

# КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ОКИСЛЕНИЯ И САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ ТРИЭТИЛАЛЮМИНИЯ В ВОЗДУХЕ\*

Н. М. Кузнецов<sup>1</sup>, С. М. Фролов<sup>2</sup>, П. А. Стороженко<sup>3</sup>, И. О. Шамшин<sup>4</sup>

**Аннотация:** Предложена модельная схема гетерогенного взаимодействия кислорода воздуха с микрокаплями горючего — триэтилалюминия  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . Предполагается, что основной реакцией, ответственной за самовоспламенение стехиометрической смеси горючего с воздухом, является реакция внедрения молекул кислорода в молекулы горючего с последующим мономолекулярным распадом продукта внедрения и с выходом легких углеводородных радикалов в газовую фазу. Определена скорость выхода в зависимости от размера микрокапель и энергии активации константы скорости реакции внедрения. В газовой фазе радикалы взаимодействуют с кислородом, порождая другие последовательные и параллельные реакции, такие же как при газофазной кинетике окисления, воспламенения и горения легких алканов (метана, этана и бутана) и их производных. Кинетические схемы, соответствующие уравнения химической кинетики, алгоритмы и программы, описывающие подобные газофазные процессы, существуют, и их предполагается использовать в качестве подпрограмм применительно к вариантам численного решения задачи о кинетике самовоспламенения.

**Ключевые слова:** триэтилалюминий; реакция внедрения; константа скорости; энергия активации; микрокапля; задержка воспламенения (период индукции); прямая и обратная задачи

**DOI:** 10.30826/CE19120310

## Условные обозначения

$A$  — предэкспоненциальный множитель константы скорости реакции

$c_p$  — теплоемкость при постоянном давлении

$c_V$  — теплоемкость при постоянном объеме

$d_1$  — толщина молекулярного монослоя капли

$K$  — константа скорости реакции

$N$  — число капель в единице объема смеси

$N_A$  — постоянная Авогадро

$n$  — число молекул кислорода в единице объема смеси

$n_1$  — число молекул  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  в единице объема смеси

$n_{1к}$  — число молекул  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  в единице объема капли

$n_s$  — число молекул  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  в объеме  $sd_1N$

$nu/4$  — число столкновений молекул кислорода с единицей поверхности капли в единицу времени

$R$  — газовая постоянная

$r$  — эффективный радиус молекулы  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

$r_1$  — радиус капли

$s$  — площадь поверхности капли

$sd_1$  — объем внешнего молекулярного монослоя капли

$T_0$  — начальная температура

$u$  — средняя тепловая скорость движения молекул кислорода

$w$  — вероятность реакции при одном столкновении

$\varepsilon$  — энергия активации

\* Работа выполнена за счет субсидии, выделенной ФИЦ ХФ РАН на выполнение государственного задания по теме 0082-2016-0011 «Фундаментальные исследования процессов превращения энергоемких материалов и разработка научных основ управления этими процессами», номер государственной регистрации АААА-А17-117040610346-5, и субсидии, выделенной ФГУ ФНЦ НИИСИ РАН (выполнение фундаментальных научных исследований ГП 14) по теме № 0065-2019-0005 «Математическое моделирование динамических процессов в деформируемых и реагирующих средах с использованием многопроцессорных вычислительных систем» (номер государственной регистрации АААА-А19-119011590092-6), а также частично при поддержке РФФИ (проект 16-29-01065офи-м).

