
**ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ
И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ**

УДК 541.126

**МЕХАНИЗМЫ ОКИСЛЕНИЯ И ГОРЕНИЯ
НОРМАЛЬНЫХ АЛКАНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ:
ПЕРЕХОД ОТ C₁–C₅ К C₆H₁₄**

© 2010 г. В. Я. Басевич, А. А. Беляев, С. М. Фролов

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

E-mail: basevich@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 29.06.2009

Предложенный ранее алгоритм построения оптимального механизма низко- и высокотемпературного окисления и горения нормальных парафиновых углеводородов с главными процессами, определяющими скорость реакции и образование основных промежуточных и конечных продуктов, применен к н-гексану. Механизм имеет статус неэмпирического детального механизма, так как все элементарные реакции имеют кинетическое обоснование. Механизм характеризуется двумя особенностями: 1) в нем отсутствуют реакции двойного присоединения кислорода (сначала к перекисному радикалу, а затем к его изомеризованной форме) и 2) в нем не рассматриваются в качестве промежуточных частиц изомерные соединения и их производные. Применение алгоритма к н-гексану привело к созданию нового, достаточно компактного кинетического механизма. Проведено сопоставление расчетов с опытными данными. Показано, что новый механизм позволяет правильно описать стадийность низкотемпературного самовоспламенения в виде последовательного появления холодных и голубых пламен.

Ключевые слова: алканы, горение, окисление, механизм.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время на основе многообразия промежуточных стабильных молекул и радикалов в реакциях окисления и горения для высших углеводородов предлагаются детальные механизмы, содержащие сотни компонентов и тысячи реакций. Например, в [1] для н-гептана предложена схема, содержащая 650 компонентов и 2300 реакций, а в [2] для н-декана – схема с 715 компонентами и 3872 реакциями. Несмотря на ряд бесспорных достоинств таких детальных механизмов, их использование в многомерных газодинамических расчетах, в частности в расчетах турбулентного горения, затруднено ввиду их громоздкости. Кроме того, такие детальные механизмы не являются всеобъемлющими и в определенной степени ограничены. Простой подсчет показывает, что если учесть все возможные изомеры компонентов, включенных в кинетический механизм, и все возможные химические реакции, а также включить в механизм дополнительные реакции образования и расходования полиароматических соединений, сажи, фуллеренов и др., то заявленные в [1, 2] объемы механизмов могут быть намного превзойдены. На это накладываются неопределенности, связанные с отсутствием многих необходимых и достаточно проверенных данных по термодинамике и скоростям реакций. К тому же при внимательном рассмотрении многих опубликованных ки-

нетических механизмов оказывается, что они неприменимы к описанию многостадийного низкотемпературного окисления углеводородов, т.е. не воспроизводят наблюдаемые на опыте холодные и голубые пламена [3].

При численном моделировании многомерных реагирующих течений часто нужны не максимальные, а оптимальные кинетические механизмы, в которых учтены главные элементарные процессы, определяющие скорость реакции и образование основных промежуточных и конечных продуктов. Такие механизмы, даже если они достаточно короткие, не теряют статус неэмпирических детальных механизмов, поскольку все составляющие их элементарные реакции имеют кинетическое обоснование. Таким образом, существует путь неэкстенсивного построения детальных кинетических механизмов для моделирования окисления и горения углеводородов при ограничении многообразия продуктов и реакций, но сохранении основных каналов процесса и принципиально важных типов элементарных актов.

Известна большая общность в феноменологии окисления и горения парафиновых углеводородов [3, 4]. В данной работе использованный в [5] алгоритм построения химического механизма их окисления и горения применен для н-гексана (C₆H₁₄). В алгоритм заложен принцип неэкстен-

Таблица 1. Реагенты механизма окисления и горения *n*-гексана

Номер компонента	Формула	ΔH_{f298}^0 , кал/моль	S_{298}^0 , кал/моль · К	c_0	c_1	c_2	c_3
64	C_6H_{14}	-0.396E+05	0.932E+02	0.365E-01	0.138E+03	-0.742E+02	0.156E+02
65	C_6H_{13}	0.860E+04	0.969E+02	0.167E+01	0.128E+03	-0.720E+02	0.181E+02
66	$C_6H_{13}O_2$	-0.191E+05	0.115E+03	0.250E+01	0.154E+03	-0.938E+02	0.268E+02
67	$C_6H_{14}O_2$	-0.548E+05	0.114E+03	0.218E+01	0.157E+03	-0.936E+02	0.262E+02
68	$C_6H_{13}O$	-0.213E+05	0.106E+03	-0.217E+00	0.153E+03	-0.953E+02	0.289E+02
69	$C_6H_{12}O$	-0.600E+05	0.101E+03	0.108E+02	0.882E+02	0.519E+01	-0.377E+02
70	$C_6H_{11}O$	-0.248E+05	0.103E+03	0.108E+02	0.882E+02	0.519E+01	-0.377E+02
71	C_6H_{12}	-0.992E+04	0.925E+02	0.197E+01	0.120E+03	-0.640E+02	0.132E+02
72	C_6H_{11}	0.342E+05	0.917E+02	0.258E+01	0.107E+03	-0.528E+02	0.101E+02

