

ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ

УДК 541.126

МЕХАНИЗМЫ ОКИСЛЕНИЯ И ГОРЕНИЯ НОРМАЛЬНЫХ ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ: ПЕРЕХОД ОТ C_1 – C_4 К C_5H_{12}

© 2009 г. В. Я. Басевич, А. А. Беляев, С. М. Фролов

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

E-mail: belyaev@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 19.03.2008

Ранее предложенный алгоритм применен для построения оптимального механизма окисления *n*-пентана, определяющего скорость реакции и образование основных промежуточных и конечных продуктов. Механизм имеет статус неэмпирического детального механизма, так как составляющие его элементарные реакции имеют кинетическое обоснование. Он основан на двух допущениях: в нем не учитываются реакции двойного присоединения кислорода (сначала к перекисному радикалу, а затем к его изомеризованной форме) и не рассматриваются изомерные соединения и их производные. При низкотемпературном самовоспламенении механизм обеспечивает стадийность реакции окисления *n*-пентана в виде холодных и голубых пламен. Проведено сопоставление результатов расчетов с известными экспериментальными данными.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время на основании многообразия промежуточных стабильных молекул и радикалов в реакции окисления и горения сложных углеводородов предлагаются детальные механизмы, содержащие сотни частиц и тысячи реакций. Например, для *n*-гептана в [1] представлен механизм, содержащий 650 частиц и 2300 реакций, а для *n*-декана в [2] предложен механизм с 715 частицами и 3872 реакциями. Несмотря на ряд достоинств таких детальных механизмов, их применение в современных многомерных расчетах реагирующих течений невозможно ввиду их громоздкости и связанных с этим больших вычислительных затрат. Отметим, что такого рода детальные механизмы к тому же не могут претендовать на всеобъемлемость и в определенной степени ограничены: если учесть все возможные изомеризованные частицы, участвующие в процессе химического превращения, и все реакции между частицами (например, включением полиароматических углеводородов, сажи, фуллеренов, реакций их образования и расходования и т.д.), то указанные выше объемы механизмов в [1] и [2] можно значительно увеличить. С подобными механизмами связано еще одно важное обстоятельство: для многих частиц и реакций, входящих в такие механизмы, отсутствуют необходимые и достаточно проверенные данные по термодинамике и скоростям реакций, что сказывается на их обоснованности и точности. Часто оказывается, что такие механизмы не обеспечивают адекватного описания многостадийного окисления углеводородов с образованием и холодных, и голубых пламен [3].

Для решения конкретных задач интересны не максимальные, а оптимальные механизмы, в которых представлены главные процессы, определяющие скорость реакции и образование основных промежуточных и конечных продуктов. Такие механизмы, даже если они достаточно компактны, имеют статус неэмпирических детальных механизмов при условии, что все их элементарные реакции имеют кинетическое обоснование. Таким образом, для моделирования процесса окисления и горения углеводородов возможен путь неэкстенсивного построения механизмов с ограничением многообразия продуктов и реакций, но с сохранением основных каналов процесса и принципиально важных типов элементарных актов.

Известна большая общность в феноменологии окисления парафиновых углеводородов [3–5]. В данной статье алгоритм, предложенный в [5], применен для построения химического механизма окисления и горения *n*-пентана C_5H_{12} . В этом алгоритме используется принцип неэкстенсивного построения механизма, основанный на двух допущениях: предполагается, что 1) низкотемпературное разветвление происходит благодаря группе реакций с одним присоединением кислорода, и 2) путь окисления через изомерные формы может быть исключен, так как он медленнее, чем путь окисления через неизомеризованные частицы. Механизмы окисления C_5H_{12} ранее уже предлагались (см., например, [6, 7]), но авторами этих механизмов не показано, описывают ли они экспериментальные данные по многостадийному окислению с образованием не только холодных, но и голубых пламен перед самовоспламенением. Построение механизма окисления C_5H_{12} , осно-

Таблица 1. Реагенты механизма окисления и горения н-пентана

Номер вещества	Вещество	ΔH_{f298}^0 , кал/моль	S_{298}^0 , кал/(моль · К)	c_0	c_1	c_2	c_3
55	C_5H_{12}	-34684.0	83.638	-0.358	116.180	-62.219	13.022
56	C_5H_{11}	13536.0	87.328	1.279	106.930	-60.040	15.492
57	$C_5H_{11}O_2$	-14164.0	105.730	2.109	132.620	-81.840	24.192
58	$C_5H_{11}O_2H$	-49864.0	104.330	1.789	135.320	-81.640	23.592
59	$C_5H_{11}O$	-16364.0	96.628	-0.611	131.820	-83.340	26.292
60	C_4H_9CHO	-55064.0	91.828	10.369	66.826	17.160	-40.308
61	C_4H_9CO	-19864.0	93.128	10.369	66.826	17.160	-40.308
62	C_5H_{10}	-4984.0	82.928	1.579	99.096	-52.047	10.612
63	C_5H_9	39136.0	82.128	2.189	85.226	-40.840	7.462

ванного на предложенном в [5] алгоритме, необходимо и важно для получения механизмов окисления более сложных парафиновых углеводородов: н-гексана, н-гептана и т.д.

ПОСТРОЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКОГО МЕХАНИЗМА

В соответствии с алгоритмом из [5] для разработки кинетического механизма окисления углеводорода C_nH_{2n+2} используется механизм его предыдущего аналога в гомологическом ряду: $C_{(n-1)}H_{2(n-1)+2}$. Это относится и к реагентам, и к реакциям. Для н-пентана предыдущим аналогом в гомологическом ряду является н-бутан. Поэтому за основу построения механизма окисления и горения C_5H_{12} взят механизм окисления и горения C_4H_{10} [5]. Последний включает 54 частицы и 288 обратимых реакций. По сравнению с механизмом окисления н-бутана в кинетический механизм н-пентана потребовалось ввести 9 новых частиц и 97 элементарных актов, так что в новый механизм окисления н-пентана включено 63 частицы и 385 реакций.

С помощью специально разработанной вычислительной программы и алгоритма из [5] были отобраны дополнительные частицы (см. табл. 1, включающую энтальпию ΔH_{f298}^0 , энтропию S_{298}^0 и теплоемкости при постоянном давлении $c_p = c_0 + c_1T/10^3 + c_2T^2/10^6 + c_3T^3/10^9$) и реакции (табл. 2).

Известно, что критические явления в химической кинетике, в том числе возникновение холодного и/или голубого пламени при многостадийном самовоспламенении, многофункциональны и наблюдаются при определенном соотношении

скоростей разных элементарных актов. Как правило, для адекватного описания таких критических явлений требуется корректировка констант скоростей в диапазоне значений, допустимом теорией, или в пределах экспериментальных погрешностей. Для нового механизма окисления н-пентана такая корректировка потребовалась лишь применительно к ограниченному числу реакций (реакций н-пентана с гидроперекисными радикалами и реакций пентанового радикала с молекулярным кислородом).

ПРОВЕРКА МЕХАНИЗМА

Полученный кинетический механизм проверили, применив его к описанию результатов опытов по окислению и самовоспламенению C_5H_{12} , имеющихся в литературе. Для кинетических расчетов использовали стандартную кинетическую программу [5].

Опыты работы [8]

Опыты из [8] относятся к области относительно невысоких давлений и температур. На рис. 1 представлены расчетные зависимости температуры (а) и концентраций основных продуктов реакции (б) от времени при самовоспламенении разбавленной азотом и аргоном н-пентано-кислородной смеси, характерные для низких и средних начальных температур. Первый ступенчатый подъем температуры на рис. 1а при $t \sim 63$ мс связан с возникновением холодного пламени. В момент времени $t \sim 72$ мс в смеси возникает голубое пламя, приводящее ко второму ступенчатому подъему температуры. При $t \sim 76$ мс в смеси возникает горячее пламя (взрыв), и температура быстро повышается до ~ 2500 К. Таким образом

