

УДК 541.126

ГЛОБАЛЬНЫЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ МЕХАНИЗМЫ, ИСПОЛЬЗУЮЩИЕСЯ ПРИ МОДЕЛИРОВАНИИ МНОГОСТАДИЙНОГО САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В РЕАГИРУЮЩИХ ТЕЧЕНИЯХ

© 2006 г. В. Я. Басевич, С. М. Фролов

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

Поступила в редакцию 07.11.2005

Предложены глобальные кинетические механизмы для моделирования многостадийного окисления и самовоспламенения углеводородов в реагирующих течениях. Аррениусовские характеристики реакции – предэкспонент и энергия активации – в высоко- и низкотемпературном диапазоне определены независимо. В расчетах переход от низкотемпературных параметров к высокотемпературным осуществляется при некоторой температуре переключения. Общность предложенного метода моделирования проверена на примерах самовоспламенения метана, пропана, н-бутана, н-гексана, н-декана и бензола.

ВВЕДЕНИЕ

Неэмпирические детальные кинетические механизмы содержат сотни частиц и тысячи элементарных актов [1]. Применение таких механизмов в расчетах многомерных реагирующих течений, например в поршневых и газотурбинных двигателях и химических реакторах, в настоящее время невозможно или затруднено. Даже сокращенные кинетические механизмы, полученные с помощью тех или иных процедур, содержат десятки частиц и сотни реакций и поэтому слишком сложны для указанных приложений. Для практических расчетов требуются более простые кинетические механизмы, имеющие полуэмпирический или эмпирический характер и содержащие небольшое число частиц и процессов [2].

В ИХФ РАН в течение ряда лет разрабатывались глобальные кинетические механизмы горения, использующие экспериментальные данные по распространению ламинарных пламен [3–6] и диффузных пламен на встречных струях [7]. Эти механизмы оказались полезными при моделировании турбулентного горения предварительно перемешанных [8] и неперемешанных [9] газов, а также самовоспламенения и горения капель и капельных газозвесей [10–12]. Получаемые при их использовании расчетные результаты удовлетворительно согласуются с опытными данными.

Кроме режимов фронтального (ламинарного и турбулентного) горения существует и другой режим протекания экзотермических реакций – самовоспламенение. Как известно, в пламени нет поддержек самовоспламенения: горючая смесь поджигается вследствие теплопроводности и диффузии активных частиц из высокотемпературной

зоны реакции. При самовоспламенении тепло и активные центры извне не привносятся, поэтому начальное ускорение реакции происходит медленнее, чем в пламени, и главную роль играют более медленные процессы зарождения цепей. Последнее означает, что в глобальном кинетическом механизме самовоспламенения константы скорости реакций, моделирующих период индукции, должны быть меньше, чем при фронтальном горении. Следовательно, при разработке глобального механизма самовоспламенения необходимо внести изменения в константы скорости реакций, входящих, например, в механизм, разработанный [3, 4].

В области высоких начальных температур $T > 1000$ К такие изменения вносятся достаточно просто – с помощью соответствующего уменьшения константы скорости лимитирующей реакции частичного окисления исходного углеводорода. В [10, 11] такой прием применили для описания высокотемпературного самовоспламенения н-гексана (C_6H_{14}), н-гептана (C_7H_{16}) и н-тетрадекана ($C_{14}H_{30}$) в интервале температур 1250–1600 К и получили удовлетворительное согласие между расчетными и экспериментальными данными. Отметим, что при высоких начальных температурах в кинетическом механизме необходимо учитывать диссоциацию [3, 4, 10, 11].

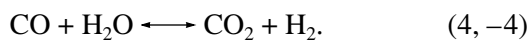
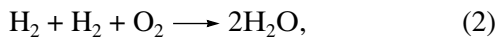
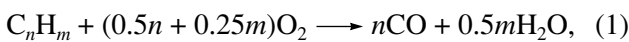
При низких начальных температурах $T < 1000$ К кинетика окисления углеводородов изменяется и начинает проявляться так называемая многостадийность, ускоряющая химический процесс. Характерные особенности многостадийного самовоспламенения проявляются по-разному для топлив разной структуры, и это должно учитываться

в глобальном кинетическом механизме. Отметим, что низкотемпературная многостадийность самовоспламенения важна и при моделировании высокотемпературных детонационных процессов: еще в проведенных в [13] опытах было обнаружено влияние холоднопламенного окисления на предтоначное ускорение пламени.

В данной работе предложен метод построения эмпирического кинетического механизма для описания основного химического процесса тепловыделения при многостадийном самовоспламенении.

МЕТОД

Наиболее универсальным из разработанных нами ранее глобальных механизмов окисления углеводородов общей формулы C_nH_m оказался механизм с 6-ю частицами и 5-ю реакциями (схема 6/5) [3, 4]:



Скорости реакций (1)–(4, –4) определяются выражением

$$w_i = A_i \exp(E_i/RT) \prod_j n_{ij}, \quad (5)$$

где A_i и E_i – предэкспонент и энергия активации i -й реакции, R – газовая постоянная, n_{ij} – мольная концентрация j -го компонента, участвующего в i -й реакции. В отличие от реакций (2)–(4, –4), скорость которых рассчитывается по формуле (5), скорость процесса (1) описывается аррениусовским выражением для бимолекулярной реакции:

$$w_1 = A_1 [C_nH_m][O_2] \exp(E_1/RT), \quad (6)$$

где $[C_nH_m]$ и $[O_2]$ – мольные концентрации горючего и кислорода. Кинетические параметры механизма реакций (1)–(4, –4) для ламинарных пламен и высокотемпературного самовоспламенения некоторых углеводородов приведены в [3, 4, 10, 11]. В данной работе этот механизм реакций распространяется на область низких температур, где существенной является многостадийность (двухстадийность) и возникают холодные пламена.

