

**РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ,
КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, КАТАЛИЗ**

УДК 541.126

**МЕХАНИЗМЫ ОКИСЛЕНИЯ И ГОРЕНИЯ НОРМАЛЬНЫХ
АЛКАНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПЕРЕХОД ОТ C₁–C₃ К C₄H₁₀**

© 2007 г. В. Я. Басевич, А. А. Беляев, С. М. Фролов

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва

Поступила в редакцию 14.02.2007

Известные детальны́е механизмы окисления высших углеводородов включают в себя сотни частиц и тысячи реакций. Несмотря на достоинства таких механизмов, их применение для решения практических задач газовой динамики горения в настоящее время затруднено ввиду больших вычислительных затрат. В работе предложен компактный кинетический механизм окисления н-бутана, включающий основные процессы, а также промежуточные и конечные продукты реакции. Механизм имеет статус неэмпирического детального механизма, так как все элементарные реакции имеют кинетическое обоснование. В механизме отсутствуют реакции двойного присоединения кислорода и промежуточные продукты в виде изомерных соединений и их производных. Проведено сравнение расчетов и экспериментов по окислению, самовоспламенению и горению н-бутана.

ВВЕДЕНИЕ

В литературе имеется описание нескольких детальны́х механизмов окисления высших углеводородов, которые учитывают многообразие промежуточных стабильных молекул и радикалов и включают в себя сотни компонентов и тысячи реакций. Например, в [1] представлен механизм окисления н-гептана, содержащий 650 компонентов и 2300 реакций, в [2] – механизм окисления изооктана, содержащий 126 компонентов и 976 реакций, а в [3] – механизм окисления н-декана, содержащий 715 компонентов и 3872 реакций. Несмотря на ряд бесспорных достоинств таких детальны́х механизмов, их прямое применение в многомерных задачах газовой динамики горения в настоящее время не представляется возможным ввиду неприемлемо высоких вычислительных затрат. Вместе с тем простой расчет показывает, что при учете всех возможных изомеров и всех реакций (например, при включении в рассмотрение полиароматических углеводородов, сажи, фуллеренов, реакций их образования и расходования и т.д.) объемы детальны́х механизмов в [1–3] были бы значительно больше. Следовательно, такого рода детальны́е механизмы в определенном смысле ограничены и не могут претендовать на полноту описания процесса окисления. Следует отметить еще одну важную особенность существующих детальны́х механизмов: они включают недостаточно проверенные данные по термодинамике и скоростям реакций, что сказывается на их обоснованности и точности.

Для практических расчетов представляют интерес не всеобъемлющие, а оптимальные кинетические механизмы, в которых присутствуют лишь основные процессы, определяющие ско-

рость реакции и образование важнейших промежуточных и конечных продуктов [4]. Такие механизмы, даже если они достаточно компактные, имеют статус неэмпирических детальны́х механизмов, поскольку все входящие в них элементарные реакции имеют кинетическое обоснование.

Известна большая общность в феноменологии окисления нормальных алкановых углеводородов [4–6]. В [4] предложен алгоритм построения химического механизма окисления и горения таких углеводородов, который применен для создания компактного механизма окисления пропана. В данной работе этот алгоритм использован для создания компактного механизма окисления н-бутана (н-C₄H₁₀), который отличается от механизмов, предложенных ранее (см., например, [7, 8]), значительно меньшим количеством компонентов и реакций. Предложенный в [4] алгоритм основан на двух ключевых принципах: 1) считается, что низкотемпературное разветвление обязано группе реакций с одним присоединением кислорода; 2) предполагается, что путь окисления через изомерные формы углеводородов можно исключить из рассмотрения, поскольку он медленнее, чем путь окисления через частицы нормального строения (другими словами, различие между частицами нормального строения и изомерами не делается).

МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ н-БУТАНА

В [4] для разработки компактных кинетических механизмов, построенных на изложенных выше принципах, создана специальная математическая программа. В этой программе за основу механизма окисления углеводорода C_nH_{2n+2} берется механизм окисления его аналога в гомоло-

Таблица 1. Список дополнительных компонентов в механизме окисления *n*-бутана

Номер компонента	Формула	$\Delta H_{f,298}^\circ$, ккал/моль	S_{298} , ккал/моль
46	C_4H_{10}	-29.6	64.51
47	C_4H_9	18.46	77.34
48	$C_4H_9O_2$	-10.5	101.38
49	$C_4H_9O_2H$	-40.6	93.3
50	C_4H_9O	-6.5	86.1
51	C_3H_7CHO	-50.7	82.2
52	C_3H_7CO	-16.0	83.5
53	C_4H_8	-2.74	73.52
54	C_4H_7	26.36	70.1

гическом ряду с числом атомов углерода, равным $n - 1$.

