 907	2.42(−19)	9.1	−263	[61]
17	$C_4H_{10} + C_2H_3 = nC_4H_9 + C_2H_4$	1.00(+12)	0	8 990	1.00(+12)	0	12 525	[61]
18	$C_4H_{10} + CH_3CO_3 = nC_4H_9 + CH_3CO_3H$	1.68(+13)	0	10 290	1.26(−11)	6.8	801	[61]
19	$C_4H_{10} + CH_3CO_3 = sC_4H_9 + CH_3CO_3H$	1.12(+13)	0	8 904	4.97(−12)	6.9	1 149	[61]
20	$C_4H_{10} + C_2H_5 = nC_4H_9 + C_2H_6$	1.00(+11)	0	6 717	1.00(+11)	0	6 515	[61]
21	$C_4H_{10} + C_2H_5 = sC_4H_9 + C_2H_6$	1.00(+11)	0	5 202	1.00(+11)	0	4 848	[61]
22	$C_4H_{10} + C_2H_5O_2 = nC_4H_9 + C_2H_5O_2H$	0.89(+13)	0	6010	—	—	—	[29]
23	$C_4H_{10} + C_2H_5O_2 = sC_4H_9 + C_2H_5O_2H$	1.12(+13)	0	8 904	4.44(−13)	6.9	−1 828	[61]
24	$C_4H_{10} + C_3H_5 = nC_4H_9 + C_3H_6$	1.00(+12)	0	10 202	1.00(+11)	0	4 848	[61]
25	$C_4H_{10} + C_3H_5 = sC_4H_9 + C_3H_6$	1.00(+12)	0	818	1.00(+11)	0	4 848	[61]
26	$C_4H_{10} + nC_3H_7O_2 = nC_4H_9 + nC_3H_7O_2H$	0.89(+13)	0	6 010	—	—	—	[29]
27	$C_4H_{10} + nC_3H_7O_2 = sC_4H_9 + nC_3H_7O_2H$	1.12(+13)	0	8 904	4.45(−13)	6.9	−1 828	[61]
28	$C_4H_{10} + iC_3H_7O_2 = nC_4H_9 + iC_3H_7O_2H$	1.68(+13)	0	10 290	1.40(−12)	6.7	−2 167	[61]
29	$C_4H_{10} + iC_3H_7O_2 = sC_4H_9 + iC_3H_7O_2H$	1.12(+13)	0	8 904	5.50(−13)	6.9	−939	[61]
30	$C_4H_{10} + nC_4H_9O_2 = nC_4H_9 + nC_4H_9O_2H$	0.89(+13)	0	6 010	—	—	—	[29]
31	$C_4H_{10} + nC_4H_9O_2 = sC_4H_9 + nC_4H_9O_2H$	1.12(+13)	0	8 904	4.45(−13)	6.9	1 828	[61]
32	$C_4H_{10} + sC_4H_9O_2 = nC_4H_9 + sC_4H_9O_2H$	1.68(+13)	0	10 290	1.33(−12)	6.7	−2 167	[61]

№ п/п	Реакция	k_q^+			k_q^-			Источ- ник
		A_q	n_q	E_q	A_q	n_q	E_q	
33	$C_4H_{10} + sC_4H_9O_2 = sC_4H_9 + sC_4H_9O_2H$	1.12(+13)	0	8 904	5.26(-13)	6.9	1 818	[61]
34	$C_4H_{10} + M = 2C_2H_5 + M$	2.00(+16)	0	41 014	1.00(+13)	0	0	[61]
35	$C_4H_{10} = CH_3 + nC_3H_7$	3.24(+18)	0	42 222	—	—	—	[29]
36	$C_4H_{10} = H + nC_4H_9$	2.33(+16)	0	37 576	—	—	—	[29]
Реакции с C_4H_9								
37	$nC_4H_9 + O_2 = C_4H_8 + HO_2$	0.30(+14)	0	7 020	—	—	—	[29]
38	$sC_4H_9 + O_2 = C_4H_8 + HO_2$	1.12(+10)	0	-758	1.95(+11)	0	9 242	[61]
39	$nC_4H_9 + O_2 = C_4H_8O + OH$	4.79(+12)	0	8 929	—	—	—	[29]
40	$nC_4H_9 + O_2 = nC_3H_7O + CH_2O$	0.40(+12)	0	5 000	—	—	—	[29]
41	$nC_4H_9 + O_2 = C_3H_6O + CH_3O$	0.40(+12)	0	5 000	—	—	—	[29]
42	$nC_4H_9 + O_2 = C_2H_5O + CH_3CHO$	0.40(+12)	0	5 000	—	—	—	[29]
43	$nC_4H_9 + OH = C_4H_8 + H_2O$	8.03(+12)	0	-337	—	—	—	[29]
44	$nC_4H_9 + OH = nC_3H_7 + CH_3O$	1.32(+13)	0	481	—	—	—	[29]
45	$nC_4H_9 + OH = nC_3H_7O + CH_3$	2.29(+13)	0	-1 939	—	—	—	[29]
46	$nC_4H_9 + OH = C_2H_5 + C_2H_5O$	1.79(+14)	0	-228	—	—	—	[29]
47	$nC_4H_9 + H = C_4H_8 + H_2$	8.03(+12)	0	-337	—	—	—	[29]
48	$nC_4H_9 + H = nC_3H_7 + CH_3$	0.48(+14)	0	547	—	—	—	[29]
49	$nC_4H_9 + H = C_2H_5 + C_2H_5$	2.87(+14)	0	322	—	—	—	[29]
50	$nC_4H_9 + H = CH_2 + C_3H_8$	8.45(+12)	0	3 020	—	—	—	[29]
51	$nC_4H_9 + H = C_2H_4 + C_2H_6$	1.27(+12)	0	-6 429	—	—	—	[29]
52	$nC_4H_9 + H = C_3H_6 + CH_4$	2.32(+12)	0	-7 111	—	—	—	[29]
53	$nC_4H_9 + O = C_4H_8 + OH$	2.68(+14)	0	-337	—	—	—	[29]
54	$nC_4H_9 + O = H + C_4H_8O$	8.42(+11)	0	494	—	—	—	[29]
55	$nC_4H_9 + O = CH_3 + C_3H_6O$	9.79(+13)	0	-949	—	—	—	[29]
56	$nC_4H_9 + O = C_2H_5 + CH_3CHO$	4.87(+14)	0	-1 111	—	—	—	[29]
57	$nC_4H_9 + O = nC_3H_7 + CH_2O$	0.20(+15)	0	-3	—	—	—	[29]
58	$nC_4H_9 + HO_2 = nC_4H_9O + OH$	2.29(+13)	0	622	—	—	—	[29]
59	$sC_4H_9 + HO_2 = sC_4H_9O + OH$	1.00(+13)	0	0	4.57(+09)	3.2	10 061	[61]
60	$nC_4H_9 + CH_3 = C_4H_8 + CH_4$	4.70(+11)	0	-443	—	—	—	[29]
61	$nC_4H_9 + C_2H_5 = C_4H_8 + C_2H_6$	1.31(+11)	0	128	—	—	—	[29]
62	$nC_4H_9 + C_2H_5 = C_4H_{10} + C_2H_4$	9.63(+11)	0	355	—	—	—	[29]
63	$nC_4H_9 + nC_3H_7 = C_4H_{10} + C_3H_6$	2.93(+12)	0	20	—	—	—	[29]
64	$nC_4H_9 + nC_3H_7 = C_4H_8 + C_3H_8$	1.84(+11)	0	151	—	—	—	[29]
65	$nC_4H_9 + nC_4H_9 = C_4H_{10} + C_4H_8$	3.92(+12)	0	-317	—	—	—	[29]
66	$nC_4H_9 + sC_4H_9 = C_4H_{10} + C_4H_8$	7.23(+16)	-1.7	0	—	—	—	[61]
67	$sC_4H_9 = CH_3 + C_3H_6$	2.30(+14)	0	16 526	7.84(+25)	-3.9	5 718	[61]

№ п/п	Реакция	k_q^+			k_q^-			Источ- ник
		A_q	n_q	E_q	A_q	n_q	E_q	
68	$nC_4H_9 = C_2H_4 + C_2H_5$	3.70(+13)	0	14 470	8.92(+22)	-3.4	6 538	[61]
69	$sC_4H_9 = C_4H_8 + H$	8.30(+13)	0	19 202	—	—	—	[61]
70	$C_4H_8 + H = nC_4H_9$	1.41(+12)	0	652	—	—	—	[29]
71	$nC_4H_9 + O_2 = nC_4H_9O_2$	6.87(+16)	-1.6	199	—	—	—	[19]
72	$sC_4H_9 + O_2 = sC_4H_9O_2$	3.49(+14)	-8.2	273	—	—	—	[19]
Реакции с $C_4H_9O_x$, $x = 1, 2$								
73	$nC_4H_9O_2 + H = nC_4H_9O + OH$	1.05(+12)	0	-830	—	—	—	[29]
74	$nC_4H_9O_2 + HO_2 = O_2 + nC_4H_9O_2H$	4.64(+10)	0	-1 300	2.05(+10)	-0.1	15 152	[61]
75	$sC_4H_9O_2 + HO_2 = O_2 + sC_4H_9O_2H$	4.64(+10)	0	-1 300	2.43(+10)	-0.1	15 152	[61]
76	$nC_4H_9O_2 + HO_2 = OH + O_2 + nC_4H_9O$	1.81(+12)	0	0	0	0	0	[61]
77	$sC_4H_9O_2 + HO_2 = OH + O_2 + sC_4H_9O$	1.81(+12)	0	0	0	0	0	[61]
78	$nC_4H_9O_2 + CH_3 = nC_4H_9O + CH_3O$	1.62(+10)	0	614	—	—	—	[29]
79	$sC_4H_9O_2 + CH_3 = sC_4H_9O + CH_3O$	3.61(+13)	0	0	9.80(+09)	1.1	12 636	[61]
80	$nC_4H_9O_2 + C_2H_5 = nC_4H_9O + C_2H_5O$	3.69(+10)	0	131	—	—	—	[29]
81	$nC_4H_9O_2 + nC_3H_7 = nC_4H_9O + nC_3H_7O$	2.81(+10)	0	780	—	—	—	[29]
82	$nC_4H_9O_2 + nC_4H_9 = nC_4H_9O + nC_4H_9O$	2.14(+10)	0	1 399	—	—	—	[29]
83	$nC_4H_9O_2 + CH_2O = nC_4H_{10}O_2 + HCO$	1.11(+10)	0	3 525	—	—	—	[29]
84	$nC_4H_9O_2 + CH_2O = nC_4H_9O_2H + HCO$	1.00(+12)	0	5 051	2.17(+06)	1.0	83	[61]
85	$sC_4H_9O_2 + CH_2O = sC_4H_9O_2H + HCO$	1.00(+12)	0	5 051	2.56(+06)	0.989	91	[61]
86	$nC_4H_9O_2 + CH_3CHO = nC_4H_{10}O_2 + CH_3CO$	1.09(+11)	0	3 641	—	—	—	[29]
87	$nC_4H_9O_2 + CH_3CHO = CH_3CO + nC_4H_9O_2H$	1.00(+12)	0	5 051	9.26(+05)	1.2	2 081	[61]
88	$sC_4H_9O_2 + CH_3CHO = CH_3CO + sC_4H_9O_2H$	1.00(+12)	0	5 051	1.10(+06)	1.2	2 096	[61]
89	$nC_4H_9O_2 + C_3H_6O = nC_4H_{10}O_2 + C_3H_5O$	1.09(+10)	0	3 818	—	—	—	[29]
90	$nC_4H_9O_2 + C_4H_8O = nC_4H_{10}O_2 + C_4H_7O$	1.09(+10)	0	4 010	—	—	—	[29]
91	$nC_4H_9O = CH_2O + nC_3H_7$	2.57(+17)	0	9 848	—	—	—	[29]
92	$nC_4H_9O = CH_3CHO + C_2H_5$	6.27(+17)	0	9 747	—	—	—	[29]
93	$nC_4H_9O = C_3H_6O + CH_3$	1.26(+17)	0	9 899	—	—	—	[29]
94	$nC_4H_9O_2H = nC_4H_9O + OH$	1.50(+16)	0	21 465	1.178(+08)	1.7	-2 193	[61]
95	$sC_4H_9O_2H = sC_4H_9O + OH$	9.45(+15)	0	21 010	1.589(+08)	1.8	-2 905	[61]
96	$sC_4H_9O = C_2H_5 + CH_3CHO$	5.49(+22)	-2.8	6 389	3.330(+10)	0	3 231	[61]
97	$nC_4H_9O_2 = C_4H_8OOH$	1.36(+07)	1.3	9 238	—	—	—	[19]
98	$C_4H_8OOH = OH + CH_2O + C_3H_6$	1.23(+09)	1.3	12 640	—	—	—	[19]
99	$C_4H_8OOH + O_2 = C_4H_8OOH-O_2$	1.74(+14)	-0.8	-273	—	—	—	[19]
100	$C_4H_8OOH-O_2 = NC4KET + OH$	1.09(+04)	2.4	10 103	—	—	—	[30]