В химической кинетике для описания многостадийности при окислении углеводородов обычно вводятся новые частицы (пероксиды и др.) и новые реакции. Однако здесь для моделирования многостадийности применили следующий прием: предэкспонент A_1 и энергию активации E_1 процесса (1) в высоко- и низкотемпературной областях реакции определяли независимо на основе сравнения с экспериментальными данными. Чтобы отделить “низкотемпературную” область реакции от

“высокотемпературной”, вводили некоторую температуру переключения T_* . Считали, что при $T < T_*$ параметры A_1 и E_1 равны их низкотемпературным значениям A_{1u} и E_{1u} , а при $T \geq T_*$ – высокотемпературным значениям A_{1h} и E_{1h} . При этом для реакций (2)–(4, –4) значения предэкспонента и энергий активации принимали такими же, как в [3, 4], поскольку экспериментальные данные по профилям концентраций H_2 , O_2 , CO , CO_2 и H_2O в процессе самовоспламенения углеводородов практически отсутствуют.

В кинетических расчетах самовоспламенения при переходе через температуру T_* одновременно изменяли значения предэкспонента и энергии активации процесса (1) на новые с сохранением непрерывности изменения всех промежуточных продуктов реакции. В вычислительной программе такое переключение очень просто реализуется и не вызывает осложнений.

Предложенный метод использовали для построения глобальных кинетических механизмов самовоспламенения метана (CH_4), пропана (C_3H_8), н-бутана (C_4H_{10}), н-гексана (C_6H_{14}), н-декана ($C_{10}H_{22}$) и бензола (C_6H_6). Указанные углеводороды выбраны по той причине, что они являются важными составляющими практических топлив или их смеси моделируют практические топлива. Например, суррогатные составы, содержащие н-гексан, н-декан и бензол используют для моделирования характеристик самовоспламенения некоторых типов авиационного керосина. Отметим, что детальные кинетические механизмы окисления этих углеводородов достаточно сложны.

В соответствии с [3, 4] предэкспонент реакции (1) представляли в общем виде: $A_1 = A_{01} P^{n_1}$, где A_{01} – константа, а P – давление. Для низкотемпературной ($T < T_*$) и высокотемпературной ($T \geq T_*$) областей реакции принимали:

$$A_{1u} = A_{01u} P^{n_{1u}},$$

$$A_{1h} = A_{01h} P^{n_{1h}},$$

где n_1 – показатель степени при давлении в константе скорости реакции (1), а индексы “ u ” и “ h ” относятся соответственно к области низких и высоких температур. Из (6) следует, что предэкспонент A_1 имеет размерность константы скорости бимолекулярной реакции (л/моль · с). Вклад реакции (1) в скорость изменения концентраций участвующих в ней реагентов описывается следующими уравнениями:

$$\frac{d[C_nH_m]}{dt} = -w_1,$$

$$\frac{d[O_2]}{dt} = -(0.5n + 0.25m)w_1,$$

Таблица 1. Рекомендуемые значения кинетических параметров реакции (1) для некоторых углеводородов

Углеводород	$A_{01u}, \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{с}}$	n_{1u}	$E_{1u}, \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	$T_*, \text{К}$	$A_{01h}, \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{с}}$	n_{1h}	$E_{1h}, \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$
CH ₄	–	–	–	–	$4.00 \cdot 10^{11}$	–0.2264	45
C ₃ H ₈	$1.956 \cdot 10^{12}$	1	40	775	$1.728 \cdot 10^{12}$	–0.2264	45
n-C ₄ H ₁₀	$3.127 \cdot 10^{11}$	–0.794	27	850–950	$4.02 \cdot 10^{10}$	–0.145	34
n-C ₆ H ₁₄	$3.127 \cdot 10^{11}$	–0.794	27	1074	$3.81 \cdot 10^{12}$	–0.0804	45
n-C ₁₀ H ₂₂	$1.280 \cdot 10^{12}$	–1.026	27	950	$2.40 \cdot 10^{11}$	1.229	45
C ₆ H ₆	$7.303 \cdot 10^9$	–0.3184	27	1069	$1.34 \cdot 10^{10}$	–0.1042	34

Таблица 2. Кинетические параметры реакций (2)–(4, –4) [3, 4]

№ п.п.	Реакция	A, л, моль, с	E, ккал/моль
2	H ₂ + H ₂ + O ₂ = H ₂ O + H ₂ O	$7.0 \cdot 10^{13} P^{-0.5}$	21.0
3	CO + CO + O ₂ = CO ₂ + CO ₂	$8.5 \cdot 10^{12} P^{-1.5}$	21.0
4	CO + H ₂ O = CO ₂ + H ₂	$1.0 \cdot 10^{12} P^{-1}$	41.5
–4	CO ₂ + H ₂ = CO + H ₂ O	$3.1 \cdot 10^{13} P^{-1}$	49.1

$$\frac{d[\text{CO}]}{dt} = nw_1,$$

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = 0.5mw_1,$$

где [CO] и [H₂O] – мольные концентрации CO и H₂O, соответственно, и t – время. Для описания процессов окисления и самовоспламенения использовали классическую модель реактора, предложенную в [14]. Рассматривали простейший случай гомогенной смеси. Считали, что реакция протекает при постоянном давлении ($P = \text{const}$) и сопровождается изменением объема реагентов. Определяющие уравнения модели имеют вид

$$\frac{dn_j}{dt} = \sum_i w_{ij} + \frac{n_j d\rho}{\rho dt}, \quad (7)$$

$$\rho c_p \frac{dT}{dt} = \sum_i h_{ij} w_{ij} + \alpha S(T - T_w)/V, \quad (8)$$