Для *n*-бутана таким аналогом в гомологическом ряду является пропан. Поэтому за основу механизма окисления $n-C_4H_{10}$ взяли механизм окисления пропана [4], который включает 45 компонентов и 204 обратимых реакции. Согласно [4], указанный механизм удовлетворительно описывает и низко- и высокотемпературную кинетику окисления и горения метана, этана и пропана.

В новый механизм окисления $n-C_4H_{10}$ включили весь механизм окисления пропана и дополнительные компоненты и реакции, аналогичные компонентам и реакциям в механизме окисления пропана, а также новые перекрестные реакции между углеводородными радикалами и молекулами, характерные для $n-C_4H_{10}$. Например, в механизме окисления $n-C_4H_{10}$ аналого радикалов C_3H_7 , C_3H_7O и $C_3H_7O_2$ из пропанового механизма – радикалы C_4H_9 , C_4H_9O , $C_4H_9O_2$. В табл. 1 представлен перечень новых компонентов в механизме окисления $n-C_4H_{10}$. Здесь же приведены соответствующие значения энтальпий образования $\Delta H_{f,298}^\circ$ и энтропии S_{298} , которые взяли из справочников или рассчитали методом аддитивности.

В новом механизме окисления *n*-бутана аналогии реакций механизма окисления пропана $C_3H_7 + O_2 = C_3H_7O_2$, $C_3H_8 + OH = C_3H_7 + H_2O$ и $C_3H_8 = C_3H_7 + H$ – реакции $C_4H_9 + O_2 = C_4H_9O_2$, $C_4H_{10} + OH = C_4H_9 + H_2O$ и $C_4H_{10} = C_4H_9 + H$. Вместо двух мономолекулярных реакций в механизме окисления пропана, $C_3H_8 = C_3H_7 + H$ и $C_3H_8 = C_2H_5 + CH_3$, в механизм окисления $n-C_4H_{10}$ включены три мономолекулярных реакции: $C_4H_{10} = C_4H_9 + H$, $C_4H_{10} = C_3H_7 + CH_3$ и $C_4H_{10} = C_2H_5 + C_2H_5$.

Наиболее важным для кинетического механизма является выбор аррениусовских параметров констант скоростей элементарных реакций. Достаточно точные значения этих параметров

известны лишь для ограниченного круга реакций. Поэтому для получения массива констант скоростей реакций в механизме окисления $n-C_4H_{10}$ использовали константы из механизма окисления пропана [4].

Двухпараметрическая константа скорости для *i*-й реакции имеет вид

$$k_i = A_i \exp(-E_i/RT),$$

где A_i – предэкспоненциальный множитель, E_i – энергия активации, T – температура и R – газовая постоянная.

Известно, что предэкспоненциальный множитель A_i пропорционален $\exp(\Delta S_i/R)$. Для однотипных реакций в механизмах окисления углеводорода C_nH_{2n+2} и пропана ($n = 3$) справедливо выражение

$$A_{i(n)} = A_{i(n=3)} \exp[(\Delta S_{i(n)} - \Delta S_{i(n=3)})/R],$$

где $\Delta S_{i(n)}$ и $\Delta S_{i(n=3)}$ – соответствующие изменения энтропии реакций.

Для энергий активации E_i известна следующая приближенная закономерность [9]:

$E_i = 11.5 - 0.25\Delta H_i$ для экзотермических реакций и

$E_i = 11.5 + 0.75\Delta H_i$ для эндотермических реакций,

где ΔH_i – изменение энтальпии реакции. Следовательно, для однотипных реакций в механизмах окисления углеводорода C_nH_{2n+2} и пропана ($n = 3$) справедливо выражение

$$E_{i(n)} = E_{i(n=3)} - 0.25[\Delta H_{i(n)} - \Delta H_{i(n=3)}]$$

для экзотермических реакций,

$$E_{i(n)} = E_{i(n=3)} + 0.75[\Delta H_{i(n)} - \Delta H_{i(n=3)}]$$

для эндотермических реакций,

где $\Delta H_{i(n)}$ и $\Delta H_{i(n=3)}$ – соответствующие изменения энтальпии реакций. Таким образом, для оценки скоростей реакции в механизме углеводорода с числом атомов углерода $n > 3$ можно использовать аррениусовские параметры скорости реакций из механизма окисления пропана. Для проверки справедливости такого подхода можно использовать массив кинетических данных, опубликованных в литературе.

По сравнению с механизмом окисления пропана в механизм окисления *n*-бутана потребовалось ввести 9 новых компонентов и 84 новых элементарных реакции, которые представлены в табл. 2. Полный объем полученного механизма окисления *n*-бутана – 54 компонента и 288 обратимых реакций.