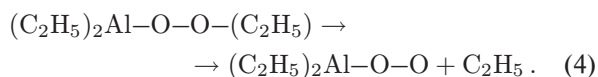
<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, N-M-Kuznetsov@yandex.ru

<sup>2</sup>Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук; Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»; Федеральный научный центр Научно-исследовательский институт системных исследований Российской академии наук, smfrol@chph.ras.ru

<sup>3</sup>ГНЦ РФ АО «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений», bigpastor@mail.ru

<sup>4</sup>Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук; Федеральный научный центр Научно-исследовательский институт системных исследований Российской академии наук, igor\_shamshin@mail.ru

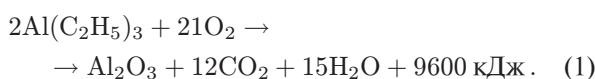
$\lambda$  — стерический множитель  
 $\sigma$  — эффективное сечение столкновения



## Введение

Триэтилалюминий (ТЭА)  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  рассматривают как одно из перспективных топлив для систем реактивного движения: он и его растворы в углеводородных растворителях воспламеняется при контакте с воздухом, он бурно реагирует с водой. Продуктами полного сгорания ТЭА и его растворов являются оксид алюминия, углекислый газ и вода.

Полному сгоранию триэтилалюминия в воздухе соответствует суммарная реакция [1]:

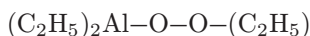


В экспериментах с жидким триэтилалюминием, распыленным через форсунку в воздухе, наблюдается самовоспламенение смеси. В сложном химическом процессе превращения исходных компонент в продукты реакции (1), в котором реагирующие компоненты участвуют во многих гетерогенных и газофазных элементарных реакциях, можно выделить две стадии — стадию самовоспламенения и стадию быстрого взрывного горения. Данная работа посвящена теоретическому анализу первой стадии. В прикладном отношении кинетический анализ первой стадии представляется наиболее важным, поскольку именно этой стадией в основном определяется время всего процесса.

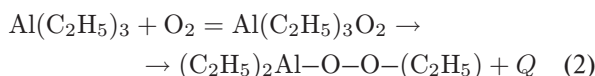
Данная работа посвящена решению этой задачи.

## Схема реакций

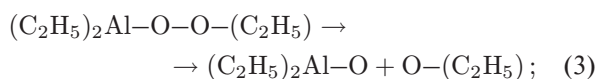
Искомая первичная реакция должна характеризоваться достаточно малой энергией активации. Предположительно, это может быть реакция внедрения молекулы кислорода с образованием структуры



непосредственно при столкновении молекул горючего и кислорода или путем образования промежуточного комплекса  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}_2$  по схеме



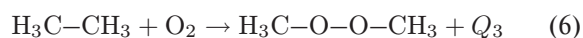
и последующей реакции мономолекулярного распада по двум каналам:



При внедрении кислорода в реакции (2) рвется связь  $\text{Al}-\text{C}_2\text{H}_5$  и двойная связь в молекуле  $\text{O}_2$ , и образуются новые связи  $\text{Al}-\text{O}$ ,  $\text{O}-\text{O}$  и  $\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ . Энергии этих пяти связей, соответственно, равны (в кДж/моль): 255 [1]; 489 (энергия диссоциации молекулы  $\text{O}_2$ , [2]); 512 [3], 326 (примерно 2/3 энергии диссоциации молекулы  $\text{O}_2$ , оценка по аналогии с отношением энергии разрыва двойной связи  $\text{C}=\text{C}$  и связи  $\text{C}-\text{C}$  [4, с. 39]) и 379 [2, с. 78]. Используя эти данные, находим:

$$\begin{aligned} Q = (512 + 326 + 379 - 255 - 489) \text{ кДж} = \\ = 473 \text{ кДж}/(\text{моль } \text{O}_2). \quad (5) \end{aligned}$$

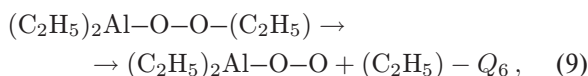
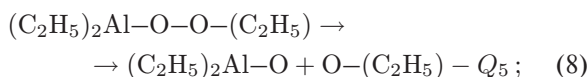
Для сравнения приведем аналогичный расчет энергии, выделяющейся в гипотетическом внедрении молекулы  $\text{O}_2$  в молекулу насыщенного углеводорода, например этана по схеме:



или бутана по схеме:



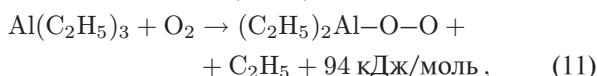
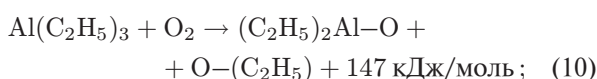
В реакциях (6) и (7) рвутся связь  $\text{C}-\text{C}$  и двойная связь в молекуле  $\text{O}_2$  и образуются две связи  $\text{C}-\text{O}$  и связь  $\text{O}-\text{O}$ . Энергия связи  $\text{C}-\text{C}$  в этане и бутане составляет (в кДж/моль) соответственно 369 и 343 [2, с. 65], энергия связи  $\text{C}-\text{O}$  как в (6), так и в (7) полагается равной 314 (оценка по аналогии со спиртами и эфирами [4, с. 39]). Алгебраическое суммирование, аналогичное (5), дает  $Q_3 = 15$  кДж/(моль  $\text{O}_2$ ) и  $Q_4 = 41$  кДж/(моль  $\text{O}_2$ ). Это, соответственно, в 32 раза и в 11 раз меньше по сравнению с (5). Такое большое различие тепла, выделяемого в реакции (2), по сравнению с реакциями (6) и (7), вероятно, является причиной наблюдаемого при низких температурах радикального качественного различия взаимодействия кислорода с  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  и с насыщенными углеводородами (в том числе и с нефтью): самовоспламенение и медленное окисление, соответственно. Дело в том, что энергия, выделяемая при внедрении кислорода, поступает сначала в колебательные степени свободы образующейся молекулы. В реакциях (6) и (7) этой энергии недостаточно для перевода молекулы в активированное состояние [5, 6], из которого молекула способна спонтанно, т.е. без столкновений с другими частицами, распасться по одному или по нескольким каналам. В реакции (2) имеются два таких канала мономолекулярного распада:



где  $Q_5 = 326$  кДж/моль — энергия связи O—O;  $Q_6 = 379$  кДж/моль — энергия связи O—C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, (см. текст под формулой (4)). Тепло (5), выделяющееся в реакции (2), на 147 и 94 кДж/моль больше, чем  $Q_5$  и  $Q_6$  соответственно. Это может быть достаточным для быстрого мономолекулярного распада по каналам (8) и (9) по сравнению со скоростью дезактивации молекулы при обмене энергией с окружающей средой.

Существенно, что при каждом элементарном акте реакций (8) и (9) на поверхности микрокапель образуются активные частицы — радикалы. Выходя в газовую фазу, они способны быстро реагировать с кислородом с выделением тепла.

Реакции (2) + (3) и (2) + (4) можно рассматривать как бимолекулярные реакции:



скорость которых лимитируется реакцией внедрения (2).

## Константа скорости реакции внедрения (2)

Константу скорости реакции (2) аппроксимируем формулой Аррениуса:

$$K = A \exp\left(-\frac{\varepsilon}{RT}\right), \quad (12)$$

где  $A$  — предэкспоненциальный множитель;  $\varepsilon$  — энергия активации;  $R$  — газовая постоянная. Скорость расходования молекул Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> в единице объема смеси выражается формулой:

$$\frac{dn_1}{dt} = -\frac{nu}{4} sNw, \quad w \approx \lambda \exp\left(-\frac{\varepsilon}{RT}\right), \quad (13)$$

где  $n_1$  — число молекул Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> в единице объема;  $n$  — число молекул кислорода в единице объема;  $u$  — тепловая скорость движения молекул кислорода;  $nu/4$  — число столкновений молекул кислорода с единицей поверхности капли в единицу времени;  $s$  — площадь поверхности капли;  $N$  — число капель в единице объема;  $w$  — вероятность