где n_j – концентрация j -го компонента, ρ – плотность смеси, c_p – теплоемкость смеси при постоянном давлении, w_{ij} и h_{ij} – скорость и теплота i -й реакции с участием j -го компонента, α – коэффициент теплоотдачи в стенку, S и V – площадь поверхности и объем реактора, T_w – температура стенки. В (8) первый член в правой части уравнения соответствует тепловыделению в ходе реакции, а второй – потерям тепла в стенку. Плотность смеси вычисляли по уравнению состояния

идеального газа: $\rho = P/RT$. Для системы (7), (8) использовали следующие начальные условия:

$$t = 0: n_j = n_{0j}, \quad T = T_0, \quad (9)$$

где индекс “0” соответствует начальным значениям переменных. Систему уравнений (7), (8) с начальными условиями (9) решали с помощью стандартной кинетической программы. Подчеркнем, что используемая модель реактора лишь приближенно описывает динамику процессов окисления и самовоспламенения. Однако ее можно применять, имея в виду, что неточность кинетических данных значительно больше влияет на результаты расчета, чем газодинамические и тепловые неоднородности в реакторе.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

В табл. 1 представлены рекомендуемые значения кинетических параметров A_{01u} , n_{1u} , E_{1u} и A_{01h} , n_{1h} , E_{1h} для механизмов окисления CH₄, C₃H₈, C₄H₁₀, C₆H₁₄, C₁₀H₂₂ и C₆H₆, а также рекомендуемые значения температуры переключения T_* . Указанные значения получены из условия наилучшего согласия расчетных и измеренных задержек самовоспламенения. В табл. 2 приведены кинетические параметры реакций (2)–(4, –4) [3, 4].

Метан. Сначала определили кинетические параметры реакции (1) в глобальном механизме окисления метана. Для этого использовали экспериментальные данные по задержкам самовоспламенения, приведенные в [15]. При окислении CH₄ многостадийность выражена крайне слабо, поэтому определили только значения A_{01h} , n_{1h} , E_{1h} . На рис. 1 представлен пример расчетной зависи-

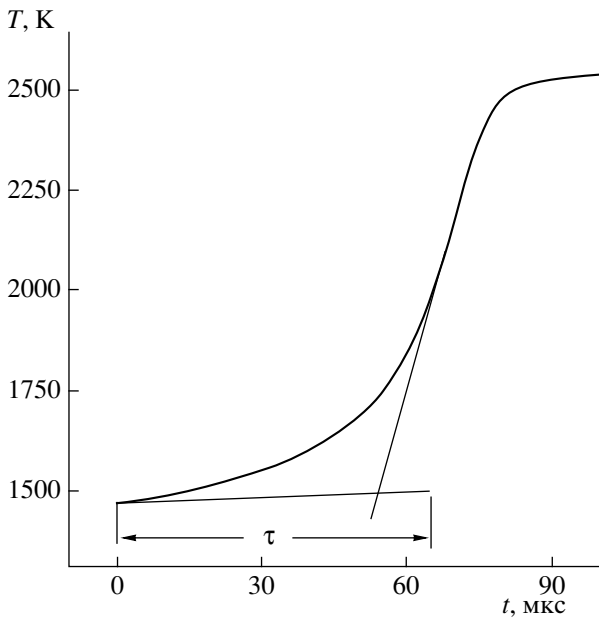


Рис. 1. Расчетная зависимость температуры от времени при самовоспламенении метановоздушной смеси ($\Phi = 0.5$, $P = 50$ атм, $T_0 = 1470$ К); τ – задержка самовоспламенения.

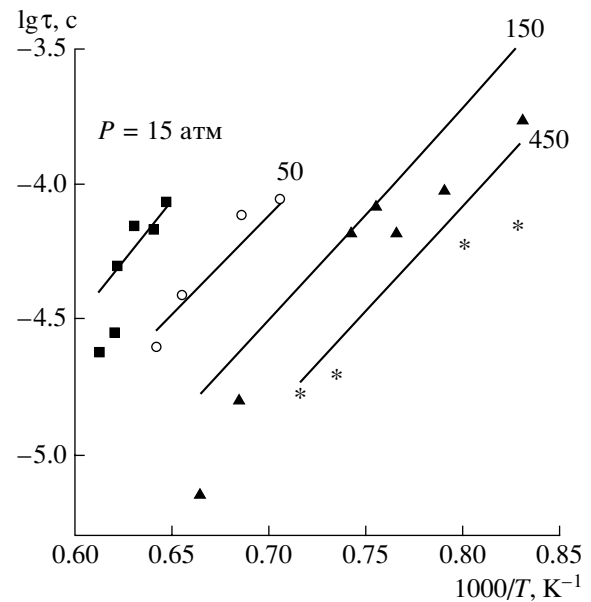


Рис. 2. Сравнение расчетных (линии) и измеренных (точки [15]) зависимостей задержки самовоспламенения метановоздушной смеси ($\Phi = 0.5$) от обратной температуры при давлениях от 15 до 450 атм.

мости температуры от времени, характерной для самовоспламенения бедной метановоздушной смеси (коэффициент избытка горючего $\Phi = 0.5$) при давлении $P = 50$ атм и начальной температуре $T_0 = 1470$ К. В расчете использованы соответствующие кинетические параметры из табл. 1 и 2. Видно, что по ходу процесса температура монотонно возрастает. Такое поведение характерно для высокотемпературного самовоспламенения. В расчетах задержку самовоспламенения, τ , определяли следующим образом: считали, что окончание задержки соответствует абсциссе точки пересечения касательных к температурной кривой, проведенных из начальной точки ($t = 0$) и из точки перегиба (рис. 1).

