

УДК 541.124

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ И ГОРЕНИЯ СЛОЖНЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ТОПЛИВ: АВИАЦИОННЫЙ КЕРОСИН

А. М. Старик, Н. С. Титова, С. А. Торохов

Центральный институт авиационного моторостроения им. П. И. Баранова, 111116 Москва
star@ciam.ru

Разработана кинетическая модель воспламенения и горения тяжелых n -алканов (n -C₁₀H₂₂ и n -C₁₂H₂₆), бензола, а также авиационного керосина Jet-A, который моделируется суррогатом БД, состоящим из 80 % n -декана и 20 % бензола. Проведено тестирование разработанной кинетической модели с использованием большого набора экспериментальных данных по времени задержки воспламенения как в высокотемпературной ($T > 1000$ К), так и в низкотемпературной ($T = 650 \div 950$ К) области, а также по изменению концентраций компонентов при окислении бензола в проточном реакторе и при его горении в специальной горелке. Дан краткий анализ других реакционных механизмов, разработанных для описания горения различных суррогатов, моделирующих авиационный керосин. Показано, что предложенная в работе модель лучше описывает измеренные значения времени задержки воспламенения, чем другие известные кинетические модели, особенно в области низких температур ($T = 650 \div 950$ К). Проведен анализ особенностей кинетики низкотемпературного окисления суррогата БД.

Ключевые слова: тяжелые углеводородные топлива, авиационный керосин, реакционный механизм, воспламенение, холоднотемпературные явления.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время углеводороды являются основным топливом для двигателей наземного, морского и воздушного транспорта, а также для энергетических установок различного назначения. Наряду с предельными углеводородами, такими как метан, пропан, бутан, широкое применение нашли сложные углеводородные топлива, являющиеся продуктами глубокой переработки нефти: бензин, дизельное топливо, авиационный керосин. Такие топлива состоят из десятков и даже сотен углеводородов. Обычно в их состав входят алканы, циклоалканы, олефины, ароматические углеводороды [1, 2]. Часть таких топлив содержит также в небольших количествах серу, которая присутствует в виде органосульфатов либо сероводорода. Особый класс сложных углеводородных топлив составляют попутные нефтяные газы, которые состоят в основном из легких предельных углеводородов CH₄, C₂H₆, C₃H₈,

C₄H₁₀ и H₂S [3, 4]. В настоящее время эти газы рассматриваются как перспективные топлива для энергоустановок. Однако в этом случае возникает проблема предварительной утилизации или переработки сероводорода.

Совершенствование современных силовых установок, включая двигатели внутреннего сгорания, дизельные двигатели и реактивные двигатели для летательных аппаратов, невозможно без глубокого понимания процессов окисления и горения сложных углеводородных топлив. Такие важные характеристики, как диапазон устойчивой работы, полнота сгорания, образование загрязняющих атмосферу веществ, высотный запуск двигателя, определяются кинетикой химических процессов в камере сгорания. Для этого еще на этапе проектирования необходимо использовать детальные реакционные механизмы, позволяющие выявить важнейшие особенности и закономерности процессов воспламенения и горения применяемых топлив в смеси с воздухом.

Сложность построения реакционных механизмов и анализа окисления таких топлив обусловлена, во-первых, тем, что даже одна и та же марка авиационного керосина, представляющего собой смесь углеводородов, по-

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 11-08-00920) и гранта Президента РФ для поддержки молодых российских ученых и ведущих научных школ (НШ-629.2012.8).

Таблица 1

Состав типичных авиационных топлив

Топливо	Алканы, %	Циклоалканы, %	Алкены, %	Ароматика, %	Сера, ppm
JP-4	59	29	2	10	370
JP-5	45	34	2	19	470
JP-7	65	32	—	3	60
JP-8, Jet-A	60	20	2	18	490

рой может существенно отличаться по составу, и, во-вторых, тем, что количество индивидуальных углеводородов, из которых состоят эти смеси, доходит до нескольких сотен. Включить все компоненты и соответствующие химические реакции в кинетическую модель невозможно, так как очень трудно даже идентифицировать все компоненты. С другой стороны, можно предположить, что только отдельные компоненты будут влиять на характеристики горения авиационных топлив.

При проведении экспериментальных исследований, а также при численном моделировании полезно иметь смесь, которая бы хорошо воспроизводила свойства реального топлива и при этом была достаточно простой, т. е. состояла из небольшого числа компонентов. Использование такой смеси повысило бы прогностическую способность экспериментов и позволило бы проводить моделирование характеристик горения реального топлива. Такие смеси называют суррогатами. Различают следующие их типы: (1) физический суррогат — смесь, которая имеет те же физические свойства (плотность, вязкость, температуру кипения и замерзания, теплопроводность, теплоемкость и т. д.), что и исследуемое топливо, (2) химический суррогат — смесь, которая имеет сходный с топливом химический состав по основным компонентам.