Известно, что в химической кинетике критические явления (например, возникновение холодного или голубого пламени при многостадийном самовоспламенении [5]) многофункциональны и

Таблица 2. Механизм окисления и горения бутана

№	Реакция	A, л, моль, с	E/R, К
1	$C_4H_{10} + O_2 = C_4H_9 + HO_2$	0.259E+10	0.240E+05
2	$C_4H_{10} + OH = C_4H_9 + H_2O$	0.409E+10	0.580E+03
3	$C_4H_{10} + H = C_4H_9 + H_2$	0.603E+11	0.401E+04
4	$C_4H_{10} + O = C_4H_9 + OH$	0.328E+12	0.481E+04
5	$C_4H_{10} + HO_2 = C_4H_9 + H_2O_2$	0.389E+09	0.862E+04
6	$C_4H_8 + H = C_4H_9$	0.141E+10	0.652E+03
7	$C_4H_9 + O_2 = C_4H_8 + HO_2$	0.300E+11	0.700E+04
8	$C_4H_9 + OH = C_4H_8 + H_2O$	0.803E+10	-0.337E+03
9	$C_4H_{10} = H + C_4H_9$	0.233E+14	0.376E+05
10	$C_4H_{10} = CH_3 + C_3H_7$	0.324E+16	0.422E+05
11	$C_4H_{10} = C_2H_5 + C_2H_5$	0.194E+17	0.428E+05
12	$C_4H_9 + H = C_4H_8 + H_2$	0.803E+10	-0.337E+03
13	$C_4H_9 + CH_3 = C_4H_8 + CH_4$	0.470E+09	-0.443E+03
14	$C_4H_9 + C_2H_5 = C_4H_8 + C_2H_6$	0.131E+09	0.128E+03
15	$C_4H_9 + C_3H_7 = C_4H_8 + C_3H_8$	0.184E+09	0.151E+03
16	$C_4H_9 + O = C_4H_8 + OH$	0.268E+12	-0.337E+03
17	$C_4H_9 + O_2 = C_4H_9O_2$	0.684E+09	-0.659E+03
18	$C_4H_{10} + CH_3O_2 = C_4H_9 + CH_3O_2H$	0.890E+10	0.600E+04
19	$C_4H_{10} + C_2H_5O_2 = C_4H_9 + C_2H_5O_2H$	0.890E+10	0.600E+04
20	$C_4H_{10} + C_3H_7O_2 = C_4H_9 + C_3H_7O_2H$	0.890E+10	0.600E+04
21	$C_4H_{10} + C_4H_9O_2 = C_4H_9 + C_4H_9O_2H$	0.890E+10	0.600E+04
22	$C_4H_9O_2H = C_4H_9O + OH$	0.643E+16	0.198E+05
23	$C_4H_9O = H_2CO + C_3H_7$	0.257E+15	0.983E+04
24	$C_4H_9O = CH_3CHO + C_2H_5$	0.627E+15	0.975E+04
25	$C_4H_9O = C_2H_5CHO + CH_3$	0.126E+15	0.991E+04
26	$C_4H_9O = C_4H_8O + H$	0.108E+13	0.834E+04
27	$C_4H_9O_2 + H = C_4H_9O + OH$	0.105E+10	-0.830E+03
28	$C_4H_9O_2 + CH_3 = C_4H_9O + CH_3O$	0.162E+08	0.614E+03
29	$C_4H_9O_2 + C_2H_5 = C_4H_9O + C_2H_5O$	0.369E+08	0.131E+03
30	$C_4H_9O_2 + C_3H_7 = C_4H_9O + C_3H_7O$	0.281E+08	0.780E+03
31	$C_4H_9O_2 + C_4H_9 = C_4H_9O + C_4H_9O$	0.214E+08	0.140E+04
32	$C_4H_9O_2 + H_2CO = C_4H_{10}O_2 + HCO$	0.111E+08	0.353E+04
33	$C_4H_9O_2 + CH_3CHO = C_4H_{10}O_2 + CH_3CO$	0.109E+08	0.364E+04
34	$C_4H_9O_2 + C_2H_5CHO = C_4H_{10}O_2 + C_2H_5CO$	0.109E+08	0.382E+04
35	$C_4H_9O_2 + C_4H_8O = C_4H_{10}O_2 + C_4H_7O$	0.109E+08	0.401E+04
36	$C_4H_9 + HO_2 = C_4H_9O + OH$	0.229E+11	0.622E+03
37	$C_4H_9 + O_2 = C_4H_8O + OH$	0.479E+10	0.893E+04
38	$C_4H_9 + C_2H_5 = C_4H_{10} + C_2H_4$	0.963E+09	0.355E+03
39	$C_4H_9 + C_3H_7 = C_4H_{10} + C_3H_6$	0.293E+10	0.201E+02
40	$C_4H_9 + C_4H_9 = C_4H_{10} + C_4H_8$	0.392E+10	-0.317E+03
41	$C_4H_9 + O_2 = H_2CO + C_3H_7O$	0.400E+09	0.500E+04
42	$C_4H_9 + O_2 = CH_3CHO + C_2H_5O$	0.400E+09	0.500E+04
43	$C_4H_9 + O_2 = C_2H_5CHO + CH_3O$	0.400E+09	0.500E+04
44	$C_4H_9 + OH = CH_3 + C_3H_7O$	0.229E+11	-0.194E+04
45	$C_4H_9 + OH = C_2H_5 + C_2H_5O$	0.179E+12	-0.228E+03