На рис. 2 показано сравнение расчетных и измеренных [15] зависимостей задержки самовоспламенения метановоздушной смеси от обратной температуры при давлениях от 15 до 450 атм.

Пропан. На рис. 3 представлен пример расчетной зависимости температуры от времени, характерной для многостадийного самовоспламенения смеси 6.5% C_3H_8 + воздух при давлении $P = 5.5$ атм и начальной температуре $T_0 = 671$ К. В расчете использованы соответствующие кинетические параметры из табл. 1 и 2 с температурой переключения $T_* = 775$ К. Из табл. 1 следует, что параметры A_{1u} и A_{1h} , а также E_{1u} и E_{1h} для пропана существенно различаются при $T < T_*$ и $T \geq T_*$. Видно, что на температурной кривой появляется стадия холодного пламени с характерным ступенчатым подъемом температуры до начала горяче-

го самовоспламенения, равным $\Delta T = T_* - T_0$. По порядку величины он соответствует наблюдаемому в экспериментах. На рис. 3 также показаны задержка холодного пламени – τ_1 , задержка горячего воспламенения – τ_2 и суммарная задержка самовоспламенения: $\tau = \tau_1 + \tau_2$. Расчеты пока-

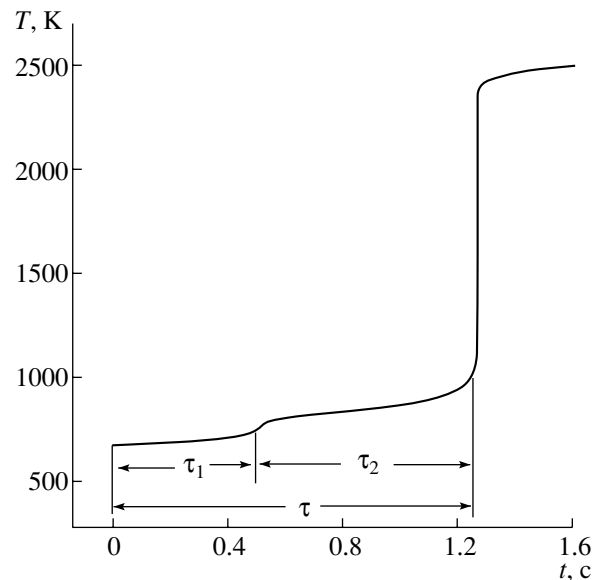


Рис. 3. Расчетная зависимость температуры от времени при самовоспламенении смеси 6.5% C_3H_8 + воздух ($P = 5.5$ атм, $T_0 = 671$ К); τ_1 – задержка холодного пламени, τ_2 – задержка горячего воспламенения и $\tau = \tau_1 + \tau_2$ – суммарная задержка самовоспламенения.

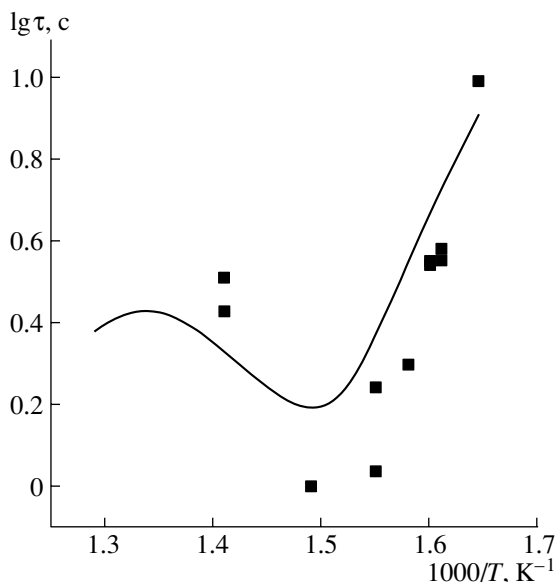


Рис. 4. Сравнение расчетных (кривая) и измеренных (точки [16]) зависимостей задержки самовоспламенения от обратной температуры для смеси 6.5% C_3H_8 + воздух при $P = 5.5$ атм.

зали, что задержка τ_2 возрастает с увеличением температуры. Такое же поведение τ_2 наблюдается в экспериментах.

На рис. 4 показано сравнение расчетных и измеренных [16] зависимостей задержки самовоспламенения от обратной температуры для смеси 6.5% C_3H_8 + воздух при $P = 5.5$ атм. В переходной области температур (645–760 К) в расчетах обнаруживается так называемый отрицательный тем-

пературный коэффициент (ОТК) скорости реакции, характерный для многостадийного самовоспламенения углеводородов. На рис. 5 проведено сравнение опытных [16] и расчетных задержек самовоспламенения для смеси 6.5% C_3H_8 + воздух при $T_0 = 625$ К и разных давлениях: на рис. 5а – суммарных задержек τ , на рис. 5б – задержек холодного пламени τ_1 . Можно говорить об удовлетворительном качественном согласии результатов.

На рис. 6 приведено сравнение расчетных и экспериментальных [17] задержек самовоспламенения для смеси 3.85% C_3H_8 + 19.23% O_2 + 76.92% Ar в зависимости от обратной температуры для высокотемпературных условий: $1140 < T < 1590$ К и $\rho = 0.086$ – 0.106 моль/л. Видно достаточно удовлетворительное согласие результатов. Если существенно расширить диапазон условий, то расхождение между расчетом и опытом (например, в сильно разбавленных смесях [17]) становится больше. В наиболее неблагоприятном случае достигается расхождение расчетных и измеренных задержек самовоспламенения до пяти раз. Это характерно для глобальных механизмов, которые не допускают экстраполяции.