Например, физические свойства *n*-декана такие же, как у топлива JP-7 в интервале температур 100 ÷ 650 °С. Однако для моделирования испарения такого топлива требуются уже многокомпонентные суррогаты. Химический суррогат должен воспроизводить основные особенности воспламенения и горения реального топлива, но для описания параметров, которые зависят от концентрации малых компонентов, он не подходит. Так, например, для определения эмиссии некоторых загрязняющих веществ (например, SO₂, SO₃, H₂SO₄) сурро-

гат должен дополнительно содержать серные компоненты.

Данная работа посвящена созданию детального реакционного механизма, описывающего процессы воспламенения и горения авиационного керосина, а также анализу особенностей его окисления в широком диапазоне температуры, давления и состава топливовоздушной смеси.

1. СУРРОГАТЫ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ ГОРЕНИЯ АВИАЦИОННОГО КЕРОСИНА

Все компоненты, входящие в состав сложных углеводородных топлив, могут быть разделены по нескольким структурным классам [2]. Это алканы (предельные углеводороды, имеющие линейную или разветвленную структуру), алкены (углеводороды с двойной связью), циклоалканы и ароматические углеводороды (молекулы, имеющие в структуре бензольное кольцо). Из табл. 1, в которой представлены заимствованные из [2] составы некоторых авиационных топлив, видно, что основную часть топлива составляют алканы, их общее количество доходит до 65 %, а вместе с циклоалканами — до 79 ÷ 97 %. Заметной может быть доля ароматических углеводородов (до 20 %). Концентрация же олефинов незначительна.

В [5–22] предложен целый ряд суррогатов для топлива Jet-A, используемого в коммерческой авиации США (аналог российского керосина ТС1), а также кинетические механизмы, разработанные для моделирования горения этих суррогатов. Самые простые суррогаты — это однокомпонентные топлива. В [5, 6] экспериментально исследовалось окисление керосина и *n*-декана в струйном реакторе идеально-го смешения. Основываясь на сходстве полученных результатов для обоих топлив, авторы этих работ предлагали моделировать горение керосина, используя в качестве суррогата *n*-де-

кан. В [7] для этой цели использовался *n*-декан.

Поскольку в состав керосина может входить до 20 % ароматических углеводородов, имеющих специфические особенности в кинетике окисления, необходимость включения этих компонентов в суррогат представляется очевидной. В качестве возможных кандидатов рассматривают такие ароматические соединения, как бензол, толуол, триметилбензол, *n*-пропилбензол, *n*-бутилбензол и др. В работе [8] на основе численного моделирования было показано, что структура пламени керосина Jet-A в воздухе может быть достаточно точно смоделирована при использовании суррогата, включающего 89 % *n*-декана и 11 % ароматических углеводородов (бензол, толуол или этилбензол). С использованием детального кинетического механизма, включающего 193 компонента и 1 085 реакций, было показано, что полученные в расчетах концентрации основных компонентов продуктов сгорания не зависят от типа ароматического углеводорода, включенного в суррогат. Авторы работы [9] разработали скелетный механизм для суррогата, состоящего из 89 % *n*-декана и 11 % толуола. Он включает 14 реакций для превращения *n*-декана в меньшие алкильные радикалы и олефины, детальную модель для окисления компонентов C₁, C₂ и C₃, а также реакции окисления толуола — всего 440 реакций с участием 84 компонентов.

Чтобы приблизить состав суррогата к реальному топливу, в суррогатную смесь добавляют циклоалканы (20 ÷ 34 % в разных типах керосинов). В работе [10] проведено экспериментальное исследование горения керосина и трехкомпонентного суррогата (79 % *n*-ундекана, 10 % *n*-пропилциклогексана, 11 % 1,2,4-триметилбензола) в струйном реакторе идеального смешения и разработан реакционный механизм, включающий несколько глобальных реакций окисления и пиролиза молекул, входящих в суррогат, а также детальный механизм окисления более легких углеводородов.

В [11] для моделирования окисления керосина предложен суррогат, состоящий из 74 % *n*-декана, 11 % пропилциклогексана, 15 % *n*-пропилбензола, и разработан реакционный механизм его окисления, включающий 207 компонентов и 1 592 реакции. Оказалось, что данный механизм достаточно хорошо описывает эволюцию компонентов в струйном реак-

торе идеального смешения и экспериментальные данные, полученные при горении керосина в плоском ламинарном пламени [23]. Позже этот механизм был расширен до 209 компонентов и 1 673 реакций [12], чтобы описать экспериментальные значения времени задержки воспламенения, полученные в [24, 25].

В экспериментах [13] по измерению концентраций компонентов при горении суррогата с добавлением циклоалканов и без них было обнаружено, что циклоалканы слабо влияют на характеристики горения. По-видимому, механизмы горения алканов и циклоалканов сходны.