№ п/п	Реакция	k_q^+			k_q^-			Источ- ник
		A_q	n_q	E_q	A_q	n_q	E_q	
Реакции с C_4H_8								
101	$C_4H_8 + O_2 = C_4H_7 + HO_2$	0.16(+14)	0	21 515	—	—	—	[29]
102	$C_4H_8 + OH = CH_2O + nC_3H_7$	1.50(+12)	0	0	—	—	—	[61]
103	$C_4H_8 + OH = CH_3CHO + C_2H_5$	1.00(+11)	0	0	1.00(+11)	0	10 000	[61]
104	$C_4H_8 + OH = C_2H_6 + CH_3 + CO$	1.00(+10)	0	0	—	—	—	[61]
105	$C_4H_8 + OH = C_4H_7 + H_2O$	0.24(+14)	0	3 919	—	—	—	[29]
106	$C_4H_8 + O = CH_2O + C_3H_6$	5.00(+12)	0	0	—	—	—	[61]
107	$C_4H_8 + O = C_2H_5 + CH_3 + CO$	1.60(+13)	0	40	—	—	—	[61]
108	$C_4H_8 + O = nC_3H_7 + HCO$	0.37(+13)	0	565	—	—	—	[29]
109	$C_4H_8 + O = CH_3CHO + C_2H_4$	1.00(+12)	0	0	1.0(+12)	0	42 525	[61]
110	$C_4H_8 + O = iC_3H_7 + HCO$	1.00(+13)	0	0	1.000(+11)	0	12 525	[61]
111	$C_4H_7 + H_2 = C_4H_8 + H$	0.32(+15)	0	7 348	—	—	—	[29]
112	$C_4H_8 + HO_2 = C_4H_7 + H_2O_2$	1.00(+11)	0	8 485	—	—	—	[61]
113	$C_4H_8 + CH_3 = C_4H_7 + CH_4$	0.29(+11)	0	3 359	—	—	—	[29]
114	$C_4H_8 + HCO = C_4H_7 + CH_2O$	0.16(+14)	0	6 980	—	—	—	[29]
115	$C_4H_8 + C_2H_5 = C_4H_7 + C_2H_6$	0.79(+10)	0	−1 051	—	—	—	[29]
116	$C_4H_8 + C_3H_5 = C_4H_7 + C_3H_6$	8.00(+10)	0	6 515	—	—	—	[61]
117	$C_4H_8 + C_2H_4 = C_4H_7 + C_2H_5$	8.51(+11)	0	28 384	5.010(+11)	0	0	[61]
118	$C_4H_8 + nC_3H_7 = C_4H_7 + C_3H_8$	0.11(+11)	—	−1 121	—	—	—	[29]
119	$C_4H_8 + H + H = CH_3 + nC_3H_7$	0.13(+13)	0	−4 672	—	—	—	[29]
120	$C_4H_8 + H + H = C_2H_5 + C_2H_5$	0.80(+13)	0	−4 889	—	—	—	[29]
121	$C_4H_8 = C_4H_7 + H$	1.00(+19)	−1.0	4 848	1.00(+14)	0	0	[61]
122	$C_4H_8 = C_4H_6 + H_2$	3.00(+15)	0	32 525	—	—	—	[61]
123	$C_4H_8 = C_3H_5 + CH_3$	0.27(+16)	0	42 879	—	—	—	[29]
124	$C_4H_8 = C_2H_3 + C_2H_5$	0.45(+17)	0	36 919	—	—	—	[29]
125	$C_4H_7 + C_4H_7 = C_4H_6 + C_4H_8$	3.16(+12)	0	0	—	—	—	[61]
126	$CH_3 + nC_3H_7 = C_4H_8 + H_2$	0.27(+13)	0	188	—	—	—	[29]
127	$C_2H_5 + C_2H_5 = C_4H_8 + H_2$	0.45(+12)	0	190	—	—	—	[29]
Реакции с $C_4H_8O_x$, $x = 1, 3$								
128	$C_4H_7O + HO_2 = C_4H_8O + O_2$	0.53(+11)	0	63	—	—	—	[29]
129	$C_4H_8O + OH = C_4H_7O + H_2O$	0.10(+14)	0	−63	—	—	—	[29]
130	$C_4H_8O + H = C_4H_7O + H_2$	0.14(+14)	0	1 591	—	—	—	[29]
131	$C_4H_8O + O = C_4H_7O + OH$	0.57(+13)	0	717	—	—	—	[29]
132	$C_4H_8O + HO_2 = C_4H_7O + H_2O_2$	0.60(+12)	0	4 939	—	—	—	[29]
133	$nC_3H_7 + HCO = C_4H_8O$	0.22(+14)	—	0	—	—	—	[29]
134	$NC4KET \rightarrow CH_3CHO + CH_3CO + OH$	1.05(+16)	0	21 010	—	—	—	[19]

№ п/п	Реакция	k_q^+			k_q^-			Источ- ник
		A_q	n_q	E_q	A_q	n_q	E_q	
Реакции с C_4H_7								
135	$C_4H_7 + O_2 = C_4H_6 + HO_2$	1.00(+11)	0	0	1.150(+10)	0	-454	[61]
136	$C_4H_7 + O_2 = C_2H_5O_2 + C_2H_2$	0.61(+14)	0	5 470	—	—	—	[29]
137	$C_4H_7 + OH = nC_3H_7 + HCO$	0.17(+14)	0	-339	—	—	—	[29]
138	$C_4H_7 + H = C_2H_6 + C_2H_2$	0.28(+14)	0	7	—	—	—	[29]
139	$C_4H_7 + H = C_4H_6 + H_2$	3.16(+13)	0	0	1.150(+13)	0	28 586	[61]
140	$C_4H_7 + O = nC_3H_7 + CO$	0.17(+14)	0	-339	—	—	—	[29]
141	$C_4H_7 + O = C_2H_5O + C_2H_2$	0.23(+15)	0	-1 051	—	—	—	[29]
142	$C_4H_7 + CH_3 = C_4H_6 + CH_4$	1.00(+13)	0	0	—	—	—	[61]
143	$C_4H_7 + C_3H_5 = C_4H_6 + C_3H_6$	1.40(+12)	0	0	—	—	—	[61]
144	$C_4H_7 + C_2H_3 = C_4H_6 + C_2H_4$	3.98(+12)	0	0	1.150(+13)	0	29 091	[61]
145	$C_4H_7 + C_2H_5 = C_4H_6 + C_2H_6$	3.98(+12)	0	0	3.240(+12)	0	25 101	[61]
146	$C_4H_7 = C_4H_6 + H$	1.20(+14)	0	24 798	3.980(+13)	0	657	[61]
147	$C_4H_7 = C_2H_4 + C_2H_3$	1.00(+11)	0	18 586	9.100(+04)	1.0	-1 732	[61]
148	$C_2H_5 + C_2H_2 = C_4H_7$	0.33(+12)	0	1 763	—	—	—	[29]
Реакции с C_4H_7O								
149	$nC_3H_7 + CO = C_4H_7O$	0.18(+12)	0	2 288	—	—	—	[29]
150	$C_4H_7O + H = nC_3H_7 + HCO$	0.50(+13)	0	2 530	—	—	—	[29]
151	$C_4H_7O + O = nC_3H_7O + CO$	0.38(+13)	0	780	—	—	—	[29]
Реакции с C_4H_x , $x = 1 \div 6$								
152	$C_4H_6 + OH = C_3H_5 + CH_2O$	1.00(+12)	0	0	—	—	—	[61]
153	$C_4H_6 + OH = C_2H_3 + CH_3CHO$	1.00(+12)	0	0	—	—	—	[61]
154	$C_4H_6 + OH = C_2H_5 + CH_2CO$	1.00(+12)	0	0	3.720(+12)	0	15 101	[61]
155	$C_4H_6 + O = C_3H_4 + CH_2O$	1.00(+12)	0	0	—	—	—	[61]
156	$C_4H_6 + O = C_2H_4 + CH_2CO$	1.00(+12)	0	0	6.310(+11)	0	47 525	[61]
157	$C_4H_6 + H = C_3H_4 + CH_3$	5.00(+12)	0	1 040	—	—	—	[61]
158	$C_4H_6 + H = C_4H_5 + H_2$	3.00(+07)	2	3 000	—	—	—	[61]
159	$C_4H_6 + H = C_2H_3 + C_2H_4$	1.00(+13)	0	2 375	4.980(+11)	0	3 685	[61]
160	$C_4H_6 + C_3H_3 = C_4H_5 + C_3H_4$	1.00(+13)	0	11 263	—	—	—	[61]
161	$C_4H_6 = 2C_2H_3$	4.00(+19)	-1.0	49 588	—	—	—	[61]
162	$C_2H_3 + C_2H_3 = C_4H_5 + H$	2.40(+20)	-2.0	7 758	—	—	—	[61]
163	$C_4H_5 = C_2H_3 + C_2H_2$	1.00(+14)	0	22 093	—	—	—	[61]
164	$C_2H + C_2H_4 = C_4H_4 + H$	1.20(+13)	0	0	—	—	—	[61]
165	$C_2H + C_2H_3 + M = C_4H_4 + M$	1.80(+13)	0	0	—	—	—	[61]
166	$2C_2H_2 = C_4H_3 + H$	3.47(+15)	0	39 213	6.310(+15)	0	15 396	[61]
167	$C_4H_3 + M = C_4H_2 + H + M$	1.02(+16)	0	29 949	3.630(+15)	0	-1 240	[61]

№ п/п	Реакция	k_q^+			k_q^-			Источ- ник
		A_q	n_q	E_q	A_q	n_q	E_q	
168	$C_3H_3 + CH = C_4H_3 + H$	7.00(+13)	0	0	—	—	—	[61]
169	$C_3H_2 + CH_2 = C_4H_3 + H$	5.00(+13)	0	0	—	—	—	[61]
170	$C_2H_2 + C_2H = C_4H_3$	4.17(+36)	-7.3	4389	—	—	—	[61]
171	$C_4H_2 + M = C_4H + H + M$	6.61(+17)	0	58 699	2.190(+17)	0	6 560	[61]
172	$C_2H + C_2H_2 = C_4H_2 + H$	4.00(+13)	0	0	4.860(+14)	0	-124	[61]
173	$2C_2H + M = C_4H_2 + M$	1.80(+13)	0	0	—	—	—	[61]
174	$C_3H_2 + C_3H_2 = C_4H_2 + C_2H_2$	2.00(+13)	0	42 525	—	—	—	[61]
175	$2C_2H = C_4H + H$	1.00(+14)	0	0	3.020(+16)	0	24 058	[61]

Примечание. Запись $A(\pm n)$ соответствует $A \cdot 10^{\pm n}$.