сивного построения механизма, характеризующегося двумя особенностями: предполагается, что 1) низкотемпературное разветвление обязано 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. Ранее механизмы окисления C_6H_{14} уже предлагались (см., например, [6, 7]). Однако, как и в других упомянутых выше случаях, в [6, 7] не было показано, что эти механизмы адекватно описывают многостадийное окисление C_6H_{14} с образованием холодных и голубых пламен. Построение механизма окисления C_6H_{14} , основанного на принципе неэкстенсивности, необхо-

димо и важно для получения по этому же принципу механизмов окисления более сложных углеводородов.

ПОСТРОЕНИЕ МЕХАНИЗМА

В соответствии с использованным в [5] алгоритмом для разработки кинетического механизма окисления углеводорода C_nH_{2n+2} за основу берется механизм его аналога в гомологическом ряду с числом n атомов углерода, меньшим на единицу: $C_{n-1}H_{2(n-1)+2}$. Это относится и к реагентам, и к реакциям. Для *n*-гексана предыдущим аналогом в гомологическом ряду является пентан. Поэтому за основу построения механизма окисления и горения C_6H_{14} взят механизм окисления и горения C_5H_{12} [8]. Он включает 63 компонента и 387 реакций. В кинетический механизм *n*-гексана по сравнению с механизмом *n*-пентана вводятся 9 новых компонентов и 112 новых элементарных актов, так что полный объем кинетического механизма *n*-гексана содержит 72 компонента и 499 реакций. В табл. 1 и 2 представлены отобранные вычислительной программой [5] новые компоненты и их свойства (энтальпия ΔH_{f298}^0 , энтропия S_{298}^0 и теплоемкость при постоянном давлении: $c_p = c_0 + c_1T/10^3 + c_2T^2/10^6 + c_3T^3/10^9$), а также новые реакции и их аррениусовские параметры. Известно, что в кинетике критические явления, в том числе и такие, как возникновение холодного или голубого пламени при многостадийном самовоспламенении, многофункциональны и проявляются при определенном соотношении скоростей разных элементарных актов. Это означает, что простая подстановка приближенных значений важных определяющих кон-

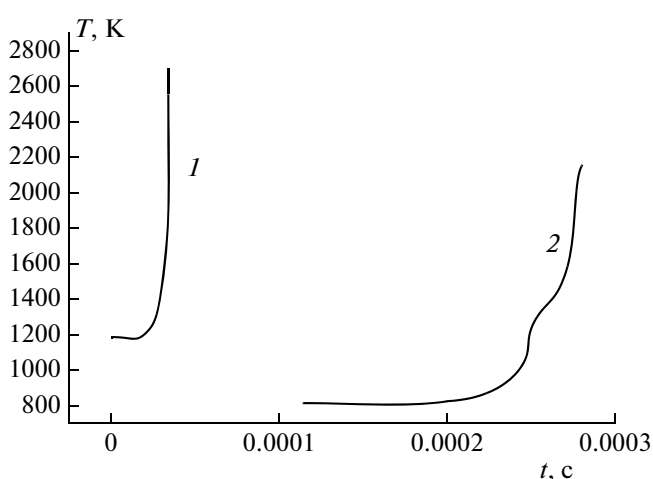


Рис. 1. Расчетные зависимости температуры от времени при самовоспламенении смеси 1.08% C_6H_{14} – воздух при начальной температуре $T_0 = 1190$ (1) и 820 K (2) и начальном давлении $P_0 = 220$ атм.