реакции (2) при одном столкновении;  $\lambda$  — стерический множитель. Этот множитель неизвестен. Его значение, вероятно, находится в пределах 0,1–0,01. По определению, производная  $dn_1/dt$  выражается также в виде:

$$\frac{dn_1}{dt} = -Knn_s = -Ksd_1nn_{1к}N, \quad (14)$$

где  $d_1$  — толщина молекулярного монослоя капли;  $sd_1$  — объем внешнего молекулярного монослоя капли;  $n_{1,к}$  — число молекул Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> в единице объема капли;  $n_s$  — число молекул Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> в объеме  $sd_1N$ . Подставляя (12) в (13) и сравнивая затем (13) с (14), находим:

$$A = \frac{\lambda u}{4n_{1к}d_1}. \quad (15)$$

Формула (15) имеет простой физический смысл. Значения  $d_1$  и  $n_{1к}$  выражаются через эффективный радиус ( $r_1$ ) молекулы Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>:  $d_1 = 2r_1$ ,  $1/n_{1к} = 4\pi r_1^3/3$ . Отсюда и из (15) получаем:

$$A = \left(\frac{2}{3}\right) \lambda u \pi r_1^2 = \left(\frac{2}{3}\right) \lambda u \sigma, \quad (16)$$

где  $\sigma = \pi r_1^2$  — эффективное сечение столкновения. С точностью до множителя 2/3 формула (16) совпадает с определением предэкспоненциального множителя в термической теории констант скорости бимолекулярных реакций в газах [7]. Из (12), (14) и (15) следует:

$$\frac{dn_1}{dt} = -\frac{\lambda u}{4} snN \exp\left(-\frac{\varepsilon}{RT}\right). \quad (17)$$

Кроме указанной выше неопределенности значения  $\lambda$  константа скорости (13) содержит неизвестную энергию активации  $\varepsilon$ . Существуют эмпирические формулы, устанавливающие связь  $\varepsilon$  с теплотой  $Q$  экзотермической реакции в линейном приближении:

$$\varepsilon = a - bQ$$

с положительными параметрами, значения которых меняются в зависимости от класса (набора) реакций. К таким формулам относится известное правило Поляни–Семенова [8, с. 155]:

$$\varepsilon = 11,5 - 0,25Q \text{ ккал/моль}. \quad (18)$$

Это правило в применении к бимолекулярным реакциям (10) и (11) дает, соответственно,

$$\varepsilon = 2,7 \text{ и } 5,9 \text{ ккал/моль}. \quad (19)$$

Как отмечено в [7], к применению формул типа (18) следует относиться с большой осторожностью. Это же справедливо к оценкам (19). Их

можно рассматривать только как грубое приближение, которое следует проверить и уточнить опытным путем. В предполагаемых экспериментах параметры константы скорости (12) не будут измеряться непосредственно. Однако могут быть измерены период индукции перед воспламенением и некоторые другие кинетические и термодинамические показатели, которые зависят от константы скорости (12). В таком случае параметр  $\varepsilon$  можно найти путем решения обратной задачи. Для этого нужно решить сначала прямую задачу, заключающуюся в расчете задержки воспламенения с вариацией параметра  $\varepsilon$ .

В течение индукционного периода концентрацию  $n$  в (17) достаточно заменить ее начальным значением в нормальных условиях  $n_0 = 0,21 \cdot 6 \cdot 10^{23} / 22400 = 5,6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ; радиус капли  $r$ , теплоемкости системы ( $c_V$  и  $c_p$ ) и среднюю тепловую скорость молекул кислорода также можно считать постоянными. При этом  $r = 50 \text{ мкм}$ ,  $s = 4\pi r^2 = 3,14 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2$ ;  $c_V = 9,6 \cdot 10^{-4} \text{ Дж}/(\text{см}^3 \text{ К})$ ,  $c_p = 1,33 \cdot 10^{-3} \text{ Дж}/(\text{см}^3 \text{ К})$  (см. приложение 1);  $u = (8RT_0/32\pi)^{1/2} = 4,46 \cdot 10^4 \text{ см/с}$ . Число капель в единице объема по условиям задачи постоянно,  $N = 210 \text{ см}^{-3}$  (см. приложение 2)