Бутан, гексан, декан и бензол. На рис. 7–10 проведено сравнение между измеренными и расчетными задержками самовоспламенения для н-бутана (C_4H_{10}), н-гексана (C_6H_{14}), н-декана ($C_{10}H_{22}$) и бензола (C_6H_6).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В предыдущем разделе глобальные механизмы окисления CH_4 , C_3H_8 , C_4H_{10} , C_6H_{14} , $C_{10}H_{22}$ и

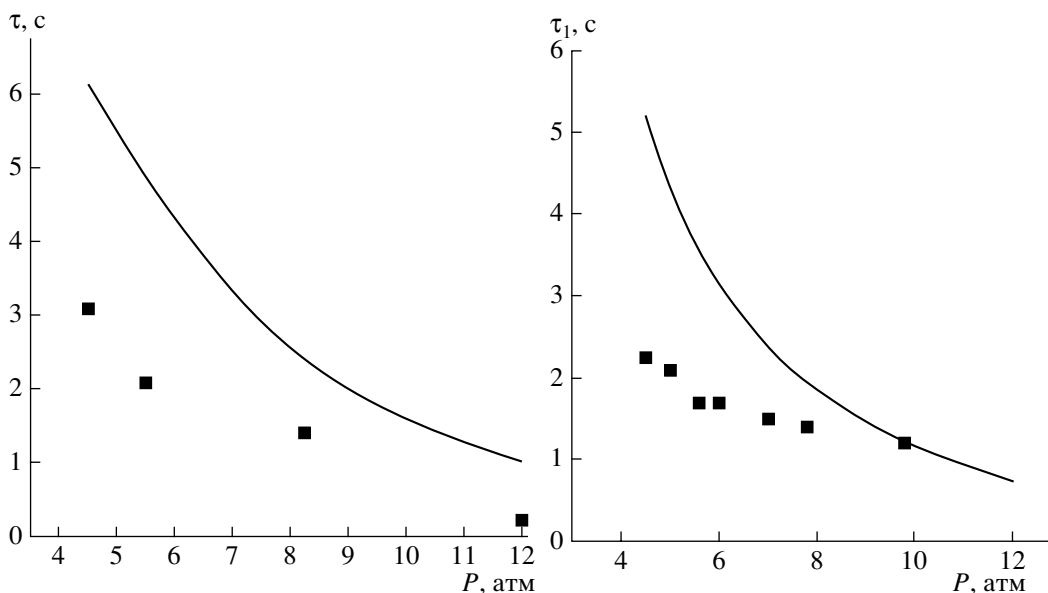


Рис. 5. Сравнение расчетных (кривые) и опытных (точки [16]) задержек самовоспламенения для смеси 6.5% C_3H_8 + воздух при $T_0 = 625$ К и разных давлениях: а – суммарная задержка а, б – задержка холодного пламени τ_1 .

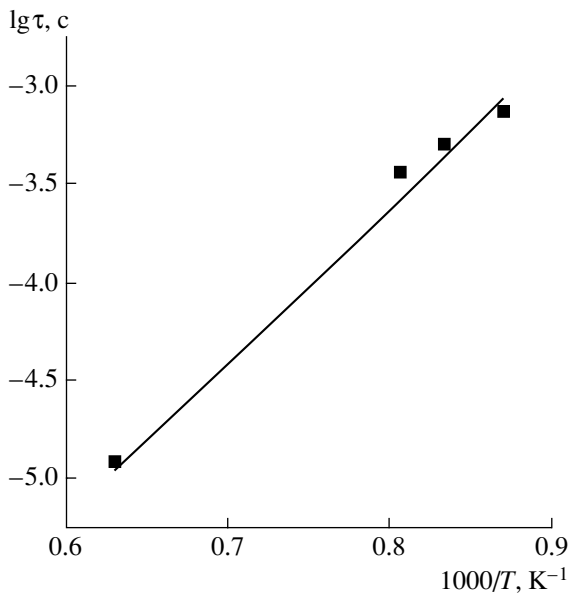


Рис. 6. Сравнение расчетных (линия) и экспериментальных (точки [17]) задержек самовоспламенения для смеси 3.85% C_3H_8 + 19.23% O_2 + 76.92% Ar при высоких температурах, $1140 < T < 1590$ К, и плотности $\rho = 0.086-0.106$ моль/л.

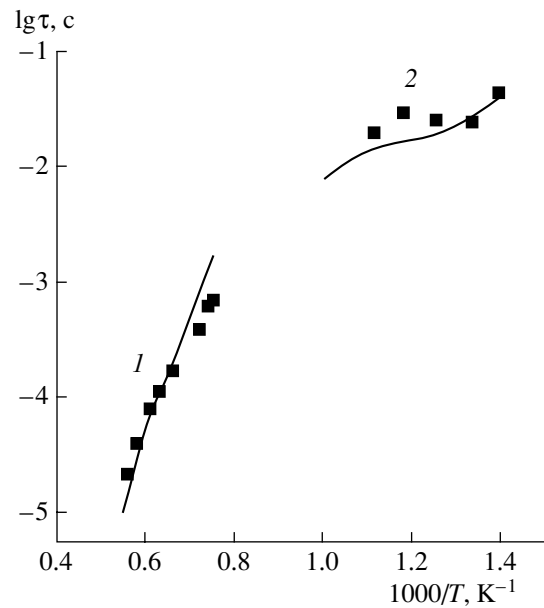


Рис. 7. Сравнение расчетных (кривая) и экспериментальных (точки) зависимостей задержек самовоспламенения бутановых смесей от обратной температуры: 1 – смесь 1% C_4H_{10} + 4% O_2 + 90% Ar , $P = 3.5$ атм, эксперимент [18]; 2 – стехиометрическая бутановоздушная смесь ($\Phi = 1$), $P = 9.39-11.85$ атм, эксперимент [19].