Таблица 2. Механизм окисления и горения *n*-пентана

Номер реакции	Реакция	<i>A</i> , л, моль, с	<i>E/R</i> , К
1	$C_5H_{12} + O_2 = C_5H_{11} + HO_2$	0.400E+10	0.239E+05
2	$C_5H_{12} + OH = C_5H_{11} + H_2O$	0.630E+10	0.600E+03
3	$C_5H_{12} + H = C_5H_{11} + H_2$	0.930E+11	0.403E+04
4	$C_5H_{12} + O = C_5H_{11} + OH$	0.505E+12	0.483E+04
5	$C_5H_{12} + HO_2 = C_5H_{11} + H_2O_2$	0.600E+09	0.856E+04
6	$C_5H_{10} + H = C_5H_{11}$	0.189E+10	0.315E+03
7	$C_5H_{11} + O_2 = C_5H_{10} + HO_2$	0.220E+10	0.800E+04
8	$C_5H_{11} + OH = C_5H_{10} + H_2O$	0.600E+10	0.000E+00
9	$C_5H_{12} = H + C_5H_{11}$	0.359E+14	0.376E+05
10	$C_5H_{12} = CH_3 + C_4H_9$	0.404E+16	0.421E+05
11	$C_5H_{12} = C_2H_5 + C_3H_7$	0.195E+17	0.428E+05
12	$C_5H_{11} + H = C_5H_{10} + H_2$	0.600E+10	0.000E+00
13	$C_5H_{11} + CH_3 = C_5H_{10} + CH_4$	0.351E+09	-0.106E+03
14	$C_5H_{11} + C_2H_5 = C_5H_{10} + C_2H_6$	0.158E+11	0.466E+03
15	$C_5H_{11} + C_3H_7 = C_5H_{10} + C_3H_8$	0.138E+09	0.488E+03
16	$C_5H_{11} + C_4H_9 = C_5H_{10} + C_4H_{10}$	0.138E+09	0.488E+03
17	$C_5H_{11} + O = C_5H_{10} + OH$	0.200E+12	0.000E+00
18	$C_5H_{11} + O_2 = C_5H_{11}O_2$	0.400E+08	-0.500E+03
19	$C_5H_{12} + CH_3O_2 = C_5H_{11} + CH_3O_2H$	0.100E+11	0.650E+04
20	$C_5H_{12} + C_2H_5O_2 = C_5H_{11} + C_2H_5O_2H$	0.100E+11	0.650E+04
21	$C_5H_{12} + C_3H_7O_2 = C_5H_{11} + C_3H_7O_2H$	0.100E+11	0.650E+04
22	$C_5H_{12} + C_4H_9O_2 = C_5H_{11} + C_4H_9O_2H$	0.100E+11	0.650E+04
23	$C_5H_{12} + C_5H_{11}O_2 = C_5H_{11} + C_5H_{12}O_2$	0.100E+11	0.650E+04
24	$C_5H_{12}O_2 = C_5H_{11}O + OH$	0.500E+16	0.200E+05
25	$C_5H_{11}O = CH_2O + C_4H_9$	0.158E+15	0.797E+04
26	$C_5H_{11}O = CH_3CHO + C_3H_7$	0.312E+15	0.113E+05
27	$C_5H_{11}O = C_2H_5CHO + C_2H_5$	0.374E+15	0.103E+05
28	$C_5H_{11}O = C_4H_8O + CH_3$	0.775E+14	0.108E+05
29	$C_5H_{11}O = C_5H_{10}O + H$	0.688E+12	0.626E+04
30	$C_5H_{11}O_2 + H = C_5H_{11}O + OH$	0.236E+11	-0.161E+04
31	$C_5H_{11}O_2 + CH_3 = C_5H_{11}O + CH_3O$	0.364E+09	-0.166E+03
32	$C_5H_{11}O_2 + C_2H_5 = C_5H_{11}O + C_2H_5O$	0.827E+09	-0.649E+03
33	$C_5H_{11}O_2 + C_3H_7 = C_5H_{11}O + C_3H_7O$	0.630E+09	0.000E+00
34	$C_5H_{11}O_2 + C_4H_9 = C_5H_{11}O + C_4H_9O$	0.630E+09	0.000E+00
35	$C_5H_{11}O_2 + C_5H_{11} = C_5H_{11}O + C_5H_{11}O$	0.630E+09	0.000E+00
36	$C_5H_{11}O_2 + CH_2O = C_5H_{12}O_2 + HCO$	0.320E+09	0.564E+04
37	$C_5H_{11}O_2 + CH_3CHO = C_5H_{12}O_2 + CH_3CO$	0.315E+09	0.560E+04
38	$C_5H_{11}O_2 + C_2H_5CHO = C_5H_{12}O_2 + C_2H_5CO$	0.315E+09	0.554E+04
39	$C_5H_{11}O_2 + C_4H_8O = C_5H_{12}O_2 + C_4H_7O$	0.315E+09	0.554E+04
40	$C_5H_{11}O_2 + C_5H_{10}O = C_5H_{12}O_2 + C_5H_9O$	0.315E+09	0.554E+04
41	$C_5H_{11} + HO_2 = C_5H_{11}O + OH$	0.300E+11	0.000E+00
42	$C_5H_{11} + O_2 = C_5H_{10}O + OH$	0.400E+10	0.900E+04
43	$C_5H_{11} + C_2H_5 = C_5H_{12} + C_2H_4$	0.625E+09	0.335E+03
44	$C_5H_{11} + C_3H_7 = C_5H_{12} + C_3H_6$	0.190E+10	0.000E+00
45	$C_5H_{11} + C_4H_9 = C_5H_{12} + C_4H_8$	0.190E+10	0.000E+00
46	$C_5H_{11} + C_5H_{11} = C_5H_{12} + C_5H_{10}$	0.190E+10	0.000E+00
47	$C_5H_{11} + O_2 = CH_2O + C_4H_9O$	0.400E+09	0.700E+04
48	$C_5H_{11} + O_2 = CH_3CHO + C_3H_7O$	0.400E+09	0.700E+04
49	$C_5H_{11} + O_2 = C_2H_5CHO + C_2H_5O$	0.400E+09	0.700E+04