## О сравнении с экспериментом

Экспериментально период индукции  $\tau$  можно будет оценить, если удастся измерить время задержки воспламенения при вводе капельного горючего через форсунку в камеру сгорания. Предполагается, что момент воспламенения наступает много позже быстрого ввода горючего и что за это время капли успеют затормозиться, и в результате воспламенение происходит в практически неподвижной и пространственно однородной смеси. При средней длине пробега капель порядка 10 см и скорости их вылета из форсунки, равной  $10^4 \text{ см/с}$ , время торможения составит около  $10^{-3} \text{ с}$ . Согласно результатам наших предварительных расчетов это время много меньше времени задержки воспламенения. Поэтому постановка и решение прямой задачи имеют прямое отношение к реальным условиям эксперимента и решению обратной кинетической задачи — определению энергии активации  $\varepsilon$ .

Важно отметить, что знание этих параметров позволит решить и другую задачу — задачу о стационарном горении факела в открытом воздушном пространстве при непрерывной подаче капельного горючего через форсунку. В этом случае капли воспламеняются вследствие их обтекания потоком воздуха. Задержка воспламенения ( $\tau_1$ ) капли при этом определяется временем вхождения капли в зону светящегося факела. Экспериментально величину  $\tau_1$  можно будет оценить, если удастся разглядеть

темное пятно перед факелом на выходе из форсунки и оценить его продольный размер  $r_b$ . Значение  $\tau_1$  связано с  $r_b$  и скоростью вылета горючего из форсунки ( $U$ ):

$$\tau_1 \approx \frac{r_b}{U}.$$

Прямая задача о возникновении и стационарном горении факела должна решаться в рамках двухскоростной азимутально симметричной газодинамической модели воспламенения и горения двухфазной смеси микрокапельной жидкости с воздухом.