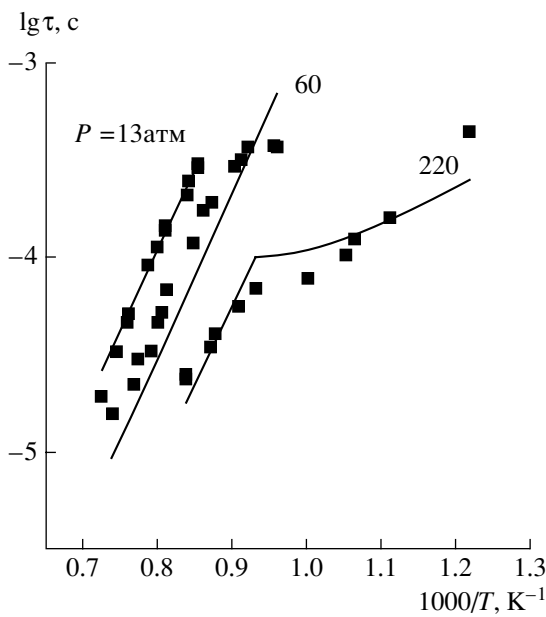


Рис. 8. Сравнение расчетных (кривые) и экспериментальных (точки [20]) зависимостей задержек самовоспламенения n -гексановоздушной смеси от обратной температуры ($\Phi = 0.5$, $P = 13, 60$ и 220 атм).

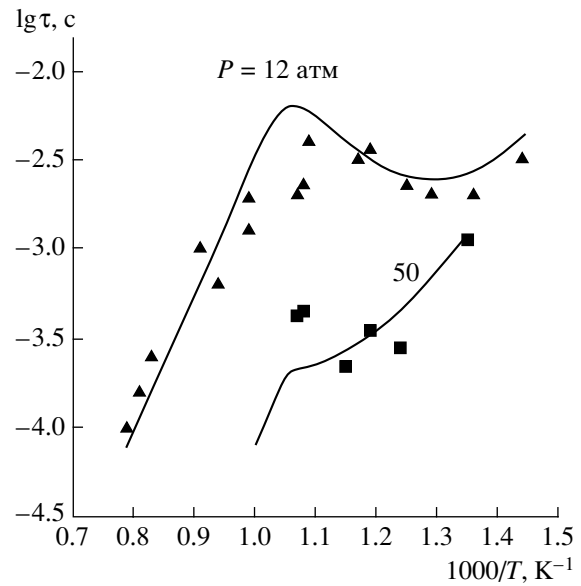


Рис. 9. Сравнение расчетных (кривые) и экспериментальных (точки [21]) зависимостей задержек самовоспламенения стехиометрической n -декановоздушной смеси ($\Phi = 1$) от обратной температуры при $P = 12$ и 50 атм.

C_6H_6 сравнивали с теми же экспериментальными данными, по которым проводили подбор констант скоростей реакций и температур переключения. Оказалось, что полученные значения ки-

нетических параметров A_{01u} , n_{1u} , E_{1u} и A_{01h} , n_{1h} , E_{1h} лимитирующей реакции (1) и температур переключения T_* для указанных углеводородов обеспечивают удовлетворительное качественное и

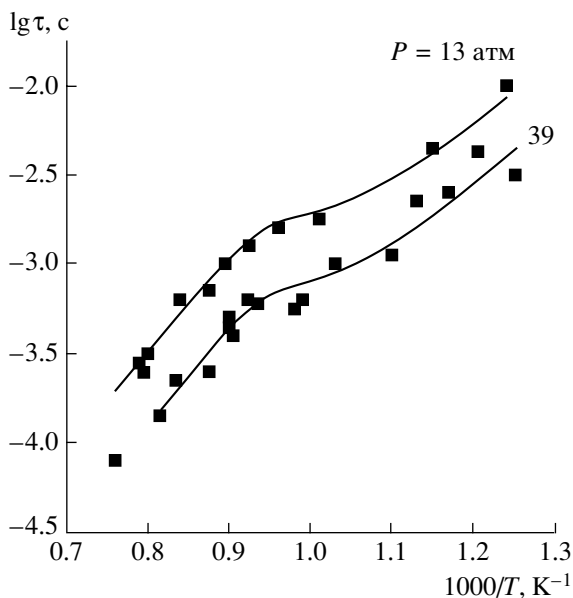


Рис. 10. Сравнение расчетных (кривые) и экспериментальных (точки [22]) зависимостей задержек самовоспламенения стехиометрической бензоловоздушной смеси ($\Phi = 1$) от обратной температуры при $P = 13$ и 39 атм.

даже количественное описание задержек самовоспламенения при низких и высоких температурах в широком диапазоне давлений. Отметим, что значение температуры переключения T_* играет важную роль при моделировании многостадийно-

го самовоспламенения. По данным табл. 1 наблюдается тенденция к увеличению T_* с возрастанием склонности углеводорода к самовоспламенению. Несмотря на то, что имеющийся опытный материал весьма ограничен, существует возможность дополнительной проверки предложенных механизмов по некоторым косвенным данным.

В технике часто используют понятие октанового числа (ОЧ), характеризующего склонность топлива к самовоспламенению. Для н-бутана и н-гексана ОЧ ≈ 90 и 0 , соответственно. Смесь эталонных топлив, включающая 90% изооктана и 10% н-гептана, имеет ОЧ = 90, а для чистого н-гептана ОЧ = 0. Окисление эталонных топлив исследовано значительно шире, чем окисление индивидуальных углеводородов, особенно для условий, реализующихся в камерах сгорания поршневых двигателей. Поэтому представляется возможным независимое сравнение расчетных задержек самовоспламенения для н-бутана и н-гексана с опытными данными для эталонного топлива и для чистого н-гептана.