Таблица 2. Окончание

Номер реакции	Реакция	A, л, моль, с	E/R, К
50	$C_5H_{11} + O_2 = C_4H_8O + CH_3O$	0.400E+09	0.700E+04
51	$C_5H_{11} + OH = CH_3 + C_4H_9O$	0.185E+11	-0.194E+04
52	$C_5H_{11} + OH = C_2H_5 + C_3H_7O$	0.891E+11	0.417E+03
53	$C_5H_{11} + OH = C_3H_7 + C_2H_5O$	0.117E+12	-0.232E+03
54	$C_5H_{11} + OH = C_4H_9 + CH_3O$	0.107E+11	0.480E+03
55	$C_5H_{11} + H = CH_3 + C_4H_9$	0.388E+11	0.546E+03
56	$C_5H_{11} + H = C_2H_5 + C_3H_7$	0.187E+12	0.318E+03
57	$C_5H_{11} + H = CH_2 + C_4H_{10}$	0.423E+08	0.302E+04
58	$C_5H_{11} + H = C_2H_4 + C_3H_8$	0.722E+07	-0.641E+04
59	$C_5H_{11} + H = C_3H_6 + C_2H_6$	0.251E+10	-0.677E+04
60	$C_5H_{11} + H = C_4H_8 + CH_4$	0.116E+08	-0.711E+04
61	$C_5H_{11} + O = H + C_5H_{10}O$	0.702E+09	0.565E+03
62	$C_5H_{11} + O = CH_3 + C_4H_8O$	0.791E+11	-0.952E+03
63	$C_5H_{11} + O = C_2H_5 + C_2H_5CHO$	0.381E+12	-0.118E+04
64	$C_5H_{11} + O = C_3H_7 + CH_3CHO$	0.318E+12	-0.111E+04
65	$C_5H_{11} + O = C_4H_9 + CH_2O$	0.162E+12	-0.352E+01
66	$C_5H_9O + HO_2 = C_5H_{10}O + O_2$	0.530E+08	0.000E+00
67	$C_5H_{10}O + OH = C_5H_9O + H_2O$	0.100E+11	0.000E+00
68	$C_5H_{10}O + H = C_5H_9O + H_2$	0.140E+11	0.165E+04
69	$C_5H_{10}O + O = C_5H_9O + OH$	0.568E+10	0.780E+03
70	$C_5H_{10}O + HO_2 = C_5H_9O + H_2O_2$	0.600E+09	0.500E+04
71	$C_4H_9 + HCO = C_5H_{10}O$	0.223E+11	0.352E+01
72	$C_4H_9 + CO = C_5H_9O$	0.187E+09	0.242E+04
73	$C_5H_9O + H = C_4H_9 + HCO$	0.485E+10	0.240E+04
74	$C_5H_9O + O = C_4H_9O + CO$	0.369E+10	0.646E+03
75	$C_5H_{10} + OH = C_5H_9 + H_2O$	0.900E+11	0.325E+04
76	$C_5H_9 + H_2 = C_5H_{10} + H$	0.853E+11	0.533E+04
77	$C_5H_9 + O_2 = C_3H_7O_2 + C_2H_2$	0.242E+11	0.396E+04
78	$C_5H_{10} + HCO = C_5H_9 + CH_2O$	0.600E+11	0.900E+04
79	$C_5H_{10} + CH_3 = C_5H_9 + CH_4$	0.107E+09	0.268E+04
80	$C_5H_{10} + C_2H_5 = C_5H_9 + C_2H_6$	0.481E+10	0.325E+04
81	$C_5H_{10} + C_3H_7 = C_5H_9 + C_3H_8$	0.420E+08	0.328E+04
82	$C_5H_{10} + C_4H_9 = C_5H_9 + C_4H_{10}$	0.420E+08	0.328E+04
83	$C_3H_7 + C_2H_2 = C_5H_9$	0.141E+10	0.143E+04
84	$C_5H_{10} = C_2H_3 + C_3H_7$	0.390E+14	0.379E+05
85	$C_5H_{10} = C_3H_5 + C_2H_5$	0.140E+14	0.446E+05
86	$C_5H_{10} = C_4H_7 + CH_3$	0.289E+13	0.439E+05
87	$C_5H_{10} + O_2 = C_5H_9 + HO_2$	0.600E+11	0.236E+05
88	$C_5H_{10} + O = C_4H_9 + HCO$	0.404E+10	0.226E+03
89	$C_5H_9 + OH = C_4H_9 + HCO$	0.485E+10	-0.352E+01
90	$C_5H_9 + H = C_3H_8 + C_2H_2$	0.917E+10	0.362E+03
91	$C_5H_9 + O = C_4H_9 + CO$	0.485E+10	-0.352E+01
92	$C_5H_9 + O = C_3H_7O + C_2H_2$	0.405E+11	-0.662E+02
93	$CH_3 + C_4H_9 = C_5H_{10} + H_2$	0.248E+14	0.191E+05
94	$C_2H_5 + C_3H_7 = C_5H_{10} + H_2$	0.513E+13	0.193E+05
95	$C_5H_{10} + H + H = CH_3 + C_4H_9$	0.356E+10	-0.415E+04
96	$C_5H_{10} + H + H = C_2H_5 + C_3H_7$	0.172E+11	-0.438E+04