Таблица 2. Окончание

№	Реакция	A, л, моль, с	E/R, К
46	$C_4H_9 + OH = C_3H_7 + CH_3O$	0.132E+11	0.481E+03
47	$C_4H_9 + H = CH_3 + C_3H_7$	0.480E+11	0.547E+03
48	$C_4H_9 + H = C_2H_5 + C_2H_5$	0.287E+12	0.322E+03
49	$C_4H_9 + H = CH_2 + C_3H_8$	0.845E+10	0.302E+04
50	$C_4H_9 + H = C_2H_4 + C_2H_6$	0.127E+10	-0.643E+04
51	$C_4H_9 + H = C_3H_6 + CH_4$	0.232E+10	-0.711E+04
52	$C_4H_9 + O = H + C_4H_8O$	0.842E+09	0.494E+03
53	$C_4H_9 + O = CH_3 + C_2H_5CHO$	0.979E+11	-0.951E+03
54	$C_4H_9 + O = C_2H_5 + CH_3CHO$	0.487E+12	-0.111E+04
55	$C_4H_9 + O = C_3H_7 + H_2CO$	0.200E+12	-0.252E+01
56	$C_4H_7O + HO_2 = C_4H_8O + O_2$	0.530E+08	0.629E+02
57	$C_4H_8O + OH = C_4H_7O + H_2O$	0.100E+11	-0.629E+02
58	$C_4H_8O + H = C_4H_7O + H_2$	0.140E+11	0.159E+04
59	$C_4H_8O + O = C_4H_7O + OH$	0.568E+10	0.717E+03
60	$C_4H_8O + HO_2 = C_4H_7O + H_2O_2$	0.600E+09	0.494E+04
61	$C_3H_7 + HCO = C_4H_8O$	0.216E+11	-0.679E+02
62	$C_3H_7 + CO = C_4H_7O$	0.181E+09	0.229E+04
63	$C_4H_7O + H = C_3H_7 + HCO$	0.501E+10	0.253E+04
64	$C_4H_7O + O = C_3H_7O + CO$	0.381E+10	0.780E+03
65	$C_4H_8 + OH = C_4H_7 + H_2O$	0.241E+11	0.392E+04
66	$C_4H_7 + H_2 = C_4H_8 + H$	0.319E+12	0.735E+04
67	$C_4H_7 + O_2 = C_2H_5O_2 + C_2H_2$	0.608E+11	0.547E+04
68	$C_4H_8 + HCO = C_4H_7 + H_2CO$	0.161E+11	0.698E+04
69	$C_4H_8 + CH_3 = C_4H_7 + CH_4$	0.286E+08	0.336E+04
70	$C_4H_8 + C_2H_5 = C_4H_7 + C_2H_6$	0.797E+07	-0.105E+04
71	$C_4H_8 + C_3H_7 = C_4H_7 + C_3H_8$	0.112E+08	-0.112E+04
72	$C_2H_5 + C_2H_2 = C_4H_7$	0.330E+09	0.176E+04
73	$C_4H_8 = C_2H_3 + C_2H_5$	0.446E+14	0.369E+05
74	$C_4H_8 = C_3H_5 + CH_3$	0.268E+13	0.429E+05
75	$C_4H_8 + O_2 = C_4H_7 + HO_2$	0.161E+11	0.215E+05
76	$C_4H_8 + O = C_3H_7 + HCO$	0.373E+10	0.565E+03
77	$C_4H_7 + OH = C_3H_7 + HCO$	0.168E+11	-0.339E+03
78	$C_4H_7 + H = C_2H_6 + C_2H_2$	0.278E+11	0.679E+01
79	$C_4H_7 + O = C_3H_7 + CO$	0.168E+11	-0.339E+03
80	$C_4H_7 + O = C_2H_5O + C_2H_2$	0.227E+12	-0.105E+04
81	$CH_3 + C_3H_7 = C_4H_8 + H_2$	0.268E+10	0.188E+03
82	$C_2H_5 + C_2H_5 = C_4H_8 + H_2$	0.449E+09	0.190E+03
83	$C_4H_8 + H + H = CH_3 + C_3H_7$	0.134E+07	-0.467E+04
84*	$C_4H_8 + H + H = C_2H_5 + C_2H_5$	0.802E+07	-0.489E+04

* Далее – механизм окисления C_1-C_3 (см. [4]).