На рис. 11 и 12 линиями представлены расчетные задержки самовоспламенения для н-бутановоздушной (рис. 11) и н-гексановоздушной (рис. 12) смесей стехиометрического состава ($\Phi = 1.0$) в зависимости от обратной температуры при давлении $P = 15$ атм. На этих же рисунках приведены экспериментальные точки для стехиометрической воздушной смеси эталонного топлива 90% изооктана + 10% н-гептана (рис. 11) и стехиометрической воздушной смеси н-гептана при тех же

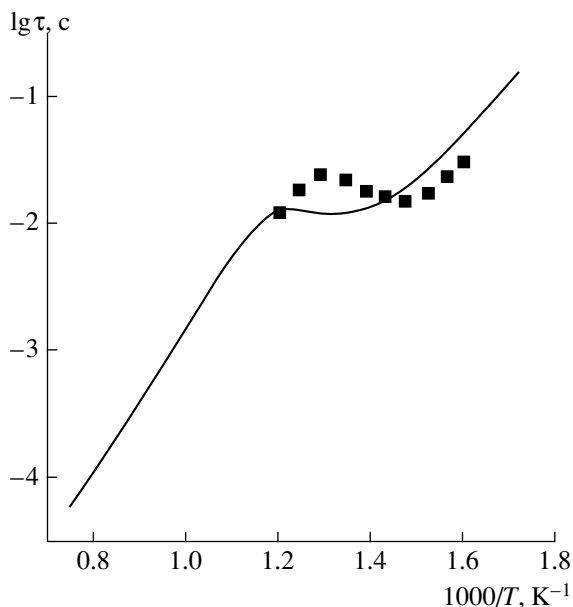


Рис. 11. Сравнение расчетных задержек самовоспламенения стехиометрической н-бутановоздушной смеси ($\Phi = 1$, ОЧ = 90) с опытными данными для эталонной смеси 90% изооктан + 10% н-гептан (см. [23]) при $P = 15$ атм и $T_* = 850$ К.

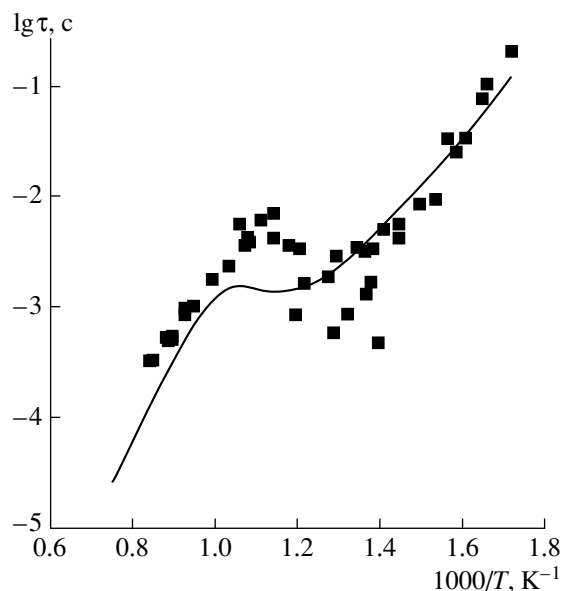


Рис. 12. Сравнение расчетных задержек самовоспламенения стехиометрической н-гексановоздушной смеси ($\Phi = 1$, ОЧ = 0) с опытными данными для стехиометрической н-гептановоздушной смеси (см. [23]) при $P = 15$ атм и $T_* = 1000$ К.

Таблица 3. Отношение задержек самовоспламенения τ/τ_{st} для воздушных смесей *n*-декана

T_0 , К	P , атм	Φ			Ссылка
		0.5–0.67	1.0	2.0	
690–1315	13	1–2	1.0	0.79–1.0	[22]
		1.77–1.66	1.0	0.55–0.62	Расчет
735–900	50	1.1–1.6	1.0	0.63–0.9	[22]
		1.8–1.9	1.0	0.57–0.58	Расчет

условиях (ссылки на источники экспериментальных данных см. в [23]). Видно, что при таком независимом сравнении расчетные и опытные данные также удовлетворительно согласуются. В переходной области температур от низкотемпературного самовоспламенения к высокотемпературному ($T_0 = 700\text{--}900$ К) для обоих рассмотренных случаев в расчетах обнаруживается сниженный коэффициент скорости реакции, что характерно для многостадийного самовоспламенения углеводородов.

Задержка самовоспламенения зависит не только от температуры и давления, но и от состава смеси. Судя по литературным данным, эта зависимость имеет сложный характер и различается для топлив с разной структурой молекулы. Чтобы выяснить влияние состава смеси на задержку самовоспламенения, можно сопоставить относительные значения задержек τ/τ_{st} при разных условиях. Здесь τ_{st} – задержка самовоспламенения смеси стехиометрического состава ($\Phi = 1$). В табл. 3 проведено сравнение расчетных и опытных результатов [24] для *n*-декана. Согласие результатов можно считать удовлетворительным, так как наблюдаемые различия находятся в пределах обычной кинетической точности.