далее следует механизм окисления и горения C_4H_{10}

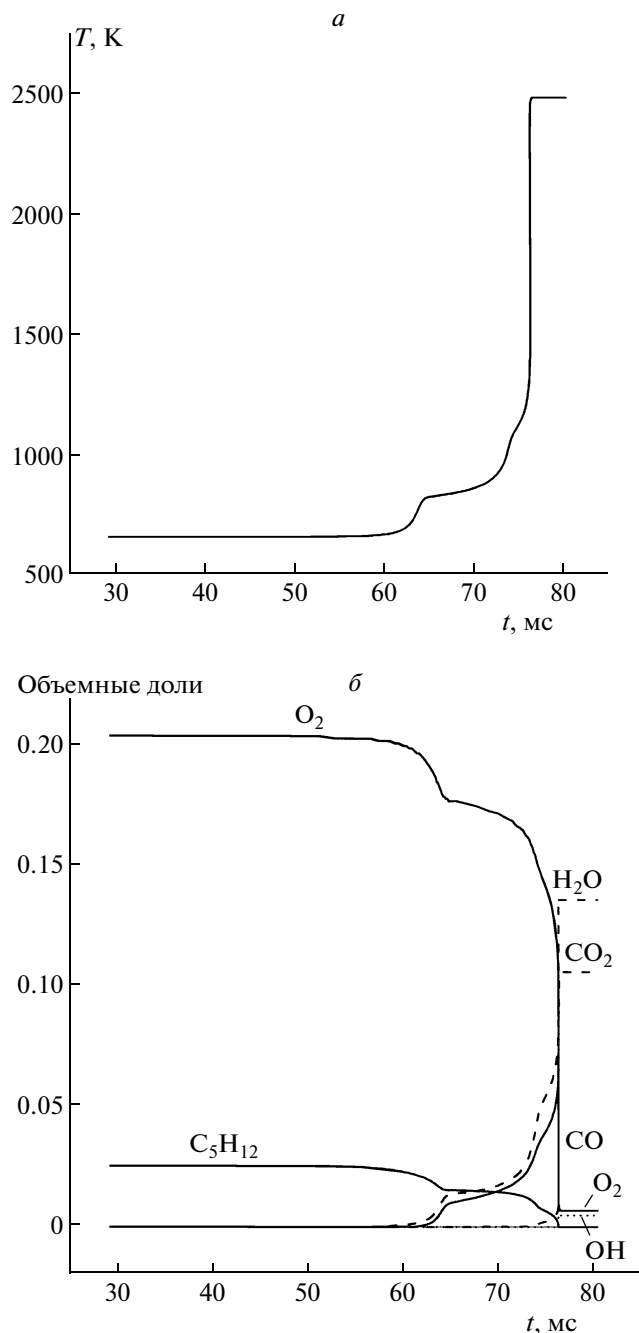


Рис. 1. Расчетные зависимости температуры (а) и концентраций основных (б) продуктов реакции от времени при самовоспламенении стехиометрической смеси $2.54\%C_5H_{12} - 20.4\%O_2 - N_2 - Ar$ при начальной температуре $T_0 = 658$ К и начальном давлении $P_0 = 6.8$ атм.

проявляется многостадийность самовоспламенения н-пентана: последовательно возникают холодное, голубое и горячее пламена.

Ускорение реакции в холодном пламени — следствие распада алкилгидроперекиси (гидроперекиси пентила $C_5H_{11}O_2H$) с образованием гидроксила и оксирадикала. Такое ускорение реак-

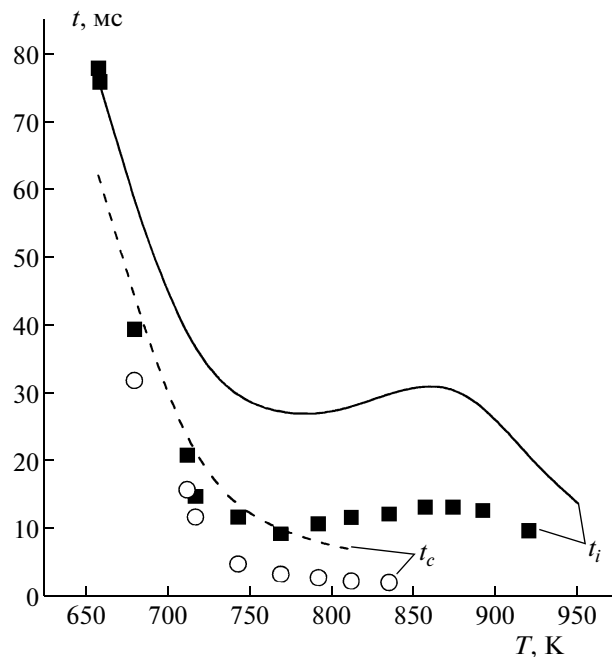


Рис. 2. Сравнение расчетных (кривые) и измеренных в [8] (точки) задержек самовоспламенения t_i и t_c при разных начальных температурах. Состав смеси: $2.54\%C_4H_{10} - 20.4\%O_2 - N_2 - Ar$, начальное давление $P_0 = 6.8 - 9.2$ атм.