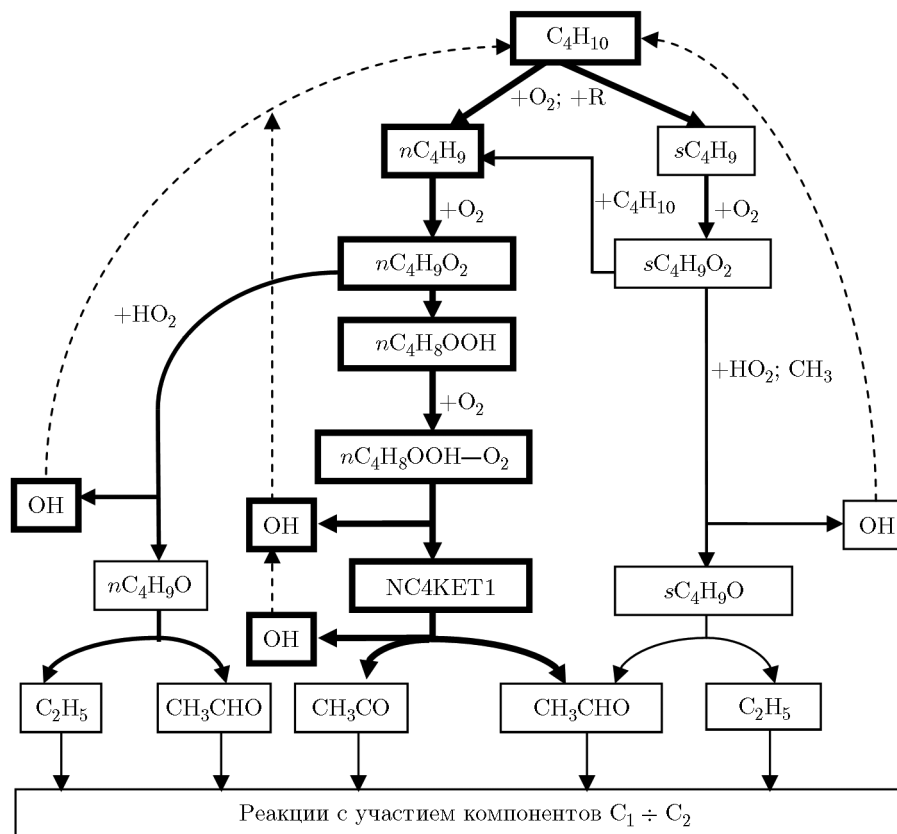
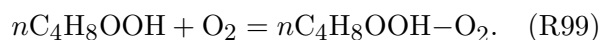


Рис. 1. Доминирующие каналы окисления *n*-бутана в низкотемпературной области ($T < 900$ K) в период индукции смеси *n*-бутан/воздух при $\phi = 1$

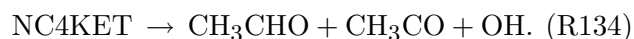
Поскольку QOOH является замещенным алкильным радикалом с неспаренным электроном, формально расположенным у атома углерода, он подвергается атаке со стороны второй молекулы O_2 . Реакция взаимодействия QOOH с молекулой кислорода рассматривается как «второе присоединение кислорода»:



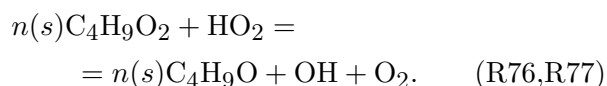
Она является источником цепного механизма в низкотемпературной области: гидропероксидный радикал QOOH подвергается диссоциации с образованием радикала OH, обеспечивая разветвление цепи:



Образовавшийся кетогидропероксид NC4KET ($C_4H_8O_3$) распадается с образованием активного радикала OH, что также способствует развитию цепного процесса:



Итак, в соответствии с предлагаемой моделью реакции (R100) и (R134) являются источниками образования радикалов OH в низкотемпературной области. Образование активного радикала OH происходит также в результате взаимодействия $C_4H_9O_2$ с HO_2 :



В ходе данной реакции также образуется радикал OH. Радикал $n(s)C_4H_9O$ распадается преимущественно с образованием метилформальдегида CH_3CHO и радикала C_2H_5 :



дальнейшее окисление которых происходит в соответствии с механизмом окисления продуктов $C_1 \div C_2$, описанным ранее в работах [28, 57–61]. Канал распада радикала $nC_4H_9O_2$, сопровождающийся его изомеризацией с образованием nC_4H_8OOH , в случае радикала $nC_4H_9O_2$ более выражен. Что касается радикала $sC_4H_9O_2$, то предлагаемой моделью предусмотрены процессы его взаимодействия с радикалами HO_2 и CH_3 и образование радикала sC_4H_9O с последующим распадом на C_2H_5 и CH_3CHO .

При $T \geq 1000$ К ключевыми каналами расхода C_4H_{10} являются две реакции распада молекулы бутана на алкильные радикалы — на два радикала C_2H_5 [29, 61]:



а также на радикалы C_3H_7 и CH_3 [29, 61, 62]:

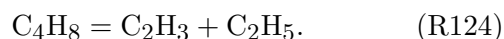


Возникшие в ходе реакций (R34) и (R35) этиловый и пропиловый радикалы распадаются с образованием атома H и соответственно молекул этилена и пропилена в ходе реакций компонентов $C_1 \div C_2$, описанных в работах [28, 57–61]. Реакции, сопровождающиеся образованием радикалов nC_4H_9 и sC_4H_9 в данном температурном интервале протекают медленнее, чем процессы (R35) и (R36). Основным каналом расхода радикала nC_4H_9 является реакция отрыва

атома водорода с образованием молекулы бутена:



Молекула бутена далее распадается на радикалы C_2H_5 и C_2H_3 в ходе реакции



Радикал sC_4H_9 расходуется преимущественно в реакции



Образовавшиеся в ходе процессов (R124), (R67) компоненты $C_1 \div C_3$ также окисляются в соответствии с механизмом, изложенным в работах [28, 57–61]. Доминирующие каналы окисления *n*-бутана в высокотемпературной области ($T > 1000$ К) при давлении $p_0 = 10$ атм представлены на рис. 2. Жирными стрелками на схеме обозначены процессы, протекающие с самыми высокими скоростями в данном температурном интервале. В области температур $T < 900$ К по мере развития цепного механизма и повышения температуры в системе реакция (R67) становится основным каналом расхода радикала sC_4H_9 .

ТЕСТИРОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКОГО МЕХАНИЗМА

Выше отмечалось, что механизм [28] прошел тестирование по экспериментальным данным по самовоспламенению пропана в широком диапазоне условий и показал хорошее соответствие экспериментальным данным как при высоких, так и при низких температурах. На рис. 3 приведены результаты расчетов периода индукции τ_{in} смеси $C_3H_8/O_2/Ar$, выполненных с использованием настоящего механизма, в сравнении с результатами экспериментов [46–48, 50], по которым ранее тестировалась модель [28].

Расчеты времени индукции, как и скорости распространения пламени, выполнялись с помощью программного обеспечения Chemkin. Результаты расчетов с разумной точностью воспроизводят экспериментальные данные. Также было проведено тестирование модели по результатам экспериментального определения скорости ламинарного пламени S_L в пропановоздушных смесях [51–53]. На рис. 4 показана зависимость скорости ламинарного

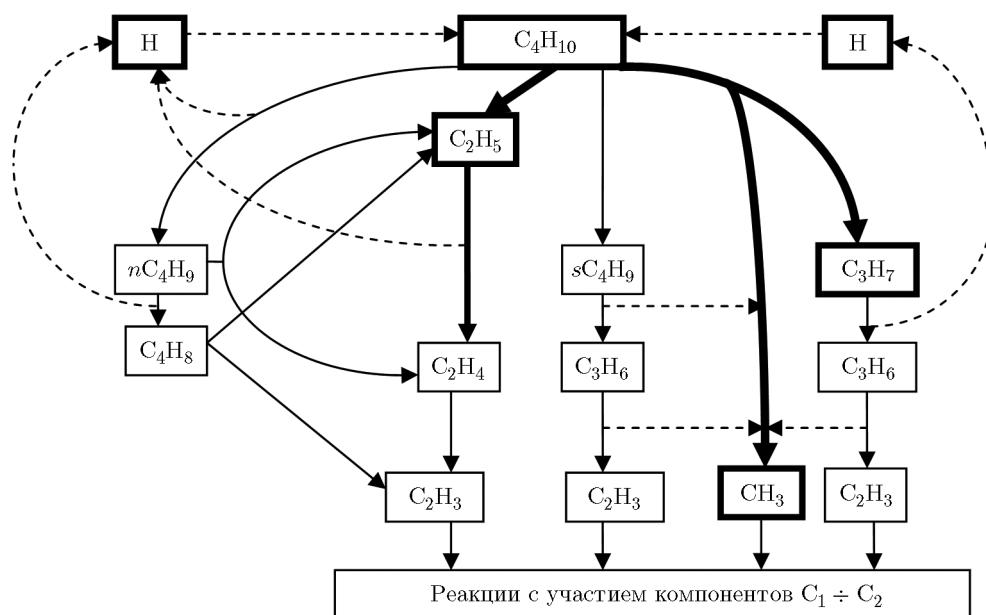


Рис. 2. Доминирующие каналы окисления *n*-бутана в высокотемпературной области ($T > 1000$ K) в период индукции смеси *n*-бутан/воздух при $\phi = 1$

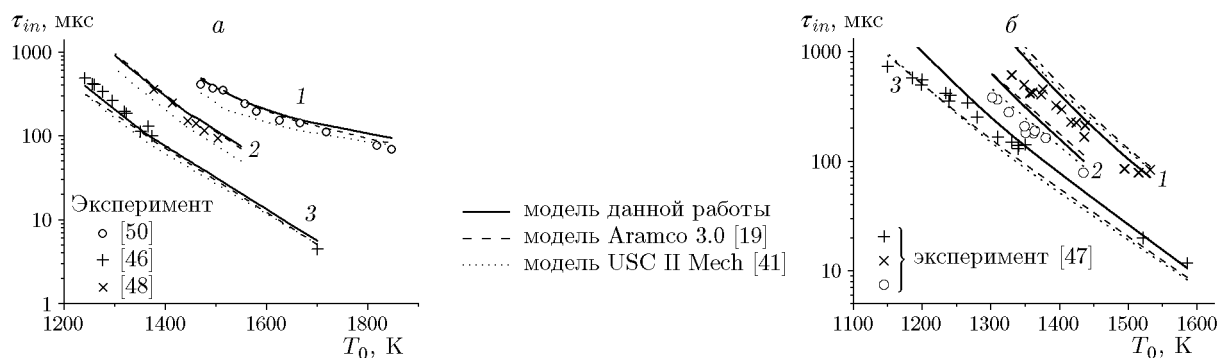


Рис. 3. Зависимость периода индукции стехиометрической смеси $C_3H_8/O_2/Ar$ различного состава от начальной температуры при низких (а) и высоких (б) начальных давлениях:

а: 1 — $C_3H_8/O_2/Ar = 1 : 5 : 54$, $p_0 = 0.17 \div 0.45$ атм; 2 — $1 : 5 : 19$, $p_0 = 1.14 \div 1.26$ атм; 3 — $1 : 5 : 25$, $p_0 = 7.82 \div 15.39$ атм; б: 1 — $C_3H_8/O_2/Ar = 0.48 : 2.4 : 97.12$, $p_0 = 7.23 \div 9.09$ атм; 2 — $1.6 : 8.0 : 90.4$, $p_0 = 8.36 \div 9.9$ атм; 3 — $3.85 : 19.23 : 76.92$, $p_0 = 7.65 \div 14.01$ атм

пламени S_L от коэффициента избытка топлива ϕ , полученная расчетным путем, в сравнении с данными экспериментов, из которой следует, что модель хорошо согласуется с экспериментами. На рис. 3 приведены также результаты расчета времени индукции с помощью кинетических моделей [19] и [41], а на рис. 4 — результаты расчета скорости ламинарного пламени с применением моделей [25] и [41].