К настоящему времени проведены предварительные эксперименты по самовоспламенению

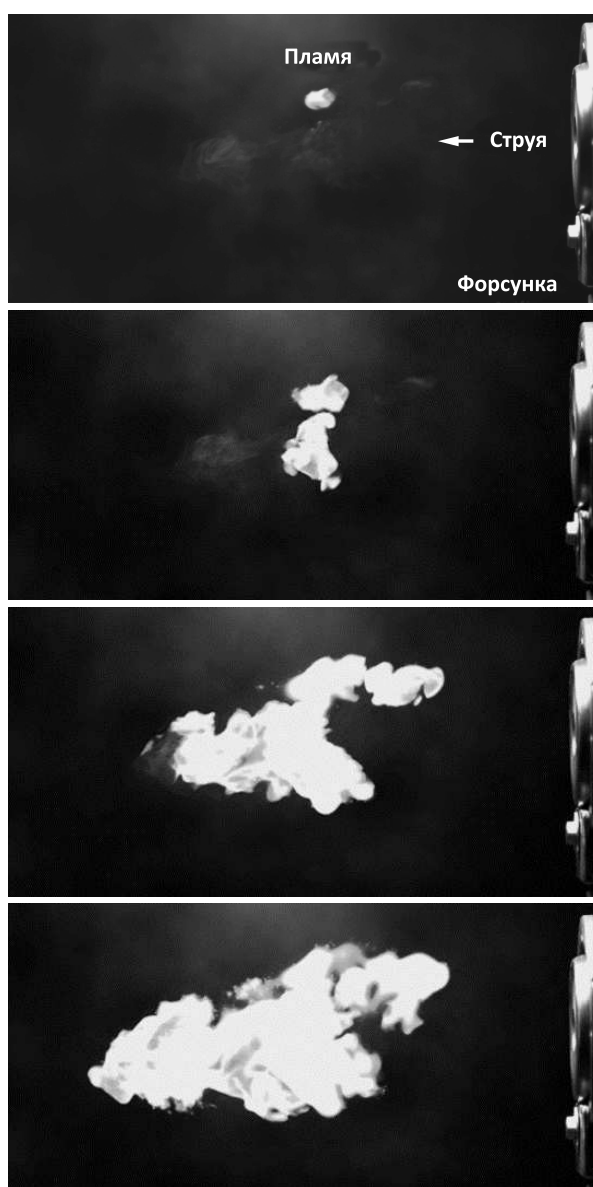


Рис. 1 Кадры видеосъемки самовоспламенения струи ПГ-2 в воздухе



**Рис. 2** Кадры видеосъемки факельного горения струи ПГ-2 в воздухе в последовательные моменты времени (сверху вниз)

и факельному горению жидкой струи смеси 13% ТЭА и 87% триэтилбора (пусковое горючее ПГ-2). На рис. 1 и 2 показаны кадры видеосъемки самовоспламенения (рис. 1) и факельного горения (рис. 2) струи ПГ-2 в воздухе.

## Заключение

В сложном химическом процессе превращения исходных компонент в конечные продукты, в котором реагирующие компоненты участвуют во многих гетерогенных и газофазных элементарных реакциях, можно выделить две стадии — стадию самовоспламенения и стадию быстрого взрывного горения. Данная работа посвящена теоретическому анализу первой стадии. В прикладном отношении кинетический анализ первой стадии представляется наиболее важным, поскольку именно она в основном определяет время всего процесса.

Предложенная кинетическая модель с реакцией внедрения представляется рациональной в связи с непреложным экспериментальным фактом спонтанного воспламенения жидкого горючего  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  при контакте с воздухом. Однако существование такой реакции и ее предполагаемая роль пока не доказаны. Если реакция внедрения не имеет прямого отношения к кинетике воспламенения, то предложенная модель остается, тем не менее, в силе, если в кинетике процесса имеется «узкое место», связанное с какой-то другой реакцией, константа скорости которой зависит от температуры по закону Аррениуса.

## Приложение 1

Расчет теплоемкостей  $c_V$  и  $c_P$  исходной стехиометрической смеси жидкого  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  и воздуха в  $1 \text{ см}^3$

Согласно реакции (1) на 1 моль  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  приходится 10,5 молей  $\text{O}_2$ . Теплоемкости  $c_V$  и  $c_P$   $1 \text{ см}^3$  воз-

духа в нормальных условиях составляют соответственно  $(5/2R)/22400 = 9,3 \cdot 10^{-4} \text{ Дж}/(\text{см}^3\text{К})$  и  $(7/2R)/22400 = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ Дж}/(\text{см}^3\text{К})$ . В  $1 \text{ см}^3$  находится  $0,21/(22400 \times 10,5) = 8,9 \cdot 10^{-7}$  молей  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . Теплоемкость такого количества горючего много меньше теплоемкости воздуха, и ее можно учесть приближенно, приравнявая к теплоемкости нефти. Теплоемкость нефти примерно равна половине теплоемкости воды и составляет около  $4,5R$  на моль. Отсюда в пересчете на количество молей в  $1 \text{ см}^3$  получаем  $9 \cdot 4,18 \cdot 8,9 \cdot 10^{-7} = 0,33 \cdot 10^{-4} \text{ Дж}/(\text{см}^3\text{К})$ . Теплоемкости смеси равны:

$$c_V = 9,6 \cdot 10^{-4} \text{ Дж}/(\text{см}^3\text{К});$$

$$c_P = 1,33 \cdot 10^{-3} \text{ Дж}/(\text{см}^3\text{К}).$$

## Приложение 2

Расчет числа капель  $N$  в  $1 \text{ см}^3$  в случае стехиометрии в воздухе при  $r = 5 \cdot 10^{-3} \text{ см}$

Число  $N$  определяется отношением:

$$N = \frac{n_1}{n_k} \text{ см}^{-3}, \quad (20)$$

где  $n_1$  — число молекул  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  в  $1 \text{ см}^3$ ;  $n_k$  — число таких молекул в одной капле. Учитывая, что число  $n_1$  в 10,5 раза меньше числа молекул кислорода в воздухе  $n_0 = 0,21N_A/22400 \text{ см}^{-3}$ , имеем  $n_1 = n_0/10,5$ . Число  $n_k$  равно отношению массы капли  $(4\pi r^3/3)\rho_k$  к массе одной молекулы  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , равному  $\mu/N_A$ , где  $\rho_k$  — плотность капли,  $\mu = 114 \text{ г}$  — молекулярная масса  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . До получения уточненных данных полагаем, что  $\rho_k = 0,92 \text{ г}/\text{см}^3$ . Подстановка всех указанных величин и  $r = 5 \cdot 10^{-3} \text{ см}$  в (20) дает:  $N = 210 \text{ см}^{-3}$ .