ции приводит к эффекту отрицательного температурного коэффициента скорости реакции, когда при более высокой начальной температуре суммарное время задержки самовоспламенения t_i оказывается больше, чем при низкой начальной температуре. Это видно из рис. 2, где, кроме t_i , представлены времена задержки возникновения холодного пламени, t_c . Отметим, что расчетные времена t_i и t_c здесь определялись так же, как и в [5].

Возникновение голубого пламени связано с распадом перекиси водорода H_2O_2 . Холодное и голубое пламена дают пики концентрации гидроксила (рис. 3), что является следствием последовательного распада алкилгидроперекиси и перекиси водорода (рис. 4).

При самовоспламенении н-пентана при высоких давлениях холодные и голубые пламена зарегистрированы в опытах на адиабатической машине быстрого сжатия. На рис. 5, заимствованном из [9], при начальном давлении сжатия 0.33 атм зарегистрировано возникновение холодного и голубого пламен соответственно в моменты времени ~ 0.23 и ~ 0.32 мс. Затем в момент времени ~ 0.33 мс реакция переходит в стадию горячего взрыва (рис. 5 на стр. 375 из [9], хотя авторы не обращают внимание на это явление).

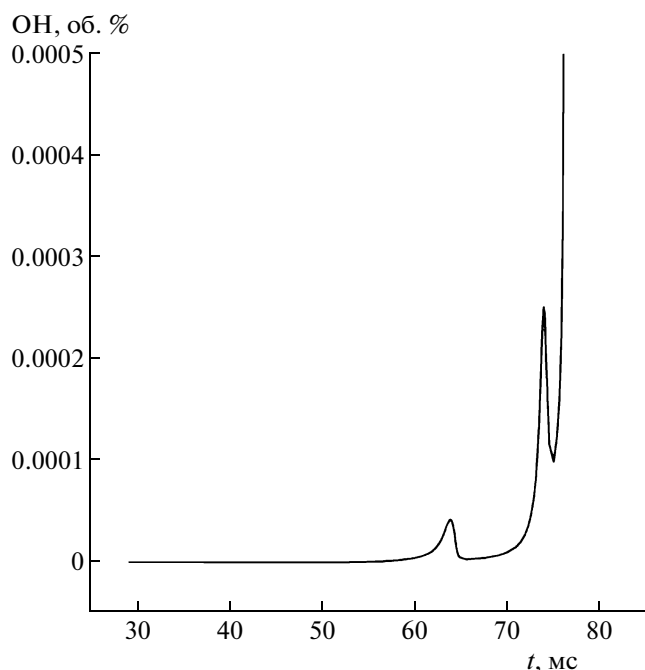


Рис. 3. Расчетная зависимость концентрации гидроксила OH от времени при многостадийном самовоспламенении стехиометрической смеси $2.54\% \text{C}_5\text{H}_{12} - 20.4\% \text{O}_2 - \text{N}_2 - \text{Ar}$ при начальной температуре $T_0 = 658 \text{ K}$ и начальном давлении $P_0 = 6.8 \text{ атм}$.

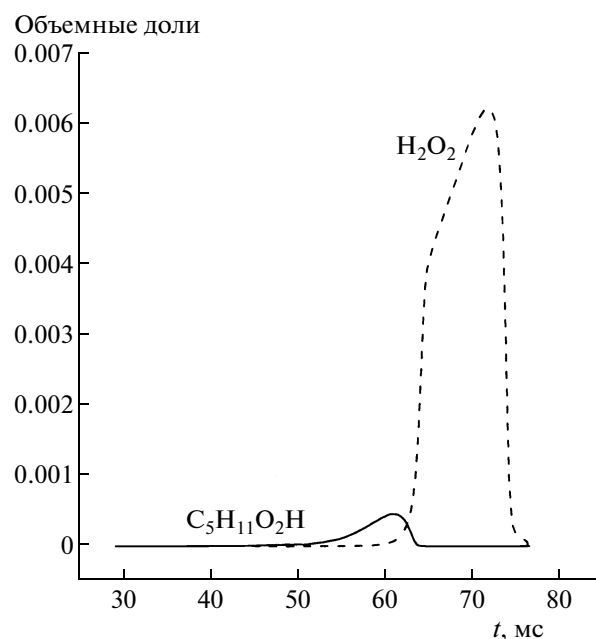


Рис. 4. Расчетные зависимости концентраций перекисей $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{H}$ и H_2O_2 от времени при многостадийном самовоспламенении стехиометрической смеси $2.54\% \text{C}_5\text{H}_{12} - 20.4\% \text{O}_2 - \text{N}_2 - \text{Ar}$ при начальной температуре $T_0 = 658 \text{ K}$ и начальном давлении $P_0 = 6.8 \text{ атм}$.