Чтобы убедиться, что разработанный механизм корректно описывает высокотемпературное воспламенение *n*-бутана в стехиометрических смесях ($\phi = 1$), были проведены рас-

четы для условий экспериментов по воспламенению *n*-бутана за отраженными ударными волнами. На рис. 5 представлены результаты расчетов периода индукции стехиометрических смесей $C_4H_{10}/\text{воздух}$, $C_4H_{10}/O_2/Ar$ в сравнении с данными экспериментов [30, 46, 63]. Видно, что разработанный механизм позволяет получить неплохое соответствие экспериментальным данным.

В практических целях используются не только стехиометрические, но и обедненные и богатые смеси. На рис. 6 приведены результаты расчетов и экспериментов по высоко-

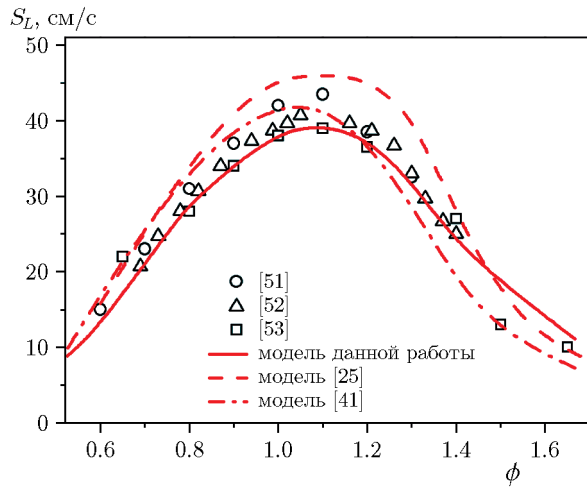


Рис. 4. Зависимость скорости ламинарного пламени от коэффициента избытка топлива в смесях пропан/воздух при начальных условиях $T_0 = 300$ К, $p_0 = 1$ атм

температурному воспламенению бедных смесей бутан/воздух при различных давлениях, а на рис. 7 — по высокотемпературному воспламенению богатых смесей бутан/воздух при различных давлениях. Механизм с разумной

точностью описывает эксперименты по высокотемпературному воспламенению смесей различной стехиометрии как при низких, так и при высоких давлениях.

На рис. 5–7 приведены также результаты расчетов с использованием механизмов Ggamo 3.0 [19] и USC II Mech [41]. Механизм Ggamo 3.0 относится к числу детальных. Он хорошо описывает процессы в реакционных смесях в широком диапазоне температур, давлений и составов, поэтому его можно рассматривать как эталонный. Что касается известного механизма USC II Mech, то он включает в себя 784 реакции для 111 компонентов, что позволяет отнести его скорее к разряду укрупненных механизмов. Следует специально подчеркнуть, что механизм USC II Mech, в отличие от разработанного нами механизма, не содержит низкотемпературной части и, кроме того, не описывает процесс воспламенения в области обратной температурной зависимости.

Для проверки разработанного механизма в области обратной температурной зависимости, а также в низкотемпературной области воспламенения были использованы результаты экспериментов по воспламенению смесей *n*-бутан/воздух в машине быстрого сжатия [30, 64, 65].

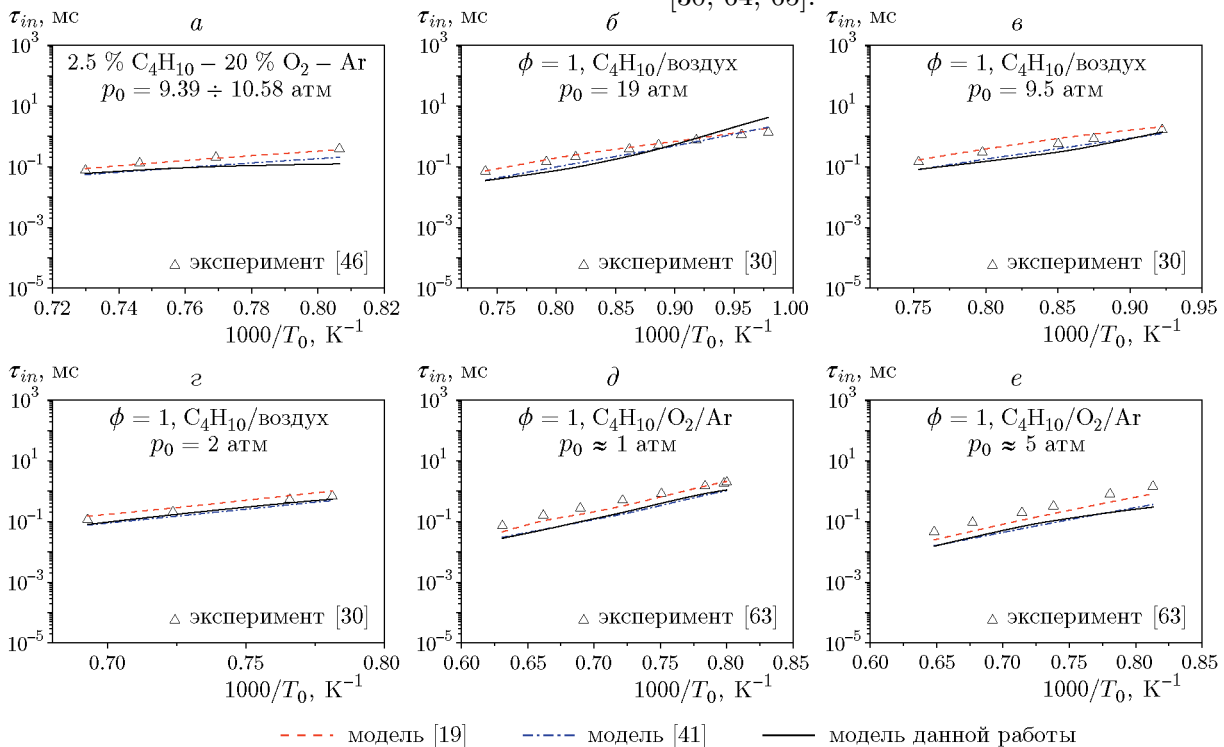


Рис. 5. Зависимость периода индукции стехиометрических смесей $C_4H_{10}/O_2/Ar$, $C_4H_{10}/\text{воздух}$ от обратной температуры

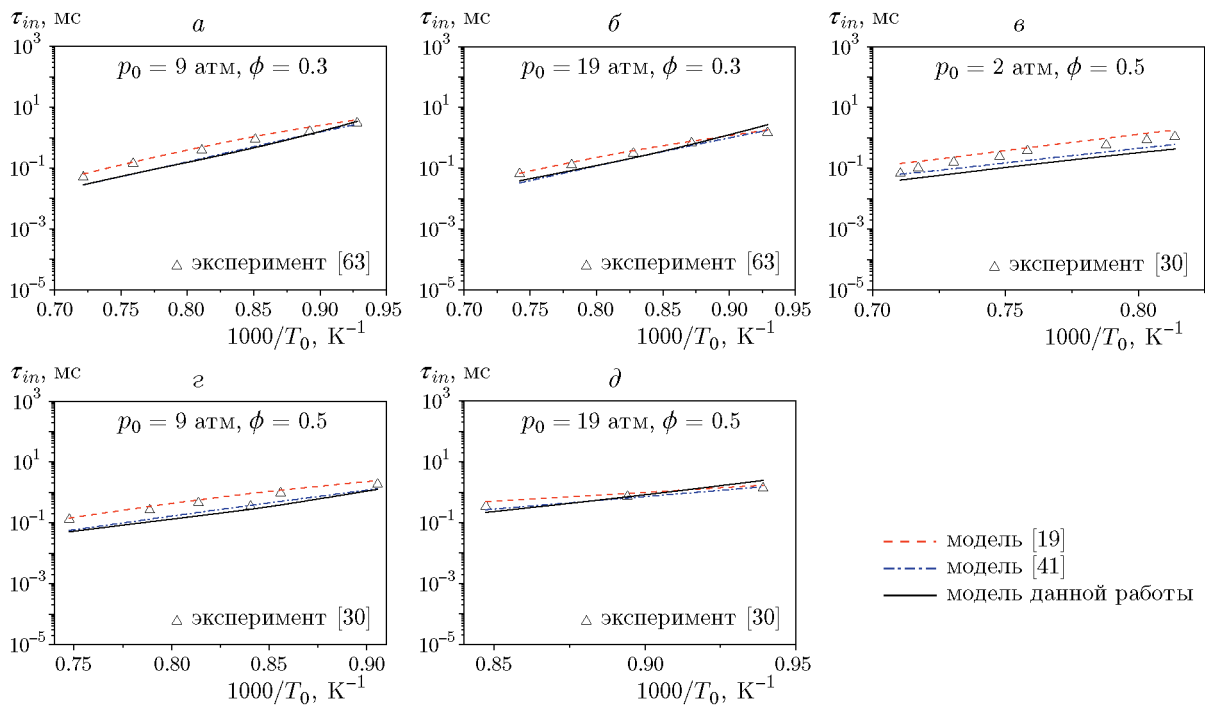


Рис. 6. Зависимость периода индукции бедных смесей C_4H_{10} /воздух ($\phi = 0.3, 0.5$) от обратной температуры

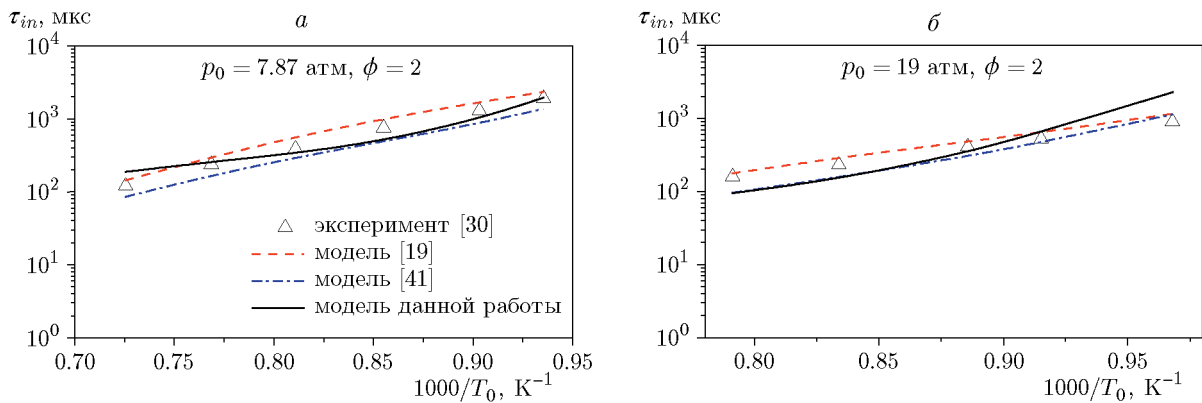


Рис. 7. Зависимость периода индукции богатых смесей C_4H_{10} /воздух ($\phi = 2$) от обратной температуры