## Литература

1. Кузнецов Н. М., Фролов С. М., Стороженко П. А. Расчет стандартной энтальпии образования и теплоты полного сгорания триэтилалюминия в водяном паре и в воздухе // Горение и взрыв, 2019. Т. 12. № 2. С. 10–13.
2. Справочник «Энергии разрыва химических связей, потенциалы ионизации и сродство к электрону» / Под ред. акад. В. Н. Кондратьева. — М.: Наука, 1974. 352 с.
3. Dean J. A. Lange's handbook of chemistry. — 15th ed. — McGraw-Hill, Inc., 1990. 1292 p.
4. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. К. П. Мищенко, А. А. Равделя. — 5-е изд. — Л.: Изд-во Химия, 1967. 184 с.
5. Робинсон П., Холбрук К. Мономолекулярные реакции / Пер. с англ. — М.: Мир, 1975. 380 с. (Robinson P. J., Holbrook K. A. Unimolecular reactions. — London: Wiley-Interscience, 1972. 388 p.)
6. Кузнецов Н. М. Кинетика мономолекулярных реакций. — М.: Наука, 1982. 221 с.

7. Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е., Резников А. И., Уманский С. Я. Термические бимолекулярные реакции в газах. — М.: Наука, 1976. 191 с.
8. Семенов Н. Н. Избранные труды. Т. 3: О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. — М.: Наука, 2005. 499 с.

Поступила в редакцию 27.06.19

## KINETIC MODEL OF OXIDATION AND SELF-IGNITION OF TRIETHYL ALUMINUM IN AIR

N. M. Kuznetsov<sup>1</sup>, S. M. Frolov<sup>1,2,3</sup>, P. A. Storozhenko<sup>4</sup>, and I. O. Shamshin<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>N. N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation

<sup>2</sup>National Research Nuclear University MEPhI, 31 Kashirskoe Sh., Moscow 115409, Russian Federation

<sup>3</sup>Scientific Research Institute of System Studies, Russian Academy of Sciences, 36-1 Nakhimovsky Prosp., Moscow 117218, Russian Federation

<sup>4</sup>State Research Center “State Scientific Research Institute of Chemistry and Technology of Organo-Element Compounds,” 38 Entuziastov Shosse, Moscow 105118, Russian Federation

**Abstract:** A model for the heterogeneous interaction of air oxygen with fuel (triethyl aluminum) microdroplets is proposed. It is assumed that the main reaction responsible for the self-ignition of a stoichiometric mixture of fuel with air is the reaction of the intrusion of oxygen molecules into fuel molecules with the subsequent monomolecular decomposition of the intrusion product and the release of light hydrocarbon radicals into the gas phase. The rate of release was determined depending on the size of the microdroplets and the activation energy of the intrusion reaction rate constant. In the gas phase, the radicals interact with oxygen, generating other sequential and parallel reactions, the same as in the gas-phase kinetics of oxidation, ignition, and combustion of light alkanes (methane, ethane, and butane) and their derivatives. Chemical kinetic schemes and the corresponding kinetic equations as well as algorithms and codes relevant to such gas-phase processes exist and are intended to be used for the numerical solution of the problem of triethyl aluminum self-ignition.