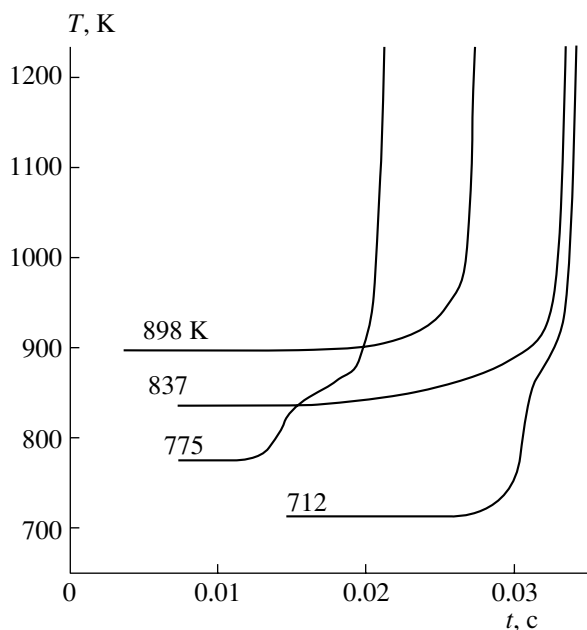


Рис. 1. Расчетные зависимости температуры от времени при самовоспламенении н-бутановоздушной смеси при разных начальных температурах. Состав смеси: 3.11% н-С₄H₁₀ + воздух, начальное давление $P_0 = 10.22$ ата.

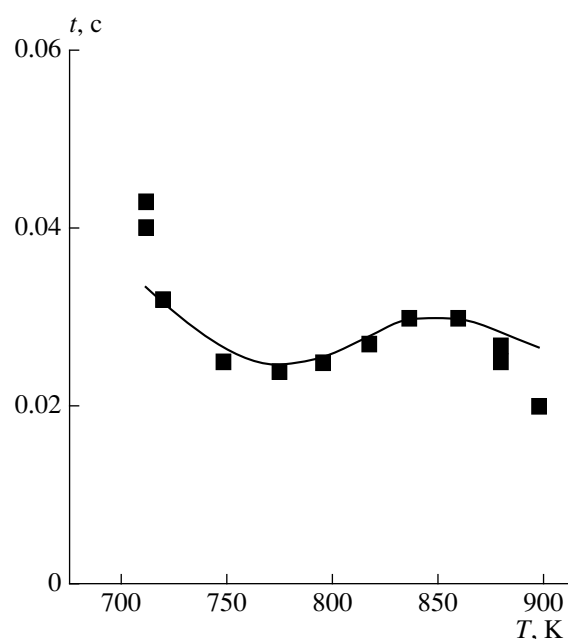


Рис. 2. Задержки самовоспламенения смеси 3.11% н-С₄H₁₀–20.25% O₂–N₂–Ar при разных начальных температурах и давлении $P_0 = 9.39$ –11.85 ата. Точки – эксперимент [12], кривая – расчет.

существуют при определенном соотношении скоростей элементарных реакций. Поэтому для моделирования наблюдаемых явлений необходимо некоторое согласование приближенных значений определяющих кинетических параметров. Другими словами, требуются дополнительный анализ и подбор констант скоростей реакций в допустимом теорией диапазоне значений, который учитывает экспериментальные погрешности при измерении этих констант. Для нового компактного механизма окисления н-бутана такая корректировка констант потребовалась применительно к восьми элементарным реакциям: реакциям н-бутана с гидроперекисными радикалами и реакции бутильного радикала с молекулярным кислородом.

ПРОВЕРКА МЕХАНИЗМА

Прогнозирующую способность нового механизма проверили, применив его к описанию процессов окисления и самовоспламенения н-бутана, описанных в литературе [10].

Окисление и самовоспламенение гомогенной смеси н-бутана с окислителем описывали уравнениями материального и теплового баланса в условиях постоянного объема [11]:

$$\frac{dn_j}{dt} = \sum_i w_{ij}, \quad (1)$$

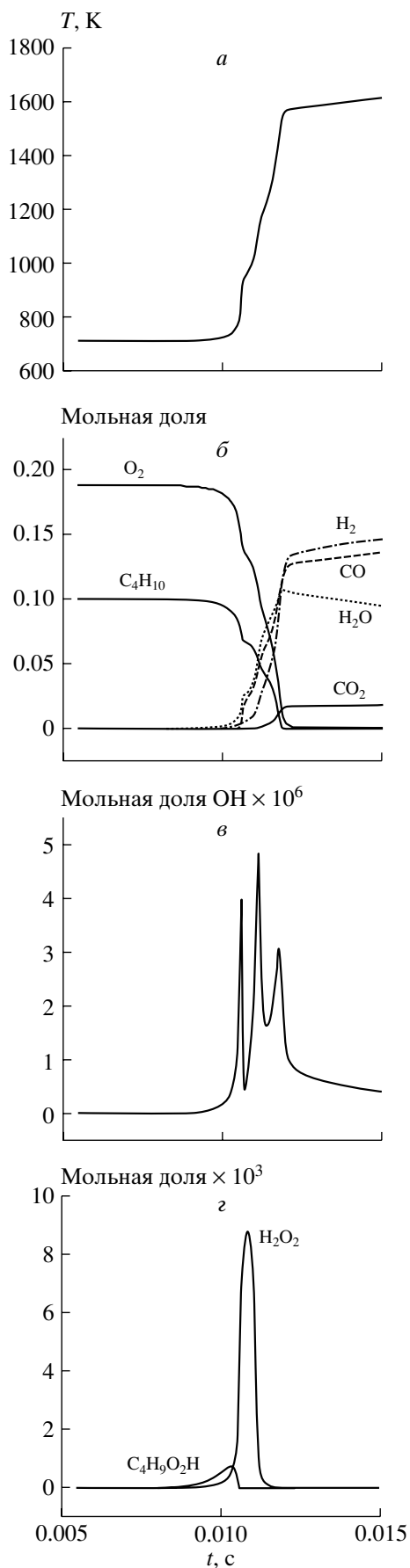
$$\rho c_v \frac{dT}{dt} = \sum_{i,j} \Delta H_{ij} w_{ij} + \kappa F(T - T_w)/V, \quad (2)$$