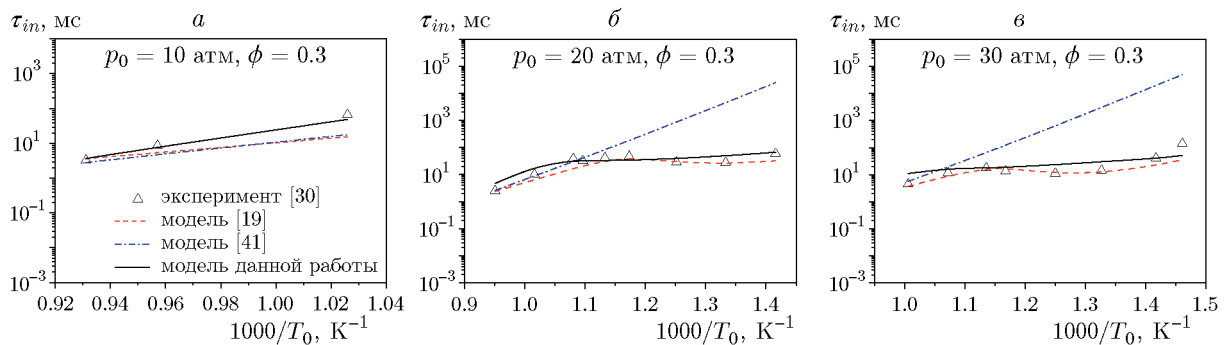


Рис. 8. Зависимость периода индукции бедной смеси C_4H_{10} /воздух ($\phi = 0.3$) от обратной температуры

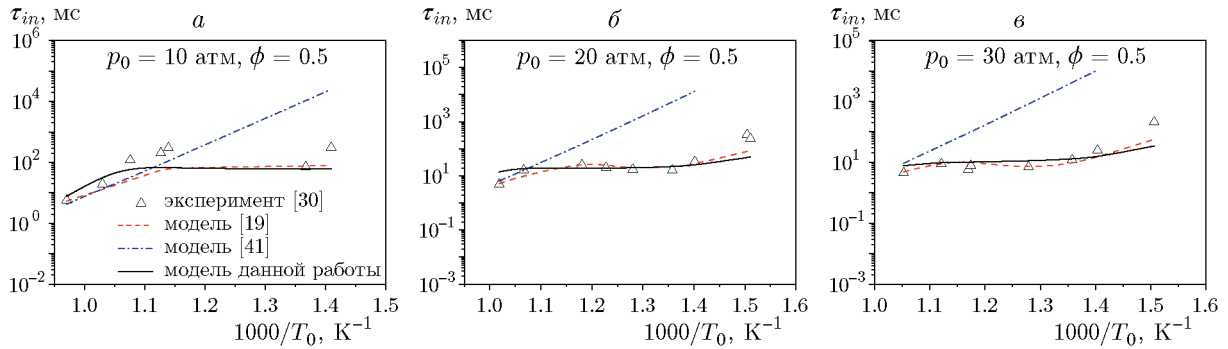


Рис. 9. Зависимость периода индукции бедной смеси $C_4H_{10}/\text{воздух}$ ($\phi = 0.5$) от обратной температуры

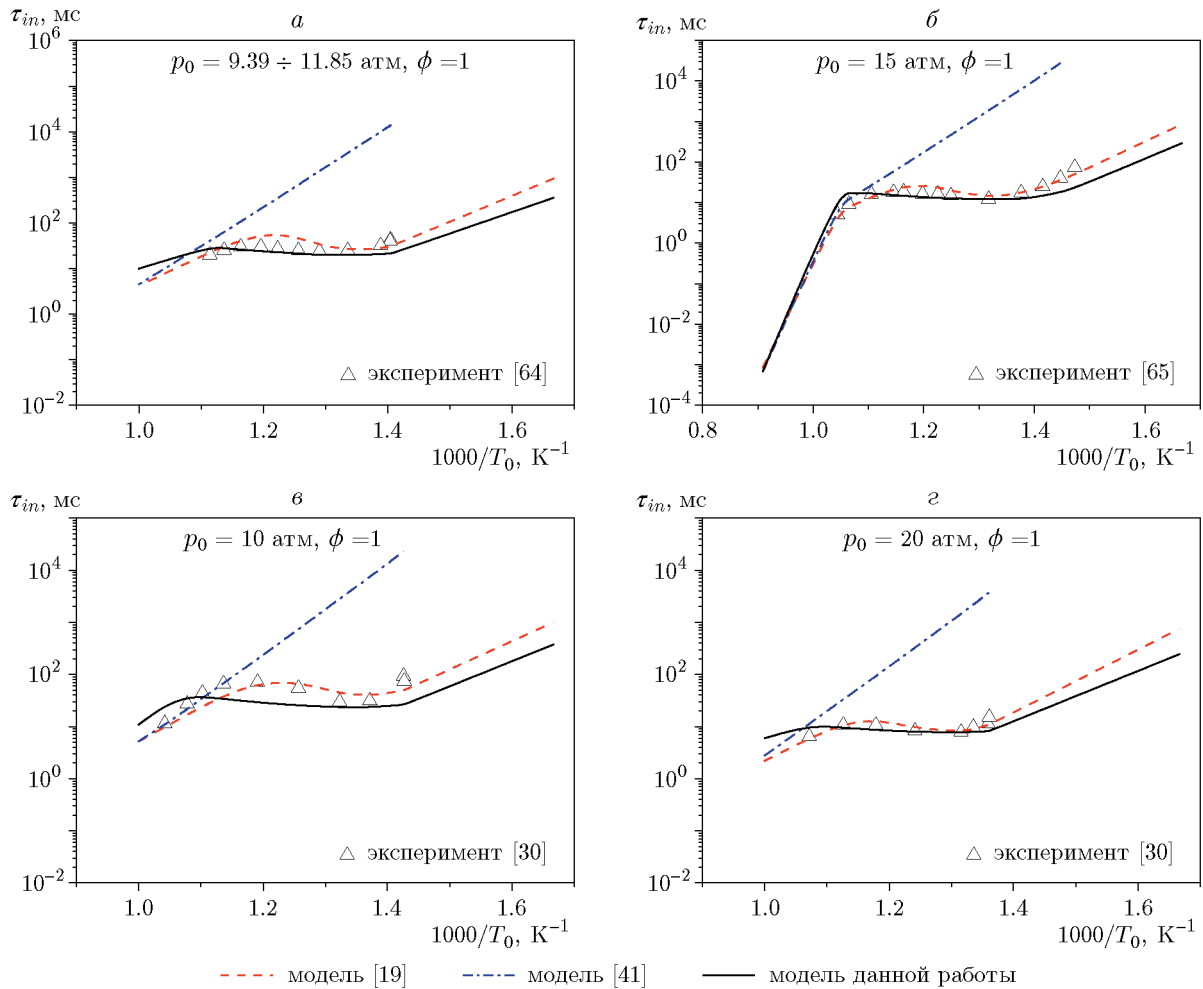


Рис. 10. Зависимость периода индукции стехиометрических смесей $C_4H_{10}/\text{воздух}$ ($\phi = 1$) от обратной температуры

На рис. 8 приведены результаты расчета периода индукции с применением разработанной модели в сравнении с данными экспериментов [30] по воспламенению бедной ($\phi = 0.3$) смеси при разных давлениях. На рис. 9 пред-

ставлены аналогичные результаты для смеси с $\phi = 0.5$. Видно, что разработанная модель согласуется с экспериментом [30].

Если сравнивать модели [19] и [41], то детальный механизм [19] дает более полное

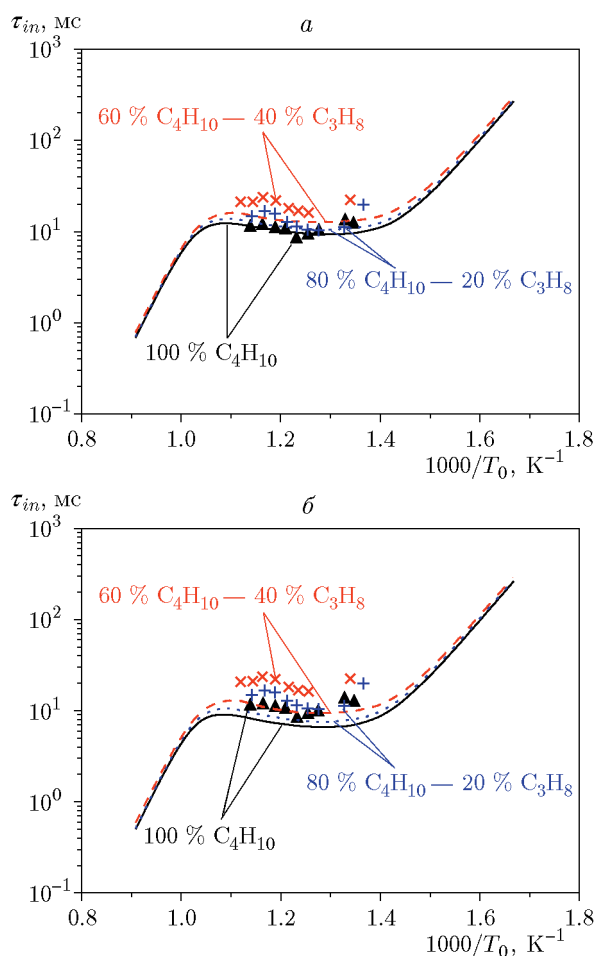


Рис. 11. Изменение времени задержки воспламенения смесей бутана и СУГ при $\phi = 1$ и $p_0 = 1.8$ МПа в зависимости от обратной температуры при использовании в качестве инертных компонентов N_2 (а) и Ar (б):

символы — результаты экспериментов для смесей 100 % C_4H_{10} ($\blacktriangle$), 80 % C_4H_{10} — 20 % C_3H_8 (+), 60 % C_4H_{10} — 40 % C_3H_8 ($\times$); линии — результаты расчётов для смесей 100 % C_4H_{10} (сплошная), 80 % C_4H_{10} — 20 % C_3H_8 (пунктирная), 60 % C_4H_{10} — 40 % C_3H_8 (штриховая)

соответствие для ряда экспериментов. Также можно видеть, что механизм [41] не позволяет корректно воспроизвести воспламенение смесей при $T < 900$ К, поскольку не содержит низкотемпературной части, хотя по числу компонентов и реакций он даже несколько превосходит механизм данной работы. На рис. 10 показаны зависимости времени индукции от обратной температуры в стехиометрических смесях бутан/воздух, полученные расчетным путем и экспериментально [30, 64, 65]. Как и для бедных смесей, разработанный механизм неплохо согласуется с экспериментальными данными.