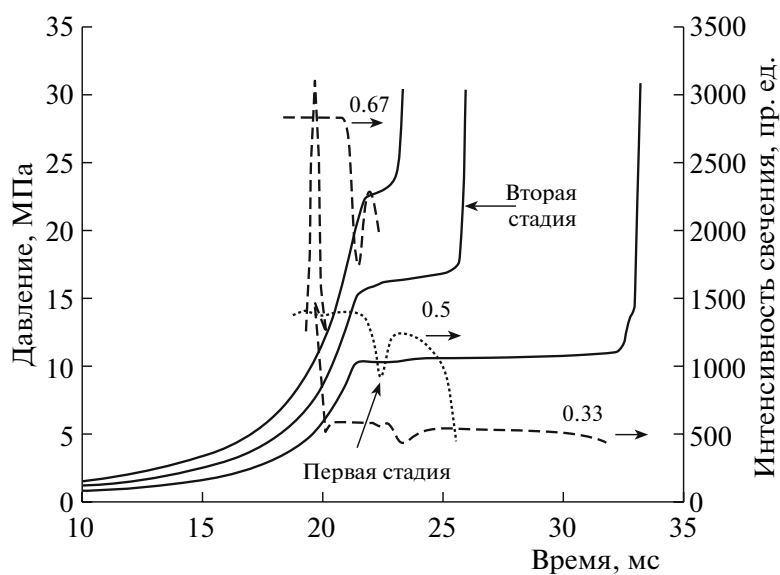


Рис. 5. Результаты опытов по самовоспламенению смеси $2.04\% \text{C}_5\text{H}_{12} - 16.32\% \text{O}_2 - \text{Ar}$ в адиабатической машине быстрого сжатия при начальных давлениях 0.67, 0.5 и 0.33 атм [9].

Опыты работы [10]

На рис. 6 представлено сравнение расчетных (прямая) и измеренных в [10] (точки) задержек самовоспламенения н-пентана при высоких на-

чальных температурах. Экспериментальные точки относятся к составу смеси $2.04\% \text{C}_5\text{H}_{12} - 16.32\% \text{O}_2 - \text{Ar}$ при давлении $P_0 = 8.27 - 9.46 \text{ атм}$. Видно удовлетворительное согласие между опытными и расчетными данными.

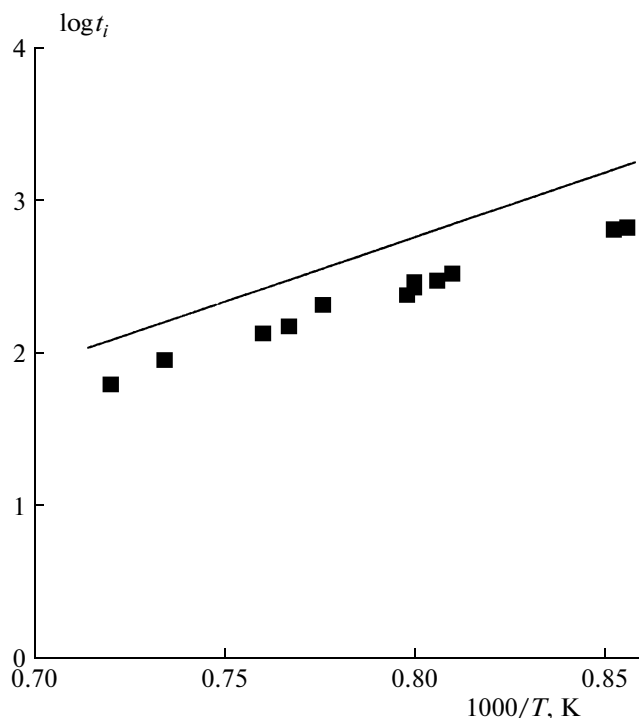


Рис. 6. Сравнение расчетной зависимости t_i от температуры (линия) с экспериментальными данными из [10] (точки) для задержек самовоспламенения t_i (в мкс) смеси 2.04% C_5H_{12} – 16.32% O_2 – Ar при давлениях $P_0 = 8.27$ –9.46 атм.