Таблица 2. Механизм окисления и горения н-гексана

Номер реакции	Реакция	A, л, моль, с	E/R, К
1	$C_6H_{14} + O_2 = C_6H_{13} + HO_2$	0.400E+10	0.239E+05
2	$C_6H_{14} + OH = C_6H_{13} + H_2O$	0.630E+10	0.600E+03
3	$C_6H_{14} + H = C_6H_{13} + H_2$	0.930E+11	0.403E+04
4	$C_6H_{14} + O = C_6H_{13} + OH$	0.506E+12	0.483E+04
5	$C_6H_{14} + HO_2 = C_6H_{13} + H_2O_2$	0.600E+09	0.856E+04
6	$C_6H_{12} + H = C_6H_{13}$	0.189E+10	0.315E+03
7	$C_6H_{13} + O_2 = C_6H_{12} + HO_2$	0.220E+10	0.800E+04
8	$C_6H_{13} + OH = C_6H_{12} + H_2O$	0.600E+10	0.000E+00
9	$C_6H_{14} = H + C_6H_{13}$	0.359E+14	0.376E+05
10	$C_6H_{14} = CH_3 + C_5H_{11}$	0.404E+16	0.421E+05
11	$C_6H_{14} = C_2H_5 + C_4H_9$	0.195E+17	0.428E+05
12	$C_6H_{14} = C_3H_7 + C_3H_7$	0.157E+17	0.428E+05
13	$C_6H_{13} + H = C_6H_{12} + H_2$	0.600E+10	0.000E+00
14	$C_6H_{13} + CH_3 = C_6H_{12} + CH_4$	0.351E+09	-0.106E+03
15	$C_6H_{13} + C_2H_5 = C_6H_{12} + C_2H_6$	0.103E+09	0.466E+03
16	$C_6H_{13} + C_3H_7 = C_6H_{12} + C_3H_8$	0.138E+09	0.488E+03
17	$C_6H_{13} + C_4H_9 = C_6H_{12} + C_4H_{10}$	0.138E+09	0.488E+03
18	$C_6H_{13} + C_5H_{11} = C_6H_{12} + C_5H_{12}$	0.138E+09	0.488E+03
19	$C_6H_{13} + O = C_6H_{12} + OH$	0.200E+12	0.000E+00
20	$C_6H_{13} + O_2 = C_6H_{13}O_2$	0.400E+08	-0.500E+03
21	$C_6H_{14} + CH_3O_2 = C_6H_{13} + CH_3O_2H$	1.000E+10	0.650E+04
22	$C_6H_{14} + C_2H_5O_2 = C_6H_{13} + C_2H_5O_2H$	1.000E+10	0.650E+04
23	$C_6H_{14} + C_3H_7O_2 = C_6H_{13} + C_3H_7O_2H$	1.000E+10	0.650E+04
24	$C_6H_{14} + C_4H_9O_2 = C_6H_{13} + C_4H_9O_2H$	1.000E+10	0.650E+04
25	$C_6H_{14} + C_5H_{11}O_2 = C_6H_{13} + C_5H_{11}O_2H$	1.000E+10	0.650E+04
26	$C_6H_{14} + C_6H_{13}O_2 = C_6H_{13} + C_6H_{13}O_2H$	1.000E+09	0.650E+04
27	$C_6H_{14}O_2 = C_6H_{13}O + OH$	0.499E+16	0.200E+05
28	$C_6H_{13}O = H_2CO + C_5H_{11}$	0.158E+15	0.797E+04
29	$C_6H_{13}O = CH_3CHO + C_4H_9$	0.312E+15	0.113E+05
30	$C_6H_{13}O = C_2H_5CHO + C_3H_7$	0.302E+15	0.103E+05
31	$C_6H_{13}O = C_4H_8O + C_2H_5$	0.374E+15	0.103E+05
32	$C_6H_{13}O = C_5H_{10}O + CH_3$	0.775E+14	0.108E+05
33	$C_6H_{13}O = C_6H_{12}O + H$	0.688E+12	0.626E+04
34	$C_6H_{13}O_2 + H = C_6H_{13}O + OH$	0.236E+11	-0.161E+04
35	$C_6H_{13}O_2 + CH_3 = C_6H_{13}O + CH_3O$	0.364E+09	-0.166E+03
36	$C_6H_{13}O_2 + C_2H_5 = C_6H_{13}O + C_2H_5O$	0.826E+09	-0.649E+03
37	$C_6H_{13}O_2 + C_3H_7 = C_6H_{13}O + C_3H_7O$	0.629E+09	0.000E+00
38	$C_6H_{13}O_2 + C_4H_9 = C_6H_{13}O + C_4H_9O$	0.629E+09	0.000E+00
39	$C_6H_{13}O_2 + C_5H_{11} = C_6H_{13}O + C_5H_{11}O$	0.629E+09	0.000E+00
40	$C_6H_{13}O_2 + C_6H_{13} = C_6H_{13}O + C_6H_{13}O$	0.629E+09	0.000E+00
41	$C_6H_{13}O_2 + H_2CO = C_6H_{14}O_2 + HCO$	0.320E+09	0.564E+04
42	$C_6H_{13}O_2 + CH_3CHO = C_6H_{14}O_2 + CH_3CO$	0.315E+09	0.560E+04
43	$C_6H_{13}O_2 + C_2H_5CHO = C_6H_{14}O_2 + C_2H_5CO$	0.315E+09	0.554E+04
44	$C_6H_{13}O_2 + C_4H_8O = C_6H_{14}O_2 + C_4H_7O$	0.315E+09	0.554E+04
45	$C_6H_{13}O_2 + C_5H_{10}O = C_6H_{14}O_2 + C_5H_9O$	0.315E+09	0.554E+04
46	$C_6H_{13}O_2 + C_6H_{12}O = C_6H_{14}O_2 + C_6H_{11}O$	0.315E+09	0.554E+04
47	$C_6H_{13} + HO_2 = C_6H_{13}O + OH$	0.300E+11	0.000E+00
48	$C_6H_{13} + O_2 = C_6H_{12}O + OH$	0.400E+10	0.900E+04
49	$C_6H_{13} + C_2H_5 = C_6H_{14} + C_2H_4$	0.625E+09	0.335E+03
50	$C_6H_{13} + C_3H_7 = C_6H_{14} + C_3H_6$	0.190E+10	0.000E+00
51	$C_6H_{13} + C_4H_9 = C_6H_{14} + C_4H_8$	0.190E+10	0.000E+00
52	$C_6H_{13} + C_5H_{11} = C_6H_{14} + C_5H_{10}$	0.190E+10	0.000E+00
53	$C_6H_{13} + C_6H_{13} = C_6H_{14} + C_6H_{12}$	0.190E+10	0.000E+00
54	$C_6H_{13} + O_2 = H_2CO + C_5H_{11}O$	0.400E+09	0.700E+04
55	$C_6H_{13} + O_2 = CH_3CHO + C_4H_9O$	0.400E+09	0.700E+04
56	$C_6H_{13} + O_2 = C_2H_5CHO + C_3H_7O$	0.400E+09	0.700E+04
57	$C_6H_{13} + O_2 = C_4H_8O + C_2H_5O$	0.400E+10	0.700E+04
58	$C_6H_{13} + O_2 = C_5H_{10}O + CH_3O$	0.400E+09	0.700E+04