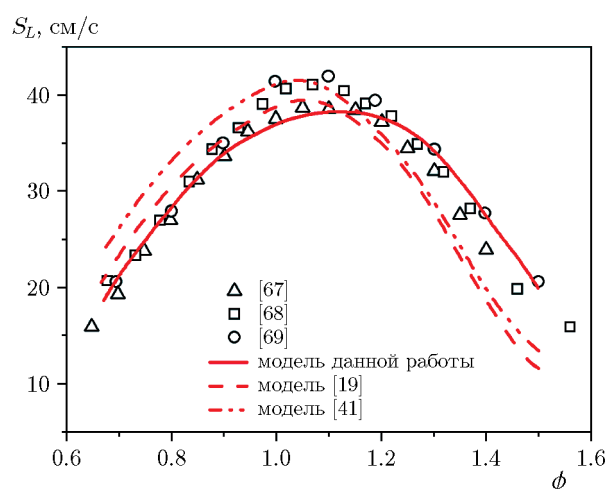


Рис. 12. Зависимость скорости ламинарного пламени от коэффициента избытка топлива в смесях n -бутан/воздух при начальных условиях $T_0 = 298$ К, $p_0 = 1$ атм

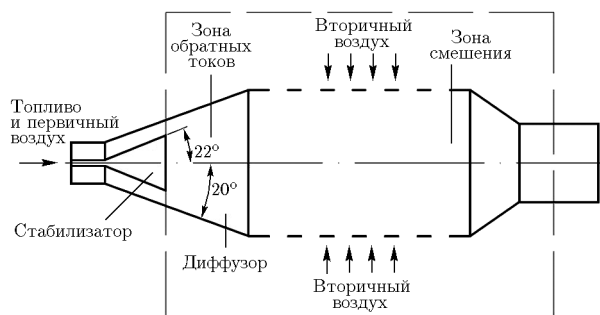


Рис. 13. Схема жаровой трубы

ЭКСПЕРИМЕНТЫ ПО ВОСПЛАМЕНЕНИЮ ТОПЛИВНЫХ СМЕСЕЙ СУГ

Разработанный механизм предназначен для описания процессов окисления в сжиженных углеродных газах, следовательно, он должен адекватно описывать окисление смесей этих газов. Было проведено тестирование механизма по результатам экспериментов [43] по воспламенению стехиометрических смесей бутана и пропана ($\phi = 1$) в машине быстрого сжатия в следующих соотношениях: 20 % C_3H_8 — 80 % C_4H_{10} и 40 % C_3H_8 — 60 % C_4H_{10} . В экспериментах [43] начальную температуру и давление варьировали в пределах $720 \div 900$ К и $1.6 \div 1.8$ МПа. В качестве инертного компонента использовали смесь азота и аргона. Соотношение между этими инертными компонентами изменяли таким образом, чтобы путем изменения теплоемкости смеси получить определенную температуру при сохранении постоянного

эквивалентного отношения между топливом и окислителем. В работе [43] данные соотношения не указаны, поэтому мы провели две серии расчетов: для азота в качестве инертного компонента и для аргона в качестве инертного компонента. Результаты тестирования представлены на рис. 11. Получено разумное соответствие экспериментальным данным: для всех топливных смесей наблюдается наличие трех участков на кривой воспламенения: в низкотемпературной области — при $T < 750$ К, в зоне обратной температурной зависимости — при $T = 750 \div 850$ К, в высокотемпературной области — при $T > 850$ К. Время индукции смеси также увеличивается с ростом содержания пропана.

Кроме данных по времени задержки воспламенения, для тестирования реакционных механизмов традиционно используются и результаты измерения скорости распространения ламинарного пламени. Скорость ламинарного пламени S_L достаточно сильно зависит от скорости превращения исходных веществ горючей смеси в конечные продукты ω [66]: $S_L \sim \sqrt{\omega}$. Поэтому она является важной интегральной характеристикой кинетики процесса окисления. Скорость распространения пламени в смесях *n*-бутана с воздухом разной стехиометрии определялась в экспериментах [67–69] при атмосферном давлении и комнатной температуре. Данные [67–69] приведены на рис. 12 вместе с результатами расчетов по разработанной нами модели и по моделям Gtamco 3.0 [19] и USC II Mech [41]. Представленная нами модель несколько занижает скорость пламени относительно данных экспериментов [68] и [69] при $\phi \approx 1$ и неплохо согласуется с данными [67]. В бедных ($\phi < 0.95$) и богатых ($\phi > 1.1$) смесях модель гораздо лучше воспроизводит экспериментальные данные [67–69] по сравнению как с моделью USC II Mech, так и с моделью Gtamco 3.0.

ДЕМОНСТРАЦИОННОЕ CFD-МОДЕЛИРОВАНИЕ

Как уже отмечалось в самом начале, основная задача настоящей работы — создание компактного кинетического механизма, пригодного для моделирования энергоустановок методами вычислительной гидродинамики (CFD). Чтобы показать возможность применения разработанного кинетического механизма для решения задач такого типа, было выполнено демонстрационное CFD-

моделирование горения пропан-бутанового топлива в жаровой трубе гомогенной камеры сгорания. Схема жаровой трубы показана на рис. 13. Подробное описание камеры сгорания, включая ее геометрические размеры, приведено в [70, 71]. Особенностью данной камеры сгорания является организация смешения топлива с воздухом на участке от места подачи топлива до среза стабилизатора пламени. Стабилизатор имеет коническую форму и размещен в коническом диффузоре жаровой трубы. За стабилизатором формируется центральная зона обратных токов большого размера, стабилизирующая горение. Вследствие достаточно большого времени пребывания топливоздушной смеси в этой зоне расширяется граница бедного срыва пламени. Это позволяет сжигать сильно обедненные смеси, что улучшает эмиссионные характеристики камеры сгорания. В зоне смешения к продуктам сгорания подводится вторичный воздух для защиты стенок жаровой трубы и снижения температуры продуктов сгорания (см. рис. 13).

Моделирование горения СУГ в жаровой трубе проводилось в двумерной осесимметричной постановке на основе осредненных по Рейнольдсу уравнений Навье — Стокса со стационарными условиями на входной границе расчетной области. В нашем демонстрационном расчете использовалась простейшая k – ε -модель турбулентности. Расчеты горения метановоздушной смеси в данной камере, выполненные в [72, 73], показали адекватность квазиламинарной модели горения, в которой используется модель турбулентности для описания эффектов смешения, но не учитывается взаимодействие химических источников с турбулентными вихрями. Квазиламинарная модель горения применялась и в представленном демонстрационном CFD-расчете, который выполнялся с использованием программного обеспечения CFD-ACE+2014. На входе в расчетную область задавалось направление вектора скорости топливного потока, обеспечивающее закрутку по закону «твердого тела». Угол закрутки потока во входном сечении составлял 30° . Статическая температура $T_{in} = 688$ К задавалась одинаковой по всему входному сечению. Давление $p_{in} = 1.62$ МПа, расход смеси $G = 1.6$ кг/с. В качестве СУГ мы рассматривали топливо АСКТ состава (в массовых долях) 93 % C_4H_{10} — 7 % C_3H_8 . Соотношение смеси воздух/топливо, подаваемой в

камеру сгорания, $\alpha = 2.3$. Параметры турбулентности на входе в камеру задавались такими же, как в работе [74]: $k_{in} = 67 \text{ м}^2/\text{с}^2$, $\varepsilon_{in} = 11\,090 \text{ м}^2/\text{с}^3$. С верхней стенки в камеру сгорания подавался вторичный воздух с температурой 688 К для балластирования горячих продуктов сгорания и охлаждения стенок камеры сгорания. Расход вторичного воздуха подбирался таким, чтобы итоговое соотношение воздух/топливо на выходе из камеры сгорания соответствовало коэффициенту избытка воздуха $\alpha = 3.15$. Расчетная область, выбранная для CFD-моделирования, выделена на рис. 13 штриховой линией. Так как CFD-моделирование выполнялось в демонстрационных целях, в расчете использовалась грубая сетка, состоящая из 5 400 ячеек (рис. 14).

На рис. 15 показаны поле осевой скорости, полученное в CFD-расчете жаровой трубы, и линии тока за стабилизатором. Длина области обратных токов составляет, как можно видеть, приблизительно треть жаровой трубы. В этой области достигается максимальная температура сгорания $\approx 1750 \text{ К}$ (рис. 16). Ближе к выходному сечению жаровой трубы температура продуктов понижается из-за разбавления продуктов вторичным воздухом, и на оси камеры температура не превышает 1560 К. Горение топлива АСКТ локализовано в сравнительно узком фронте пламени, на котором концентрация бутана и пропана падает практически до нуля. На рис. 17 приведены поля массовых долей пропана и бутана в области фронта пламени и радикала ОН. Максимум концентрации радикала ОН достигается на фронте пламени, и затем по мере движения продуктов к выходному сечению жаровой трубы его концентрация снижается. Важными характеристиками камеры сгорания является скоростная и температурная неравномерность продуктов сгорания в выходном сечении сопла. На рис. 18 показаны распределения скорости продуктов сгорания и температуры в выходном сечении камеры сгорания.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана кинетическая модель воспламенения и горения смесей пропана и *n*-бутана в воздухе, включающая в себя как высокотемпературный, так и низкотемпературный механизмы окисления и состоящая из 348 реакций для 72 компонентов.

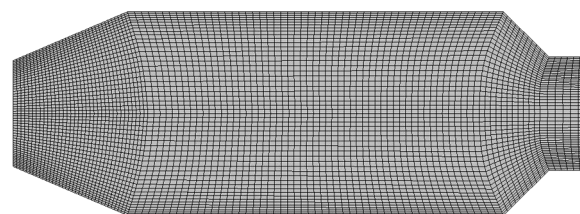


Рис. 14. Расчетная сетка (5 400 ячеек)

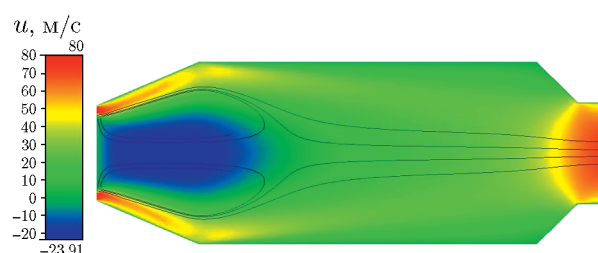


Рис. 15. Поле осевой скорости и линии тока за стабилизатором

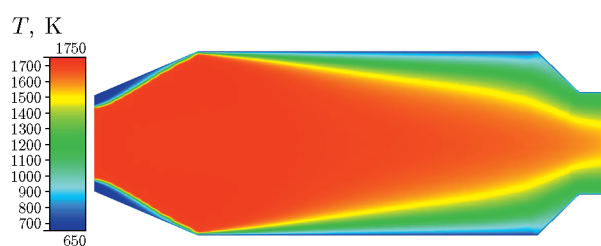


Рис. 16. Поле температуры

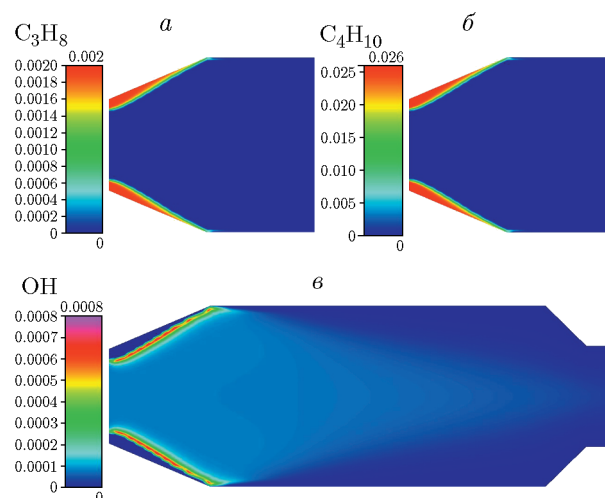


Рис. 17. Поля массовых долей C_3H_8 (а), C_4H_{10} (б), радикала ОН (в)