К сожалению, ввиду ограниченности опытных данных в настоящее время не представляется возможным сравнить поведение разных горючих при одинаковых условиях в широком диапазоне температур и давлений. Рекомендуются в табл. 1 кинетические параметры не обнаруживают простых связей при переходе от одних углеводородов к другим. Кроме того, они зависят от опытных данных, выбранных для обработки. Поэтому в дальнейшем может потребоваться оптимизация полученных кинетических параметров. Другая важная особенность предлагаемых кинетических механизмов – их применимость лишь в ограниченном диапазоне температур, давлений и составов смеси. Другими словами, они не универсальны. Это – главный недостаток всех эмпирических кинетических механизмов: имеется возможность более или менее уверенного применения глобального механизма реакций только в области его определения. При любых экстраполяциях возникает неопределенность. Тем не менее с учетом указан-

ных ограничений предлагаемые кинетические механизмы представляются полезными для расчетов многомерных реагирующих течений, в которых важным является фактор многостадийности самовоспламенения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложены компактные глобальные кинетические механизмы, которые могут быть использованы для моделирования многостадийного самовоспламенения метана, пропана, *n*-бутана, *n*-гексана, *n*-декана и бензола в реагирующих течениях. Для моделирования многостадийного самовоспламенения при низких температурах применили следующий прием: предэкспонент и энергию активации лимитирующего процесса в высоко- и низкотемпературной областях реакции определяли независимо на основе сравнения с экспериментальными данными по задержкам самовоспламенения. Чтобы отделить низкотемпературную область реакции от высокотемпературной, ввели понятие температуры переключения. Для указанных углеводородов представлены рекомендуемые значения кинетических параметров лимитирующего процесса, а также рекомендуемые значения температуры переключения. Проведено сравнение расчетов с известными экспериментальными данными по задержкам самовоспламенения индивидуальных углеводородов и эталонных топлив и получено удовлетворительное согласие результатов. Предложенные кинетические механизмы могут быть использованы в многомерных расчетах реагирующих течений с низкотемпературным самовоспламенением. Необходимость учета низкотемпературного самовоспламенения возникает, например, в расчетах рабочего процесса поршневых двигателей с искровым зажиганием и зажиганием от сжатия, а также в расчетах химических реакторов, использующих процессы окисления углеводородов.

Работа выполнена в рамках программы фундаментальных исследований № 1 Отделения химии и наук о материалах Российской академии наук, а также при поддержке Международным научно-техническим центром (проект 2740), Российско-Голландским научным фондом (проект NWO

046.016.012), Американским фондом гражданских исследований и развития (проект RUC2-10119-MO-04(ANL)) и Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 05-08-50115, № 05-08-18200а и № 05-08-33411а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chevalier C., Louessard P., Muller U.C., Warnatz J.* // Proc. Joint Meeting Sov. Ital. Sections Comb. Inst. Pisa: The Combustion Institute, 1990. P. 5.10.
2. *Reduced kinetic mechanisms for applications in combustion systems* / Eds. Peters N., Rogg B. Berlin: Springer-Verlag, 1993.
3. *Frolov S.M., Basevich V.Ya., Neuhaus M.G., Tatchl R.* // Advanced Computation and Analysis of Combustion / Roy G.D., Frolov S.M., Givi P. Moscow: ENAS Publ., 1997. P. 537.
4. *Басевич В.Я., Беляев А.А., Фролов С.М.* // Хим. физика. 1998. Т. 17. №9. С. 112.
5. *Басевич В.Я., Беляев А.А., Фролов С.М.* // Хим. физика. 1998. Т. 17. № 10. С. 71.
6. *Басевич В.Я., Беляев А.А., Фролов С.М.* // Хим. физика. 1999. Т. 18. № 4. С. 67.
7. *Евлампиев А.В., Фролов С.М., Басевич В.Я., Беляев А.А.* // Хим. физика. 2001. Т. 20. № 11. С. 21.
8. *Фролов С.М., Басевич В.Я., Беляев А.А., Посвянский В.С., Радвогин Ю.Б.* // Хим. физика. 1999. Т. 18. № 3. С. 86.
9. *Фролов С.М., Басевич В.Я., Беляев А.А.* // Хим. физика. 2001. Т. 20. № 3. С. 79.
10. *Басевич В.Я., Фролов С.М., Посвянский В.С.* // Хим. физика. 2005. Т. 24. №7. С. 58.
11. *Frolov S.M., Basevich V.Ya., Belyaev A.A., Posvyanskiy V.S., Smetanyuk V. A.* // Combust. and Pollution: Environmental Effect / Roy G.D., Frolov S.M., Starik A.M. Moscow: Torus Press, 2005. С. 117.
12. *Басевич В.Я., Беляев А.А., Фролов С.М.* // Хим. физика. 2003. Т. 22. № 7. С. 55.
13. *Schelkin K., Sokolik A.* // Acta Physicochim USSR. 1937. V. 7. P. 581.
14. *Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е.* Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука, 1974.
15. *Жуков В.П.* // Дис. ... физ.-мат. наук. М.: МФТИ, 2004. С.65
16. *Kane G.P.* // Proc. Roy. Soc. 1938. V. A167. P. 62.
17. *Burcat A., Lifshitz A., Scheller K., Skinner G.B.* // Proc. 13th Sympos. (Intern.) on Combustion. Pittsburg: The Combust. Inst., 1971. P. 745.
18. *Toland A., Simmie J.M.* // Combust. and Flame. 2003. V. 132. P. 556.
19. *Minetti R., Sochet L.R. et al.* // Combust. and Flame. 1994. V. 96. P. 201.
20. *Zhukov V.P., Sechenov V.A., Starikovskii A.Yu.* // Combust. and Flame. 2004. V. 136. P. 257.
21. *Pfahl U., Fieweger K., Adomeit G.* // Subprogramme FK4. IDEA-EFFECT, Final Report, 1996.
22. *Fieweger K., Blumental R., Adomeit G.* // Proc. 25th Sympos. (Intern.) on Combust. Pittsburgh, PA: The Combust. Institut., 1994. P. 1579.
23. *Басевич В.Я., Беляев А.А., Фролов С.М., Нейгауз М.Г., Брандштаттер В., Татилл Р.* // Физика горения и взрыва. 1994. Т. 30. № 6. С. 15.
24. *Pfahl U., Fieweger K., Adomeit G.* // Proc. 26th Sympos. (Intern.) on Combust. Pittsburgh, PA: The Combust. Institut., 1996. P. 781.