Таблица 2. Окончание

Номер реакции	Реакция	A, л, моль, с	E/R, К
59	$C_6H_{13} + OH = CH_3 + C_5H_{11}O$	0.185E+11	-0.194E+04
60	$C_6H_{13} + OH = C_2H_5 + C_4H_9O$	0.891E+11	0.417E+03
61	$C_6H_{13} + OH = C_3H_7 + C_3H_7O$	0.719E+11	0.413E+03
62	$C_6H_{13} + OH = C_4H_9 + C_2H_5O$	0.117E+12	-0.232E+03
63	$C_6H_{13} + OH = C_5H_{11} + CH_3O$	0.107E+11	0.480E+03
64	$C_6H_{13} + H = CH_3 + C_5H_{11}$	0.388E+11	0.546E+03
65	$C_6H_{13} + H = C_2H_5 + C_4H_9$	0.187E+12	0.318E+03
66	$C_6H_{13} + H = C_3H_7 + C_3H_7$	0.151E+12	0.314E+03
67	$C_6H_{13} + H = CH_2 + C_5H_{12}$	0.649E+10	0.302E+04
68	$C_6H_{13} + H = C_2H_4 + C_4H_{10}$	0.111E+10	-0.641E+04
69	$C_6H_{13} + H = C_3H_6 + C_3H_8$	0.272E+10	-0.675E+04
70	$C_6H_{13} + H = C_4H_8 + C_2H_6$	0.251E+10	-0.677E+04
71	$C_6H_{13} + H = C_5H_{10} + CH_4$	0.178E+10	-0.711E+04
72	$C_6H_{13} + O = H + C_6H_{12}O$	0.702E+09	0.565E+03
73	$C_6H_{13} + O = CH_3 + C_5H_{10}O$	0.791E+11	-0.952E+03
74	$C_6H_{13} + O = C_2H_5 + C_4H_8O$	0.381E+12	-0.118E+04
75	$C_6H_{13} + O = C_3H_7 + C_2H_5CHO$	0.308E+12	-0.118E+04
76	$C_6H_{13} + O = C_4H_9 + CH_3CHO$	0.318E+12	-0.111E+04
77	$C_6H_{13} + O = C_5H_{11} + H_2CO$	0.162E+12	-0.352E+01
78	$C_6H_{11}O + HO_2 = C_6H_{12}O + O_2$	0.530E+08	0.000E+00
79	$C_6H_{12}O + OH = C_6H_{11}O + H_2O$	0.100E+11	0.000E+00
80	$C_6H_{12}O + H = C_6H_{11}O + H_2$	0.140E+11	0.165E+04
81	$C_6H_{12}O + O = C_6H_{11}O + OH$	0.568E+10	0.780E+03
82	$C_6H_{12}O + HO_2 = C_6H_{11}O + H_2O_2$	0.600E+09	0.500E+04
83	$C_5H_{11} + HCO = C_6H_{12}O$	0.223E+11	0.352E+01
84	$C_5H_{11} + CO = C_6H_{11}O$	0.187E+09	0.242E+04
85	$C_6H_{11}O + H = C_5H_{11} + HCO$	0.485E+10	0.240E+04
86	$C_6H_{11}O + O = C_5H_{11}O + CO$	0.369E+10	0.646E+03
87	$C_6H_{12} + OH = C_6H_{11} + H_2O$	0.900E+11	0.325E+04
88	$C_6H_{11} + H_2 = C_6H_{12} + H$	0.853E+11	0.533E+04
89	$C_6H_{11} + O_2 = C_4H_9O_2 + C_2H_2$	0.242E+11	0.396E+04
90	$C_6H_{12} + HCO = C_6H_{11} + H_2CO$	0.600E+11	0.900E+04