где n_j – концентрация j -го компонента, t – время, ρ – плотность, c_v – теплоемкость при постоянном объеме, w_{ij} и ΔH_{ij} – скорость и теплота i -й реакции с участием j -го компонента, κ – коэффициент теплоотдачи в стенку, F и V – площадь поверхности и объем реакционного сосуда или камеры сгорания, T_w – температура стенки. Первый член в правой части (2) соответствует тепловыделению от реакции, второй – теплообмену со стенкой. Плотность определяли из уравнения состояния идеального газа: $\rho = P/RT$, где P – давление. Систему уравнений (1), (2) дополняли начальными условиями:

$$\text{при } t = 0 \quad n = n_{j0}, \quad T = T_0.$$

Опыты Минетти [12]

При относительно высоких давлениях и низких температурах можно не учитывать реакции на стенках реактора и теплоотдачу в окружающую среду [11]. На рис. 1 представлены типичные расчетные зависимости температуры от времени при самовоспламенении н-бутановоздушной смеси. Видно, что при низких температурах самовоспламенение смеси происходит в две стадии: сначала появляется холодное пламя, а затем происходит горячий взрыв. Двухстадийность самовоспламенения приводит к отрицательному коэффициенту

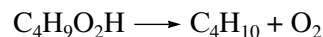


скорости реакции (ОТК) и в расчетах, и в эксперименте [12]: задержки самовоспламенения оказываются больше при более высокой начальной температуре (рис. 2).

При определенных условиях проявляется многостадийность самовоспламенения, характерная для окисления углеводородов [4]. Для примера на рис. 3а–г приведены результаты расчетов самовоспламенения смеси 10% $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ – воздух при начальной температуре $T_0 = 712$ К и начальном давлении $P_0 = 9.4$ ата. На температурной кривой и концентрационных кривых для стабильных и промежуточных продуктов (гидроксила) обнаруживаются характерные “волны”, соответствующие многостадийному самовоспламенению и последовательному появлению холодного и голубого пламени, а затем и горячего взрыва. Холодные пламена возникают при распаде алкилгидроперекисей, в данном случае – бутилгидроперекиси $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{H}$. При ее распаде возникает разветвление цепей, резко увеличивается концентрация гидроксила и возрастает скорость окисления $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$. После израсходования накопленной алкилгидроперекиси скорость реакции уменьшается и начинает накапливаться перекись водорода H_2O_2 . Последующий ее распад, представляет собой разветвление, проявляется в возникновении второго максимума концентрации гидроксила, соответствующего возникновению голубого пламени. Возрастающая впоследствии скорость разветвления в реакции атомарного водорода H с молекулярным кислородом O_2 приводит к третьему максимуму концентрации гидроксила и горячему взрыву.

Опыты Дешо [13]

При низких давлениях и температурах необходимо учитывать реакции на стенках, а также теплоотдачу в окружающую среду через стенку реактора [11]. Реакции на стенках при окислении изучены недостаточно и здесь учитываться не будут, за исключением эффективных диффузионных реакций распада алкилгидроперекиси



и перекиси водорода



Рис. 3. Расчет самовоспламенения смеси 10% $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ –воздух при $T_0 = 712$ К, $P_0 = 9.4$ ата: а – температура, б – концентрации стабильных продуктов, в – концентрация гидроксила, г – концентрации перекисей $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{H}$ и H_2O_2 .