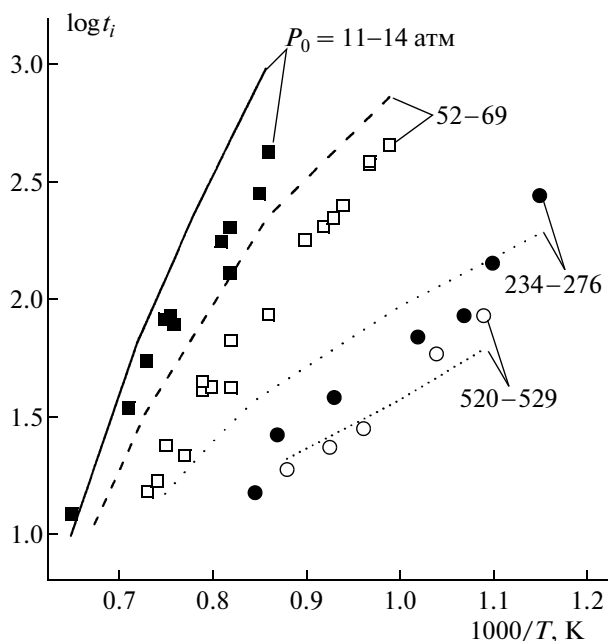


Рис. 7. Сравнение расчетов (кривые) с экспериментальными данными из [11] (точки) для задержек самовоспламенения t_i (в мкс) смеси 1.27% C_5H_{12} – 20.64% O_2 – N_2 при давлениях $P_0 = 11$ –529 атм и разных температурах.

Опыты работы [11]

На рис. 7 представлено сравнение расчетных (кривые) и измеренных в [11] (точки) задержек самовоспламенения n -пентана при высоких начальных температурах и давлениях. В опытах [11] использовали смесь 1.27% C_5H_{12} – 20.64% O_2 при давлениях $P_0 = 11$ –529 атм. Можно отметить удовлетворительное согласие между опытными и расчетными данными.

Опыты по распространению пламени [12, 13]

Для дальнейшей проверки кинетического механизма провели расчеты скорости распространения ламинарного пламени u_n в стехиометрической n -пентановоздушной смеси при нормальных условиях ($P_0 = 1$ атм, начальная температура $T_0 = 293$ К). Методика расчета подробно описана в [14]. Расчетное значение скорости ламинарного пламени для стехиометрической смеси равно $u_n = 29.3$ см/с. Соответствующие измеренные значения: $u_n = 36$ см/с [12] и 43 см/с [13].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен кинетический механизм окисления и горения n -пентана. Механизм имеет статус неэмпирического детального механизма, так как составляющие его элементарные реакции имеют кинетическое обоснование. Он основан на двух допущениях: в нем не учитываются реакции двойного присоединения кислорода (сначала к перекисному радикалу, а затем к его изомеризованной форме) и не рассматриваются изомерные соединения и их производные. При низкотемпературном самовоспламенении механизм обеспечивает стабильность реакции окисления n -пентана в виде холодных и голубых пламен. Проведено сопоставление результатов расчетов с известными экспериментальными данными. Получено удовлетворительное согласие результатов в широком диапазоне начальных условий по давлению и температуре, а также по составу исходной смеси. Полученный механизм планируется использовать для разработки детального механизма окисления и горения n -гексана.

Работа выполнена при поддержке Российским фондом фундаментальных исследований (гранты № 08-08-00068-а и № 07-08-00558-а).

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. Buda F., Bounaceur R. et al. // Combust. and Flame. 2005. V. 142. P. 170.

3. Соколик А.С. Самовоспламенение, пламя и детонация в газах. М: Изд-во АН СССР, 1960.
4. Lewis B., Elbe G. Combustion, Flames and Explosions of Gases. Orlando, FL: Acad. Press, 1987.
5. Басевич В.Я., Беляев А.А., Фролов С.М. // Хим. физика. 2007. Т. 26. № 7. С. 37.
6. Westbrook C.K. // AIAA J. 1986. V. 24. P. 2002.
7. Chakir A., Bellimam M. et al. // Combust. Sci. and Technol. 1991. V. 71. P. 239.
8. Ribaucour M., Minetti R., Sochet L.R. // Proc. 27th Sympos. (Intern.) on Combust. Pittsburgh, PA: The Combust. Inst., 1998. P. 345.
9. Westbrook C.K., Curran H.J. et al. // Proc. 27th Sympos. (Intern.) on Combust. Pittsburgh, PA: The Combust. Inst., 1998. P. 371.
10. Burcat A., Scheller K., Lifshitz A. // Combust. and Flame. 1971. V. 16. P. 29.
11. Zhukov V.P., Sechenov V.A., Starikovskii A.Y. // Combust. and Flame. 2005. V. 140. P. 196.
12. Gerstein M., Levine O., Wong E.L. // J. Amer. Chem. Soc. 1951. V. 73. P. 418.
13. Gibbs G.I., Calcote H.F. // J. Chem. and Engin. Data. 1959. V. 4. P. 226.
14. Беляев А.А., Посвянский В.С. // Алгоритмы и программы. Информ. бюлл. гос. фонда алгоритмов и программ СССР. 1985. № 3. С. 35.