91	$C_6H_{12} + CH_3 = C_6H_{11} + CH_4$	0.107E+09	0.268E+04
92	$C_6H_{12} + C_2H_5 = C_6H_{11} + C_2H_6$	0.313E+08	0.325E+04
93	$C_6H_{12} + C_3H_7 = C_6H_{11} + C_3H_8$	0.420E+08	0.328E+04
94	$C_6H_{12} + C_4H_9 = C_6H_{11} + C_4H_{10}$	0.420E+08	0.328E+04
95	$C_6H_{12} + C_5H_{11} = C_6H_{11} + C_5H_{12}$	0.420E+08	0.328E+04
96	$C_4H_9 + C_2H_2 = C_6H_{11}$	0.141E+10	0.143E+04
97	$C_6H_{12} = C_2H_3 + C_4H_9$	0.390E+14	0.379E+05
98	$C_6H_{12} = C_3H_5 + C_3H_7$	0.113E+14	0.446E+05
99	$C_6H_{12} = C_4H_7 + C_2H_5$	0.140E+14	0.446E+05
100	$C_6H_{12} = C_5H_9 + CH_3$	0.289E+13	0.439E+05
101	$C_6H_{12} + O_2 = C_6H_{11} + HO_2$	0.600E+11	0.236E+05
102	$C_6H_{12} + O = C_5H_{11} + HCO$	0.404E+10	0.226E+03
103	$C_6H_{11} + OH = C_5H_{11} + HCO$	0.485E+10	-0.352E+01
104	$C_6H_{11} + H = C_4H_{10} + C_2H_2$	0.917E+10	0.362E+03
105	$C_6H_{11} + O = C_5H_{11} + CO$	0.485E+10	-0.352E+01
106	$C_6H_{11} + O = C_4H_9O + C_2H_2$	0.405E+11	-0.662E+02
107	$CH_3 + C_5H_{11} = C_6H_{12} + H_2$	0.248E+14	0.191E+05
108	$C_2H_5 + C_4H_9 = C_6H_{12} + H_2$	0.513E+13	0.193E+05
109	$C_3H_7 + C_3H_7 = C_6H_{12} + H_2$	0.636E+13	0.193E+05
110	$C_4H_9 + C_2H_5 = C_6H_{12} + H_2$	0.513E+13	0.193E+05
111	$C_6H_{12} + H + H = CH_3 + C_5H_{11}$	0.356E+10	-0.500E+04
112	$C_6H_{12} + H + H = C_2H_5 + C_4H_9$	0.172E+11	-0.523E+04
113	$C_6H_{12} + H + H = C_3H_7 + C_3H_7$	0.139E+11	-0.524E+04
114	$C_6H_{12} + H + H = C_4H_9 + C_2H_5$	0.172E+11	-0.523E+04

(далее следует механизм окисления и горения C_1-C_5)

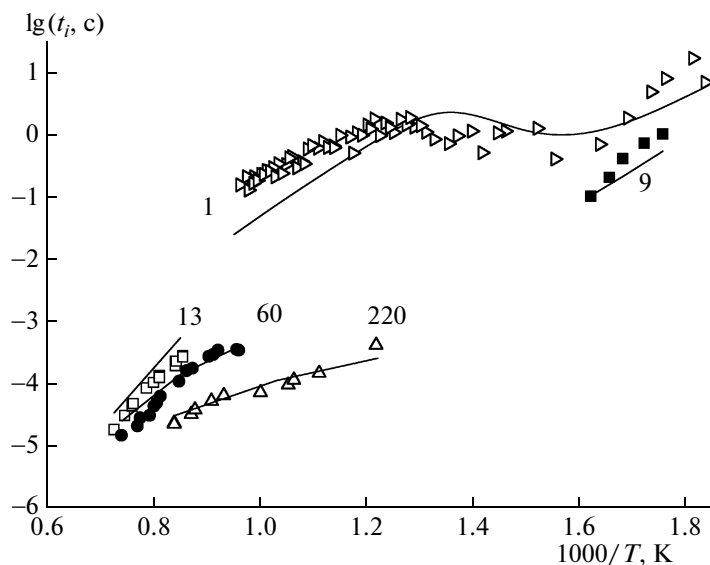


Рис. 2. Задержки самовоспламенения н-гексановоздушных смесей при разных температурах и давлениях. Линии – расчеты, точки – опыты. Нижняя группа точек: содержание горючего в смеси – 1.08% C_6H_{14} , начальное давление $P_0 = 13, 60$ и 220 атм [7]; верхняя группа точек: содержание горючего в смеси – 2.15% C_6H_{14} , начальное давление $P_0 = 1$ и 9 атм [8].