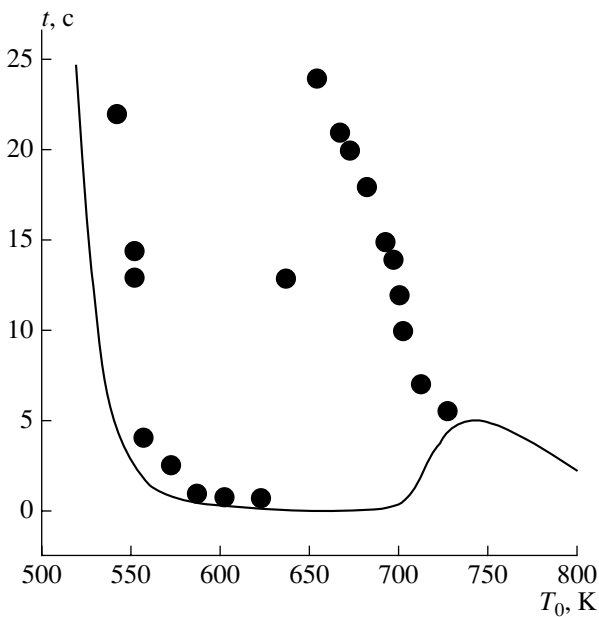


Рис. 4. Задержки самовоспламенения смеси 20% $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ -80% O_2 при разных начальных температурах и давлении $P_0 = 52$ Торр. Точки – эксперимент [13], кривая – расчет.

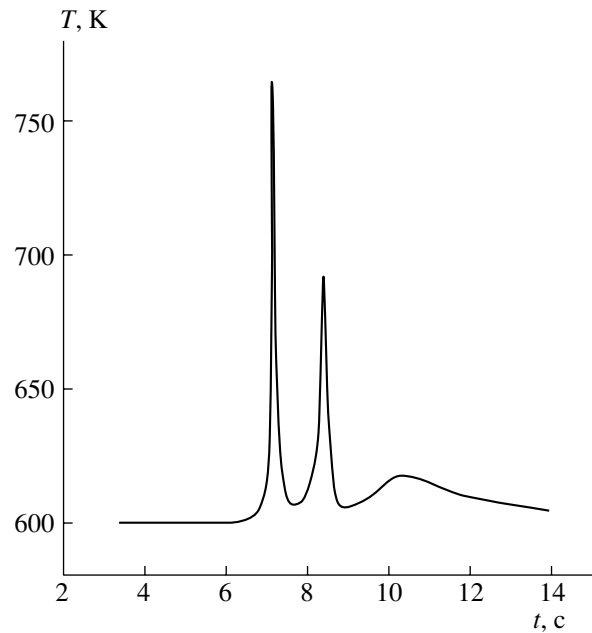


Рис. 5. Расчетная зависимость температуры от времени в смеси 20% $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ -80% O_2 при $T_0 = 600$ К, $P_0 = 52$ Торр.

с образованием стабильных продуктов. Диффузионная константа скорости этих реакций [11] равна

$$K = 23.2 \frac{D}{d^2},$$

где D – коэффициент диффузии и d – диаметр реактора. Что касается теплоотдачи в стенке реактора, то в условиях экспериментов [13] коэффициент теплоотдачи изменялся в диапазоне $\kappa F/V \approx 13.7\text{--}35.2$ кал/л · с.

На рис. 4 показано сравнение расчетной и измеренной зависимостей задержек начала реакции при разных начальных температурах, но одинаковом давлении ($P_0 = 52$ Торр). И в экспериментах, и в расчетах отчетливо видны области ОТК: в опыте – при $T_0 = 625\text{--}660$ К, в расчетах – при $T_0 = 700\text{--}730$ К. Слева от области ОТК (при низких температурах) появляется холодное пламя, а справа – в области, где холодного пламени нет, реакции окисления протекают медленно с размытой задержкой. На рис. 5 представлена расчетная зависимость температуры от времени при $T_0 = 600$ К и $P_0 = 52$ Торр. Видны три последовательных пика температуры, соответствующих трем холодным пламенам. При более высоких температурах холодные пламена пропадают. Следует отметить удовлетворительное феноменологическое и качественное согласие расчетных и опытных результатов, а также значительное количественное расхождение между ними. Последнее, по-видимому, связано с исключением из рассмотрения реакций на стенках.

Опыты Бурката [14]

На рис. 6 приведено сравнение расчетов с опытными данными [14] по задержкам самовоспламенения смеси 2.5% $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ – 20% O_2 -Ar при

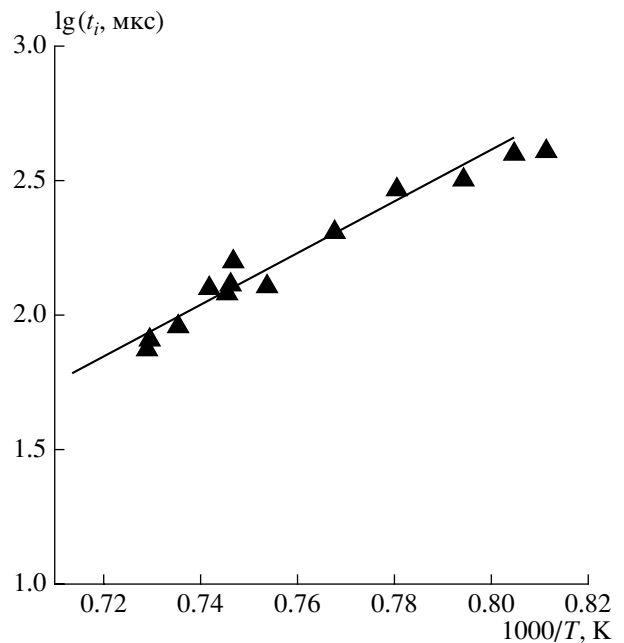


Рис. 6. Задержки самовоспламенения смеси 2.5% $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ -20% O_2 -Ar при разных начальных температурах и $P_0 = 9.39\text{--}10.58$ ата. Точки – эксперимент [14], линия – расчет.