**Keywords:** triethyl aluminum; implantation reaction; rate constant; activation energy; microdroplet; ignition delay (induction period); direct and inverse problems

**DOI:** 10.30826/CE19120310

## Acknowledgments

This work was supported by the subsidy given to the N. N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences to implement the state assignment on the topic No. 0082-2016-0011 “Fundamental studies of conversion processes of energetic materials and development of scientific grounds for controlling these processes” (Registration No. AAAA-A17-117040610346-5) and to the Scientific Research Institute for System Analysis to implement the state assignment on the topic No. 0065-2019-0005 “Mathematical modeling of dynamic processes in deformed and reactive media using multiprocessor computational systems” (Registration No. AAAA-A19-119011590092-6), and partly by the Russian Foundation for Basic Research (project 16-29-01065ofi-m).

## References

1. Kuznetsov, N. M., S. M. Frolov, and P. A. Storozhenko. 2019. Raschet standartnoy ental'pii obrazovaniya i teploty polnogo sgoraniya trietilaluminiuma v vodyanom pare i vozdukh [Calculation of the standard enthalpy of formation and heat of complete combustion of triethylaluminum in water vapor and in air]. *Goren. Vzryv (Mosk.) — Combustion and Explosion* 12(2):10–13.
2. Kondratiev, V. N., ed. 1974. *Energii razryva khimicheskikh svyazei, potentsialy ionizatsii i sredstvo k elektronu: Spravochnik* [Energy of breaking chemical bonds. Ionization potentials and electron affinity: The handbook]. Moscow: Nauka. 352 p.
3. Dean, J. A. *Lange's handbook of chemistry*. 15th ed. McGraw-Hill. 1292 p.
4. Mischenko, K. P., and A. A. Ravdel', eds. 1967. *Kratkiy spravochnik fiziko-khimicheskikh velichin* [Short handbook of physico-chemical values]. 5th ed. Leningrad: Khimiya Pubs. 184 p.

5. Robinson, P.J., and K. A. Holbrook. 1972. *Unimolecular reactions*. London: Wiley-Interscience. 388 p.
6. Kuznetsov, N.M. 1982. *Kinetika monomolekulyarnykh reaktsii* [Kinetics of monomolecular reactions]. Moscow: Nauka. 221 p.
7. Kondratiev, V.N., E.E. Nikitin, A.O. Reznikov, and S. Ya. Umanskii. 1976. *Termicheskie bimolekulyarnye reaktsii v gazakh* [Thermal bimolecular reactions in gases]. Moscow: Nauka. 191 p.
8. Semenov, N.N. 2005. *Izbrannye trudy. T. 3: O nekotorykh problemakh khimicheskoy kinetiki i reaktsionnoy sposobnosti* [Selected works. Vol. 3: On some problems of chemical kinetics and reactivity]. Moscow: Nauka. 499 p.

Received June 27, 2019

## Contributors

**Kuznetsov Nikolay M.** (b. 1929) — Doctor of Science in physics and mathematics, professor, chief research scientist, N. N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation; N-M-Kuznetsov@yandex.ru

**Frolov Sergey M.** (b. 1959) — Doctor of Science in physics and mathematics, head of department, head of laboratory, N. N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation; professor, National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), 31 Kashirskoe Sh., Moscow 115409, Russian Federation; senior research scientist, Scientific Research Institute for System Analysis, Russian Academy of Sciences, 36-1 Nakhimovskii Prosp., Moscow 117218, Russian Federation; smfrol@chph.ras.ru

**Storozhenko Pavel A.** (b. 1950) — Doctor of Science in chemistry, professor, Academician of the Russian Academy of Sciences, director, State Research Center “State Scientific Research Institute of Chemistry and Technology of Organo-Element Compounds,” 38 Entuziastov Shosse, Moscow 105118, Russian Federation; bigpastor@mail.ru

**Shamshin Igor O.** (b. 1975) — Candidate of Science in physics and mathematics, senior research scientist, N. N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation; research scientist, Scientific Research Institute for System Studies, Russian Academy of Sciences, 36-1 Nakhimovskii Prosp., Moscow 117218, Russian Federation; igor\_shamshin@mail.ru