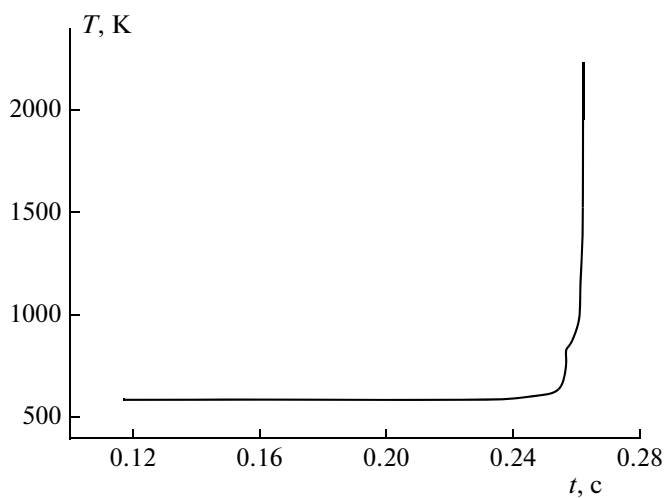


Рис. 3. Расчетная зависимость температуры от времени при самовоспламенении смеси 3.53% C_6H_{14} – воздух при начальной температуре $T_0 = 593$ К и начальном давлении $P_0 = 5$ атм.

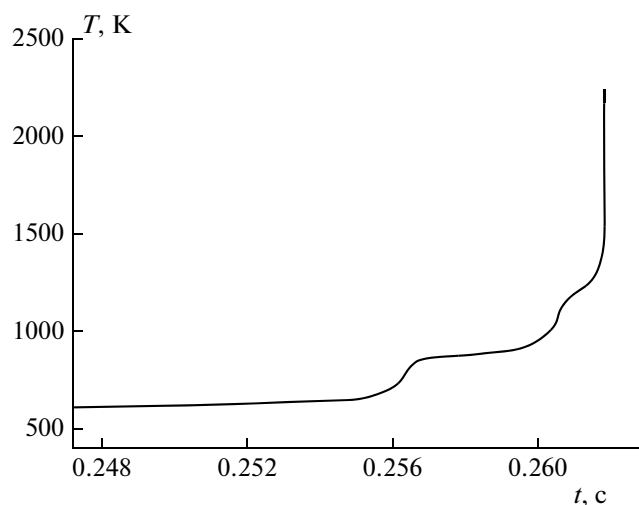


Рис. 4. Расчетная зависимость температуры от времени при самовоспламенении смеси 3.53% C_6H_{14} – воздух при начальной температуре $T_0 = 593$ К и начальном давлении $P_0 = 5$ атм (повышенное временное разрешение рис. 3).

стант скоростей не всегда позволяет получить ожидаемый результат. Поэтому для моделирования критических явлений требуются дополнительный анализ и подбор констант скоростей в диапазоне значений, допустимых теорией и не превосходящих экспериментальные погрешно-

сти. Для полученного кинетического механизма н-гексана такая корректировка потребовалась применительно к ограниченному числу реакций (реакций н-гексана с гидроперекисными радикалами и реакции гексанового радикала с молекулярным кислородом).

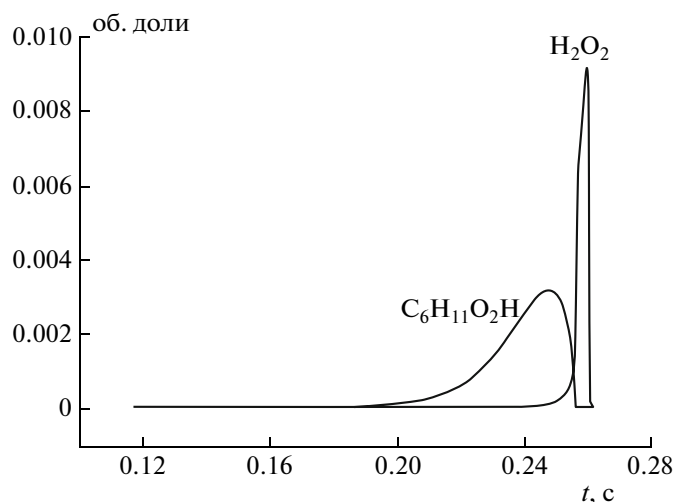


Рис. 5. Расчетные зависимости концентраций перекисей от времени при самовоспламенении смеси 3.53% C_6H_{14} – воздух при начальной температуре $T_0 = 593$ К и начальном давлении $P_0 = 5$ атм.