высоких начальных температурах и давлении $P_0 = 9.19\text{--}10.58$ ата. В расчетах задержку воспламенения определяли по достижении скорости нарастания температуры, равной 10^7 К/с. При использовании такого определения задержки воспламенения получали результаты, близкие к полученным на основе других общепринятых определений (по пересечению касательных к температурной кривой и т.д.). Можно отметить хорошее количественное и качественное согласие результатов.

Опыты по распространению пламени [15–19]

Для проверки нового кинетического механизма провели расчеты скорости ламинарного пламени, u_n , в н-бутановоздушной смеси при нормальных условиях (атмосферное давление, начальная температура $T_0 = 293$ К). В расчетах использовали методику из работы [20]. Для стехиометрической смеси получили значение $u_n = 34.8$ см/с. В опытах [15–19] измеренная скорость ламинарного пламени составила $u_n = 33.1\text{--}44.5$ см/с.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе алгоритма из работы [4] предложен новый компактный механизм окисления н-бутана, содержащий 54 компонента и 288 обратимых реакций. Для проверки механизма проведено сравнение расчетов с известными опытными данными в широком диапазоне начальных температур, давлений и составов смесей н-бутана с воздухом и кислородом. Из сравнения расчетов и опытов можно сделать вывод об общем удовлетворительном качественном согласии результатов. Предложенный в [4] принцип построения компактных механизмов окисления нормальных алкановых углеводородов, проверенный на примерах пропана и н-бутана, можно, по-видимому, применить и для высших н-алканов.

Работа выполнена при поддержке Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 05-08-18200), Международным научно-техническим центром (проект № 2740) и Российско-Голландским научным фондом (проект NWO 046.016.012).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chevalier C., Louessard P., Muller U.C., Warnatz J.* // Joint meeting Sov. Ital. Sections Combust. Inst. Pisa: The Combust. Inst., 1990. P. 5.
2. *Славинская Н.А., Старик А.М.* // Физика горения и взрыва. 2004. Т. 40. № 1. С. 42.
3. *Buda F., Vounaceur R. et al.* // Combust. and Flame. 2005. V. 142. P. 170.
4. *Басевич В.Я., Веденеев В.И., Фролов С.М., Романович Л.Б.* // Хим. физика. 2006. № 11. С. 87.
5. *Соколик А.С.* Самовоспламенение, пламя и детонация в газах. М.: Изд-во АН СССР, 1960.
6. *Lewis B., Elbe G.* Combustion, flames and explosions of gases. Orlando: Acad. Press, 1987.
7. *Warnatz J.* // Comb. Sci & Techn. 1983. V. 34. P. 177.
8. *Ranzi E., Faravelli T. et al.* // Comb. Sci & Techn. 1994. V.100. P.299.
9. *Семенов Н.Н.* О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд. АН СССР, 1958.
10. *Frolov S.M., Basevich V.Ya., Belyaev A.A., Pastan H.J.* // Proc. 6th Intern. sympos. on Hazards, Prevention, and Mitigation of Industrial Explosions. Halifax, Canada, 2006. P. 549.
11. *Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е.* Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука, 1974.
12. *Minetti R., Sochet R.* // Combust. and Flame. 1994. V. 96. P. 201.
13. *Dechaux J.C., Flament J.L., Lucquin M.* // Combust. and Flame. 1971. V. 17. P. 205.
14. *Burcat A., Scheller K., Lifshitz A.* // Combust. and Flame. 1971. V. 16. P. 29.
15. *Gerstein M., Levin O., Wong E.L.* // J. Amer. Chem. Soc. 1951. V. 73. P. 418.
16. *Gibbs G.I., Calcote H.F.* // J. Chem. Eng. Data. 1959. V. 4. P. 226.
17. *Карпов И.П., Соколик А.С.* // ДАН СССР. 1961. Т. 138. С. 874.
18. *Hirasawa T., Sung C.J. et al.* // Proc. 29th Sympos. (Intern.) on Combust. Pittsburgh: The Combust. Inst., 2002. P. 1427.
19. *Bosschaart K.J., de Goey L.P.H.* // Combust. and Flame. 2004. V. 136. P. 261.
20. *Беляев А.А., Посвянский В.С.* // Алгоритмы и программы. Информ. бюлл. гос. фонда алгоритмов и программ СССР. 1985. № 3. С. 35.