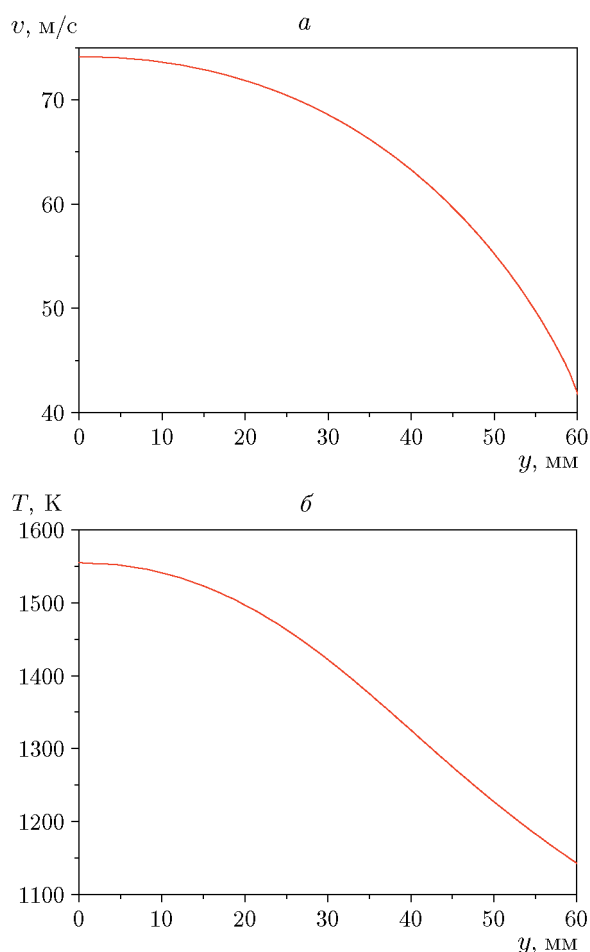


Рис. 18. Поперечные профили осевой скорости (а) и температуры (б) в выходном сечении жаровой трубы

Тестирование разработанной модели по экспериментальным данным показало, что модель описывает эксперименты по воспламенению пропана и скорости его ламинарного пламени в широком диапазоне условий с точностью не хуже, чем механизм [28], выбранный в качестве прототипа. Получено разумное соответствие экспериментальным данным по воспламенению *n*-бутана при различных начальных условиях ($T_0 = 670 \div 1550$ K, $p_0 = 1 \div 30$ атм, $\phi = 0.3 \div 2.0$), по скорости ламинарного пламени *n*-бутана при $T_0 = 298$ K, $p_0 = 1$ атм и различных стехиометрических соотношениях ($\phi = 0.67 \div 1.5$), а также по воспламенению стехиометрических смесей пропана и *n*-бутана при различных соотношениях C_3H_8/C_4H_{10} при $T_0 = 710 \div 910$ K и $p_0 = 17.8$ атм.

Разработанная модель может применяться для описания воспламенения и горения паров СУГ, состоящих преимущественно из пропана

и *n*-бутана. Показана возможность применения созданного кинетического механизма для имитационного моделирования энергоустановок на примере демонстрационного CFD-расчета жаровой трубы гомогенной камеры сгорания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Muharam Y., Nur F. M., Vollmer T. D., Ramadhania A. P. Prediction of ignition delay time of liquefied gas for vehicle (LGV) // IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci. — 2018. — V. 105. — 012089. — DOI: 10.1088/1755-1315/105/1/012089.
2. Рачевский Б. С. Сжиженные углеводородные газы. — М.: Нефть и газ, 2009.
3. Федоров А. Л., Вольнов Ю. Н., Гордеева Р. П. Сжиженные углеводородные газы: актуальность использования и особенности учета // Транспорт на альтернативном топливе. — 2010. — № 3. — С. 48–53.
4. Клер А. М., Тюрина Э. А. Оптимизационные исследования энергетических установок и комплексов. — Новосибирск: Гео, 2016.
5. Зайцев В. П., Яновский Л. С. Авиационное сконденсированное топливо и его преимущества // Транспорт на альтернативном топливе. — 2012. — № 5. — С. 1–4.
6. Synáka F., Čulíka K., Rievaja V., Gaňaa J. Liquefied petroleum gas as an alternative fuel // Transportation Res. Procedia. — 2019. — V. 40. — P. 527–534. — DOI: 10.1016/j.trpro.2019.07.076.
7. Morganti K. J., Foong T. M., Brear M. J., da Silva G., Yang Y., Dryer F. L. The research and motor octane numbers of liquefied petroleum gas (LPG) // Fuel. — 2013. — V. 108. — P. 797–811. — DOI: 10.1016/j.fuel.2013.01.072.
8. Дубовкин Н. Ф., Яновский Л. С., Харин А. А., Шевченко И. В., Верховилов В. К., Суриков Е. В. Топлива для воздушно-реактивных двигателей. — М.: МАТИ — РГТУ им. К. Э. Циолковского, 2001.
9. ASTM D1835–20. Standard Specification for Liquefied Petroleum (LP) Gases. — <https://www.astm.org/Standards/D1835.htm>, available at 25.03.2021.
10. EN 589:2018. Automotive fuels — LPG — Requirements and test methods. — https://standards.cen.eu/dyn/www/f?p=204:110:0:::FSP_PROJECT,FSP_ORG_ID:61335,6003&cs=1BDDF59CBEC964F38C6F8A32D273F2E82, available at 25.09.2021.
11. ГОСТ Р 52087-2018. Газы углеводородные сжиженные топливные.
12. Bayraktar H., Durgun O. Investigating the effects of LPG on spark ignition engine

- combustion and performance // *Energy Convers. Manage.* — 2005. — V. 46, N 13-14. — P. 2317–2333. — DOI: 10.1016/j.enconman.2004.09.012.
13. **Kriech M., Günther M., Pischinger S., Kramer U. et al.** Future specification of automotive LPG fuels for modern turbocharged DI SI engines with today's high pressure fuel pumps // *SAE Int. J. Fuels Lubricants.* — 2016. — V. 9. — P. 575–592. — DOI: 10.4271/2016-01-2255.
14. **Mintz M., Han J., Burnham A.** Alternative and renewable gaseous fuels to improve vehicle environmental performance // *Alternative Fuels and Advanced Vehicle Technologies for Improved Environmental Performance* / R. Folkson (Ed.). — Woodhead Publ. Ltd, 2014. — Ch. 4. — P. 90–116. — DOI: 10.1533/9780857097422.1.90.
15. **Ramalingam A. K., Kriech M., Pischinger S., Heufer K. A.** Understanding the oxidation behavior of automotive liquefied petroleum gas fuels: experimental and kinetic analyses // *Energy Fuels.* — 2020. — V. 34, N 2. — P. 2323–2333. — DOI: 10.1021/acs.energyfuels.9b03695.
16. **Starik A. M., Lebedev A. B., Savel'ev A. M., Titova N. S., Leyland P.** Impact of operating regime on aviation engine emissions: modeling study // *J. Propul. Power.* — 2013. — V. 29, N 3. — P. 709–717. — DOI: 10.2514/1.B34718.
17. **Савельев А. М., Старик А. М.** Динамика образования сульфатных аэрозолей в струях реактивных двигателей // *Изв. АН. Механика жидкости и газа.* — 2001. — № 1. — С. 108–117.
18. **Goldsborough S. S., Hochgreb S., Vanhove G., Wooldridge M. S., Curran H. J., Sung C. J.** Advances in rapid compression machine studies of low- and intermediate-temperature autoignition phenomena // *Prog. Energy Combust. Sci.* — 2017. — V. 63. — P. 1–78. — DOI: 10.1016/j.pecs.2017.05.002.
19. **Zhou C.-W., Li Y., Burke U. et al.** An experimental and chemical kinetic modeling study of 1,3-butadiene combustion: Ignition delay time and laminar flame speed measurements // *Combust. Flame.* — 2018. — V. 197. — P. 423–438. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2018.08.006.
20. **Abd El-Sabor Mohamed A., Panigrahy S., Sahu A. B., Bourque G., Curran H. J.** An experimental and kinetic modeling study of the auto-ignition of natural gas blends containing C₁–C₇ alkanes // *Proc. Combust. Inst.* — 2021. — V. 38, N 1. — P. 365–373. — DOI: 10.1016/j.proci.2020.06.015.
21. **Басевич В. Я., Веденеев В. И., Фролов С. М., Романович Л. Б.** Неэкстенсивный принцип построения механизмов окисления и горения нормальных алкановых углеводородов: переход от C₁–C₂ к C₃H₈ // *Хим. физика.* — 2006. — Т. 25, № 11. — С. 87–97.
22. **Penyazkov O. G., Ragotner K. A., Dean A. J., Varatharajan B.** Autoignition of propane-air mixtures behind reflected shock waves // *Proc. Combust. Inst.* — 2005. — V. 30, N 2. — P. 1941–1947. — DOI: 10.1016/j.proci.2004.08.122.
23. **Frenklach M., Bornside D. E.** Shock-initiated ignition in methane-propane mixture // *Combust. Flame.* — 1984. — V. 56, N 1. — P. 1–27. — DOI: 10.1016/0010-2180(84)90002-6.
24. **Herzler J., Jerig L., Roth P.** Shock-tube study of the ignition of propane at intermediate temperatures and high pressures // *Combust. Sci. Technol.* — 2004. — V. 176. — P. 1627–1637. — DOI: 10.1080/00102200490487201.
25. **Konnov A. A.** Detailed reaction mechanism for small hydrocarbons combustion. — Release 04. — 1998. — <http://www.homepages.vub.ac.be/~akonnov/>.
26. **Curran H. J., Jayaweera T. M., Pitz W. J., Westbrook C. K.** A detailed modeling study of propane oxidation // *Proc. Western States Section Combust. Inst.* — 2004. — Paper N 04S-58. — <https://www.osti.gov/biblio/15013956/>, available 10.10.2021.
27. **Gallagher S. M., Curran H. J., Metcalfe W. K., Healy D., Simmie J. M., Bourque G.** A rapid compression machine study of the oxidation of propane in the negative temperature coefficient regime // *Combust. Flame.* — 2008. — V. 153, N 1-2. — P. 316–333. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2007.09.004.
28. **Титова Н. С., Кулешов П. С., Старик А. М.** Кинетический механизм воспламенения и горения пропана в воздухе // *Физика горения и взрыва.* — 2011. — Т. 47, № 3. — С. 3–19.
29. **Басевич В. Я., Беляев А. А., Фролов С. М.** Механизмы окисления и горения нормальных алкановых углеводородов: переход от C₁–C₃ к C₄H₁₀ // *Хим. физика.* — 2007. — Т. 26, № 7. — С. 37–44.
30. **Healy D., Donato N. S., Aul C. J., Petersen E. L., Zinner C. M., Bourque G., Curran H. J.** *n*-Butane: Ignition delay measurements at high pressure and detailed chemical kinetic simulations // *Combust. Flame.* — 2010. — V. 157, N 8. — P. 1526–1539. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2010.01.016.
31. **Ranzi E., Faravelli T., Gaffuri P., Pennatti G. C., Sogaro A.** A wide range modeling study of propane and *n*-butane oxidation // *Combust. Sci. Technol.* — 1994. — V. 100, N 1-6. — P. 299–330. — DOI: 10.1080/00102209408935458.
32. **Pitz W. J., Westbrook C. K., Proscia W. M., Dryer F. L.** A comprehensive chemical kinetic reaction mechanism for the oxidation of *n*-butane // *Symp. (Int.) Combust.* — 1985. — V. 20, N 1. — P. 831–843. — DOI: 10.1016/S0082-0784(85)80573-7.