ПРОВЕРКА МЕХАНИЗМОВ

Построенный кинетический механизм проверили на известных примерах окисления и самовоспламенения C_6H_{14} , описанных в литературе. Расчеты проводили с использованием стандартной кинетической программы [5].

Опыты работ [7, 9]

На рис. 1 представлены типичные расчетные зависимости температуры от времени при самовоспламенении н-гексановоздушной смеси. При

высоких температурах (на рис. 1 – при 1190 К) самовоспламенение протекает как одностадийный процесс с плавным, почти экспоненциальным возрастанием температуры во времени. При более низких температурах (на рис. 1 – при 820 К) самовоспламенение протекает как двухстадийный процесс с первой стадией, отвечающей возникновению холодного пламени. На рис. 2 представлены расчетные задержки самовоспламенения при разных температурах и давлениях. Точки на рис. 2 соответствуют опытным данным, а линии – расчетам для смеси с коэффициентом избытка горючего $f = 0.5$ при начальном давлении $P_0 = 13, 60$ и 220 атм [7] и для стехиометрической смеси ($f = 1.0$) при начальном давлении $P_0 = 1$ и 9 атм [9]. Можно видеть удовлетворительное качественное и количественное согласие между опытными и расчетными данными.

Опыты работы [10]

На рис. 3 представлена типичная расчетная зависимость температуры от времени при самовоспламенении н-гексановоздушной смеси в диапазоне температур и давлений, используемом в опытах работы [10]. Ход температуры на рис. 3 воспринимается как двухстадийный, хотя фактически он является трехстадийным. Последнее обнаруживается при повышенном временном разрешении (рис. 4). Первый ступенчатый подъем температуры в момент времени $t \sim 0.256$ с связан с возникновением холодного пламени. В момент времени $t \sim 0.260$ с возникает второй ступенчатый подъем температуры, соответствующий голубому пламени. Затем в момент времени $t \sim 0.262$ с воз-

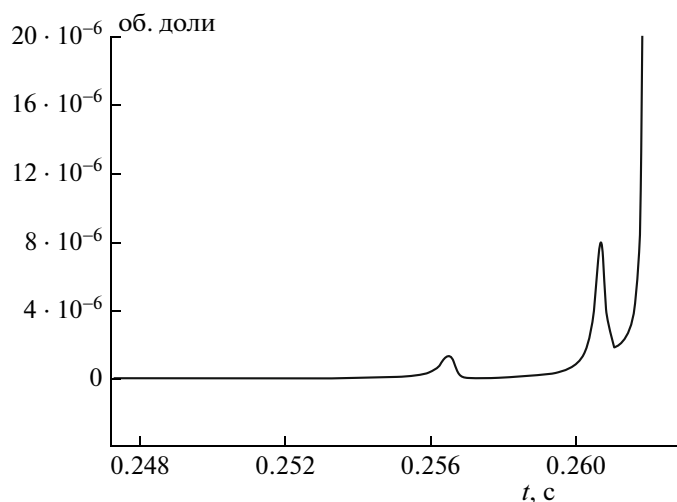


Рис. 6. Расчетная зависимость концентрации гидроксила от времени при самовоспламенении смеси 3.53% C_6H_{14} – воздух при начальной температуре $T_0 = 593$ К и начальном давлении $P_0 = 5$ атм.

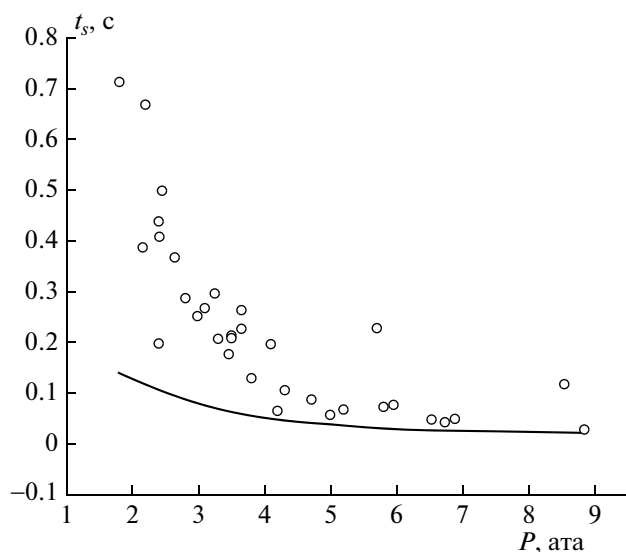


Рис. 7. Сравнение расчетных (кривые) и опытных (точки [10]) задержек самовоспламенения при разных давлениях для смеси 3.53% C_6H_{14} – воздух при начальной температуре $T_0 = 653–673$ К.