33. **Pitz W. J., Westbrook C. K.** Chemical kinetics of the high pressure oxidation of *n*-butane and its relation to engine knock // *Combust. Flame.* — 1986. — V. 63, N 1-2. — P. 113–133. — DOI: 10.1016/0010-2180(86)90115-X.
34. **Merchant S. S., Goldsmith C. F., Vandeputte A. G., Burke M. P., Klippenstein S. J., Green W. H.** Understanding low-temperature first-stage ignition delay: Propane // *Combust. Flame.* — 2015. — V. 162, N 10. — P. 3658–3673. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2015.07.005.
35. **Kojima S.** Detailed modeling of *n*-butane autoignition chemistry // *Combust. Flame.* — 1994. — V. 99, N 1. — P. 87–136. — DOI: 10.1016/0010-2180(94)90084-1.
36. **Warnatz J.** The mechanism of high temperature combustion of propane and butane // *Combust. Sci. Technol.* — 1983. — V. 34, N 1-6. — P. 177–200. — DOI: 10.1080/00102208308923692.
37. **Wilk R. D., Green R. M., Pitz W. J., Westbrook C. K., Addagarla S., Miller D. L., Cernansky N. P.** An experimental and kinetic modeling study of the combustion of *n*-butane and isobutane in an internal combustion engine // *SAE Tech. Paper* 900028. — 1990. — DOI: 10.4271/900028.
38. **Wilk R. D., Pitz W. J., Westbrook C. K., Addagarla S., Miller D. L., Cernansky N. P., Green R. M.** Combustion of *n*-butane and isobutane in an internal combustion engine: A comparison of experimental and modeling results // *Symp. (Int.) Combust.* — 1991. — V. 23, N 1. — P. 1047–1053. — DOI: 10.1016/S0082-0784(06)80363-2.
39. **Wang S., Miller D., Cernansky N.** A reduced chemical kinetic model for autoignition of the butanes // *SAE Tech. Paper* 962106. — 1996. — DOI: 10.4271/962106.
40. **Старик А. М., Титова Н. С., Яновский Л. С.** Особенности кинетики окисления продуктов термического разложения C_3H_8 и $n-C_4H_{10}$ в смеси с воздухом // *Кинетика и катализ.* — 1999. — Т. 40, № 1. — С. 207–230.
41. **Wang H., You X., Joshi A. V., Davis S. G., Laskin A., Egolfopoulos F., Law C. K.** High-temperature combustion reaction model of $H_2/CO/C_1-C_4$ compounds. — http://ignis.usc.edu/USC_Mech.II.htm.
42. **Buda F., Bounaceur R., Warth V., Glaude P. A., Fournet R., Battin-Leclerc F.** Progress toward a unified detailed kinetic model for the autoignition of alkanes from C_4 to C_{10} between 600 and 1200 K // *Combust. Flame.* — 2005. — V. 142, N 1-2. — P. 170–186. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2005.03.005.
43. **Kim H., Lim Y., Min K., Lee D.** Investigation of autoignition of propane and *n*-butane blends using a rapid compression machine // *Korean Soc. Mech. Eng. Int. J.* — 2002. — V. 16, N 8. — P. 1127–1134. — DOI: 10.1007/BF02984023.
44. **Battin-Leclerc F., Herbinet O., Glaude P.-A., Fournet R., Zhou Z., Deng L., et al.** Experimental confirmation of the low-temperature oxidation scheme of alkanes // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 2010. — V. 49, N 18. — P. 3169–3172. — DOI: 10.1002/anie.200906850.
45. **Zádor J., Taatjes C. A., Fernandes R. X.** Kinetics of elementary reactions in low-temperature autoignition chemistry // *Prog. Energy Combust. Sci.* — 2011. — V. 37, N 4. — P. 371–421. — DOI: 10.1016/j.pecs.2010.06.006.
46. **Burcat A., Scheller K., Lifshitz A.** Shock-tube investigation of comparative ignition delay times for C_1-C_5 alkanes // *Combust. Flame.* — 1971. — V. 16, N 1. — P. 29–33. — DOI: 10.1016/S0010-2180(71)80007-X.
47. **Burcat A., Lifshitz A., Scheller K., Skinner G. B.** Shock-tube investigation of ignition in propane-oxygen-argon mixture // *Symp. (Int.) Combust.* — 1971. — V. 13, N 1. — P. 745–755. — DOI: 10.1016/S0082-0784(71)80077-2.
48. **Horing D. C., Davidson D. F., Hanson R. K.** Study of the high-temperature autoignition of *n*-alkane/ O_2 /Ar mixtures // *J. Propul. Power.* — 2002. — V. 18, N 2. — P. 363–371. — DOI: 10.2514/2.5942.
49. **Healy D., Curran H. J., Simmie J. M., Kalitan D. M., Zinner C. M., Barrett A. B., Petersen E. L., Bourque G.** Methane/ethane/propane mixture oxidation at high pressures and at high, intermediate and low temperatures // *Combust. Flame.* — 2008. — V. 155, N 3. — P. 441–448. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2008.07.003.
50. **Kosarev I. N., Aleksandrov N. L., Kindysheva S. V., Starikovskaia S. M., Starikovskii A. Yu.** Kinetics of ignition of saturated hydrocarbons by nonequilibrium plasma: C_2H_6 - to C_5H_{12} -containing mixtures // *Combust. Flame.* — 2009. — V. 156, N 1. — P. 221–233. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2008.07.013.
51. **Kwon S., Tseng L.-K., Faeth G. M.** Laminar burning velocities and transition to unstable flames in $H_2/O_2/N_2$ and $C_3H_8/O_2/N_2$ mixtures // *Combust. Flame.* — 1992. — V. 90, N 3-4. — P. 230–246. — DOI: 10.1016/0010-2180(92)90085-4.
52. **Vagelopoulos C. M., Egolfopoulos F. N.** Direct experimental determination of laminar flame speeds // *Symp. (Int.) Combust.* — 1998. — V. 27, N 1. — P. 513–519. — DOI: 10.1016/S0082-0784(98)80441-4.
53. **Sun C. J., Sung C. J., He L., Law C. K.** Dynamics of weakly stretched flames: quantitative description and extraction of global flame parameters // *Combust. Flame.* — 1999. — V. 118, N 1-2. — P. 108–128. — DOI: 10.1016/S0010-2180(98)00137-0.

54. Koert D. N., Pitz W. J., Bozzelli J. W., Cernansky N. P. Chemical kinetic modeling of high pressure propane oxidation and comparison to experimental results // *Proc. Combust. Inst.* — 1996. — V. 26. — P. 633–640.
55. Dagaut P., Cathonnet M., Boettner J. C. Kinetic modeling of propane oxidation and pyrolysis // *Int. J. Chem. Kinet.* — 1992. — V. 24, N 9. — P. 813–837. — DOI: 10.1002/kin.550240906.
56. Lifshitz A., Frenklach M. Mechanism of the high temperature decomposition of propane // *J. Phys. Chem.* — 1975. — V. 79, N 7. — P. 686–692. — DOI: 10.1021/j100574a004.
57. Даутов Н. Г., Старик А. М. К вопросу о выборе кинетической схемы объемной реакции метана с воздухом // *Кинетика и катализ.* — 1997. — Т. 38, № 2. — С. 207–230.
58. 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. 368–378.
59. Starik A. M., Kuleshov P. S., Titova N. S. Comprehensive analysis of combustion initiation in methane-air mixture by resonance laser radiation // *J. Phys. D: Appl. Phys.* — 2009. — V. 42, N 17. — 175503.
60. Старик А. М., Козлов В. Е. О механизме окисления синтез-газа // *Физика горения и взрыва.* — 2010. — Т. 46, № 5. — С. 3–19.
61. Титова Н. С., Торохов С. А., Старик А. М. О кинетических механизмах окисления n -декана // *Физика горения и взрыва.* — 2011. — Т. 47, № 2. — Р. 3–22.
62. Donato N., Aul C., Petersen E., et al. Ignition and oxidation of 50/50 butane isomer blends // *J. Eng. Gas Turbines Power.* — 2010. — V. 132, N 5. — 051502. — DOI: 10.1115/1.3204654.
63. Hu E., Jiang X., Huang Z., Zhang J., Zhang Z., Man X. Experimental and kinetic studies on ignition delay times of dimethyl ether/ n -butane/ O_2/Ar mixtures // *Energy Fuels.* — 2013. — V. 27, N 1. — P. 530–536. — DOI: 10.1021/ef301617j.
64. Minetti R., Ribaucour M., Carlier M., Fittschen C., Sochet L. R. Experimental and modeling study of oxidation and autoignition of butane at high pressure // *Combust. Flame.* — 1994. — V. 96, N 3. — P. 201–211. — DOI: 10.1016/0010-2180(94)90009-4.
65. Gersen S., Mokhov A. V., Darneveil J. H., Levinsky H. B. Ignition properties of n -butane and iso-butane in a rapid compression machine // *Combust. Flame.* — 2010. — V. 157, N 2. — P. 240–245. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2009.10.012.
66. Williams F. A. *Combustion Theory.* — 2nd ed. — CRC Press, 1985.
67. Bosschaart K. J., de Goey L. P. H. The laminar burning velocity of flames propagating in mixtures of hydrocarbons and air measured with the heat flux method // *Combust. Flame.* — 2004. — V. 136, N 3. — P. 261–269. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2003.10.005.
68. Hirasawa T., Sung C. J., Joshi A., Yang Z., Wang H., Law C. K. Determination of laminar flame speeds using digital particle image velocimetry: Binary fuel blends of ethylene, n -butane, and toluene flames // *Proc. Combust. Inst.* — 2002. — V. 29. — P. 1427–1434. — DOI: 10.1016/S1540-7489(02)80175-4.
69. Davis S. G., Law C. K. Determination of and Fuel Structure Effects on Laminar Flame Speeds of C_1 to C_8 Hydrocarbons // *Combust. Sci. Technol.* — 1998. — V. 140, N 1-6. — P. 427–449. — DOI: 10.1080/00102209808915781.
70. Ведешкин С. К., Сverdlov E. D. Организация низкоэмиссионного сжигания газа в газотурбинных установках // *Теплоэнергетика.* — 2005. — № 11. — С. 10–13.
71. Сverdlov E. D., Дубовицкий А. Н., Лебедев А. В., Спиридонов К. И. Организация низкоэмиссионного сгорания бедных керосино-воздушных смесей в камерах сгорания газотурбинных двигателей. Неравновесные процессы // *Фундаментальные вопросы горения* / под ред. С. М. Фролова, А. И. Ланщина. — М.: Торус-Пресс, 2020. — Т. 2. — С. 290–295.
72. Козлов В. Е., Титова Н. С., Торохов С. А. Численное исследование влияния добавки водорода или синтез-газа к n -декану на эмиссию вредных веществ из камеры сгорания с гомогенным режимом горения // *Хим. физика.* — 2020. — Т. 39, № 5. — С. 3–15. — DOI: 10.31857/S0207401X20050088.
73. Козлов В. Е., Старик А. М., Титова Н. С., Ведищев И. Ю. О механизмах образования экологически опасных соединений в гомогенных камерах сгорания // *Физика горения и взрыва.* — 2013. — Т. 49, № 5. — С. 17–33.
74. Козлов В. Е., Лебедев А. Б., Секундов А. Н., Якубовский К. Я. Моделирование скорости турбулентного гомогенного горения на основе “квазиламинарного” подхода // *Теплофизика высоких температур.* — 2009. — Т. 47, № 6. — С. 946–953.

Поступила в редакцию 24.12.2021.

После доработки 24.02.2022.

Принята к публикации 20.03.2022.