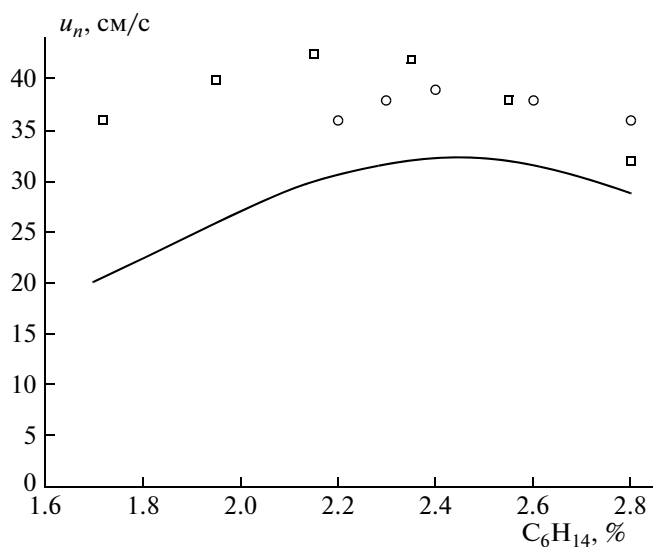


Рис. 8. Сравнение расчетной (кривая) и измеренной (кружки [12] и квадраты [13]) скорости распространения ламинарного пламени u_n от концентрации горючего в смеси н-гексана с воздухом при давлении 1 атм и температуре $T_0 = 293$ К.

никает горячее пламя и температура быстро поднимается до температуры горения. Так проявляется многостадийность самовоспламенения – последовательное появление холодного, голубого и горячего пламен. Ускорение реакции в холодном пламени есть следствие реакции разветвления при распаде алкилгидроперекиси (здесь – гидро-

перекиси гексила $C_6H_{13}O_2H$) с образованием гидроксила и оксирадикала. Возникновение голубого пламени связано с реакцией разветвления вследствие распада перекиси водорода H_2O_2 . Это видно при рассмотрении кинетических кривых для перекисей и двух пиков концентрации гидроксила на рис. 5 и 6. В экспериментах такое разделение стадий не всегда обнаруживается, по-видимому, вследствие возможных температурных неоднородностей.

На рис. 7 проведено сравнение опытных данных из [10] с расчетами задержек самовоспламенения при разных давлениях и начальных температурах $T_0 = 653–673$ К.

Опыты по распространению пламени

Для сопоставления с опытами дополнительно провели расчеты по определению ламинарной скорости распространения пламени u_n в н-гексановоздушной смеси при нормальных условиях (атмосферное давление, начальная температура $T_0 = 293$ К). На рис. 8 представлено сравнение расчетных и измеренных результатов. В расчетах использовали вычислительную программу, описанную в [11]. Соответствующие опытные данные заимствованы в [12, 13].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сравнение кинетических расчетов с опытными данными по самовоспламенению и горению смесей н-гексана с воздухом позволяет сделать вывод об удовлетворительном качественном и количественном согласии результатов. Таким образом, использованный в [5] принцип алгоритма и построенный на его основе новый кинетический механизм окисления и горения C_6H_{14} могут быть использованы для построения детальных кинетических механизмов более высоких парафиновых углеводородов.

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

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., Warth V. 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: Acad. Press, 1987.

5. Басевич В.Я., Беляев А.А., Фролов С.М. // Хим. физика. 2007. Т. 26. № 7. С. 37.
6. Warnatz J. // Proc. 20th Sympos. (Intern.) on Combust. Pittsburghs: The Combust. Inst., 1984. P. 845.
7. Zhukov V.P., Sechenov V.A., Starikovskii A. Yu // Combust. and Flame. 2004. V. 136. P. 257.
8. Басевич В.Я., Беляев А.А., Фролов С.М. // Хим. физика. 2009. Т. 28. № 8. С. 59.
9. Трошин К.Я. // Хим. физика. 2008. Т. 27. № 6. С. 6.
10. Кравец А.С., Соколик А.С., Янтовский С.А. // ЖФХ. 1939. Т. 13. С1742.
11. Беляев А.А., Посвянский В.С.// Алгоритмы и программы. Информ. бюлл. гос. фонда алгоритмов и программ СССР. 1985. № 3. С. 35.
12. Gerstein M., Levin O., Wang E.L. // J. Amer. Chem. Soc. 1951. V. 73. № 1. P. 418.
13. Gibbs G.J., Calcote H.F. // J. Chem. Eng. Data. 1959. V. 4. P. 226.