Иногда рассматривают еще более сложные суррогатные смеси. Так, Violi с соавторами [14] подобрали суррогаты, соответствующие дистилляционной кривой и особенностям сажеобразования при горении топлива JP-8, которое применяется в военной авиации США и является аналогом коммерческого керосина Jet-A, отличаясь от него наличием специальных добавок, уменьшающих коррозию, температуру замерзания и др. Суррогаты, предложенные в [14], состоят из 5–6 компонентов и по сложности занимают промежуточное положение между 12-компонентным суррогатом, предложенным в [15], и более простыми двух- и трехкомпонентными суррогатами. Авторы работы [14] расширили кинетический механизм [16] и получили хорошее соответствие с экспериментальными данными [23]. Структура диффузионного пламени на противотоках для топлива JP-8 и суррогата Violi 1 исследована экспериментально и теоретически в [17]. Показано, что профили температуры и пределы распространения пламени топлива JP-8 и суррогата Violi 1 близки, а реакционный механизм, разработанный в [17] для суррогата Violi 1, достаточно хорошо описывает экспериментальные данные.

В табл. 2 приведен компонентный состав наиболее часто используемых суррогатов, в табл. 3 — основные характеристики созданных к настоящему времени кинетических механизмов с указанием экспериментов, по данным которых выполнено их тестирование. Однако ни одна из разработанных к настоящему времени кинетических моделей не позволяет правильно описать характеристики воспламенения и горения суррогатов, моделирующих реальные авиационные топлива, в широком диапазоне изменения температуры, давления и со-

Таблица 2

Состав различных суррогатов, используемых для моделирования окисления топлива Jet-A

Компонент		Суррогат							
		[8]	[10]	[11]	Violi 1 [14]	Violi 2 [14]	Violi 3 [14]	[15]	[26]
Алканы	<i>i</i> -Октан	—	—	—	10	5	5.5	5	29.5
	Декан	89	—	74	—	25	—	15	—
	Ундекан	—	79	—	—	—	—	—	—
	Додекан	—	—	—	30	25	73.5	20	40.4
	Тетрадекан	—	—	—	20	20	—	15	—
	Гексадекан	—	—	—	—	—	—	10	—
Ароматические углеводороды	Бензол	11	—	—	—	—	1	—	—
	Толуол	(11)	—	—	—	20	10	—	—
	Диметилбензол	—	—	—	15	—	—	5	—
	Триметилбензол	—	11	—	—	—	—	—	7.3
	Тетраметилбензол	—	—	—	—	—	—	5	—
	Этилбензол	(11)	—	—	—	—	—	—	—
	Пропилбензол	—	—	15	—	—	—	—	22.8
	Бутилбензол	—	—	—	—	—	—	5	—
	Тетралин	—	—	—	5	—	—	5	—
Метилнафталин	—	—	—	—	—	—	5	—	
Циклоалканы	Циклооктан	—	—	—	—	—	—	5	—
	Метилциклогексан	—	—	—	20	5	10	5	—
	Пропилциклогексан	—	10	11	—	—	—	—	—

Таблица 3

Характеристика реакционных механизмов, используемых для моделирования окисления топлива Jet-A

Модель	Количество компонентов	Количество реакций	Тестирование на экспериментах
Lindstedt and Maurice [8]	193	1085	Ламинарное пламя [23]
Patterson и др. [9]	84	440	Струйный реактор идеального смешения, ламинарное пламя [23]
Dagaut [11]	207	1592	Струйный реактор идеального смешения [11], ламинарное пламя [23]
Dagaut and Cathonnet [12]	209	1673	Время задержки воспламенения [24, 25]
Violi [14]	221	5032	Ламинарное пламя [23], диффузионное пламя на противотоках [17]
Mawid and Sekar [18]	223	1500	Время задержки воспламенения [24, 25]
Zhang [19]	208	1087	Ламинарное пламя [23]
Ranzi [20]	280	7800	—

става смеси. Связано это с недостатком экспериментальных данных как для исследуемого топлива, так и для его отдельных компонентов, особенно при высоких давлениях и низких температурах. Чтобы утверждать, что предложенный суррогат моделирует горение реального топлива, необходимо экспериментально показать, что и исходное топливо, и суррогат имеют сходные характеристики горения, например время задержки воспламенения, скорость распространения пламени, изменение концентраций основных компонентов и т. д. Самыми простыми способами получения таких данных являются эксперименты в ударных трубах и проточных реакторах, где процесс окисления определяется только кинетикой химических реакций и слабо зависит от особенностей течения газа.

Авторы работы [22] провели эксперименты в ударной трубе и измерили время задержки воспламенения за отраженной ударной волной для суррогата, состоящего из 20 % бензола и 80 % *n*-декана (БД), и для керосина Jet-A. Было показано, что времена воспламенения суррогата БД и керосина Jet-A в диапазоне температур $T = 1250 \div 1750$ К практически совпадают и только слегка отличаются при $T = 1130 \div 1250$ К. К сожалению, такое сравнение выполнено только для стехиометрической смеси и при одном значении давления.

В работе [26] предложена новая стратегия выбора суррогата, который должен соответствовать моделируемому топливу по следующим критериям: (1) средняя молекулярная масса, которая определяет диффузионные свойства топлива; (2) молярное отношение Н/С, которое влияет на стехиометрическое соотношение топливо/воздух и определяет соотношение H_2O и CO_2 в продуктах сгорания, а следовательно, тепловыделение и адиабатическую температуру пламени; (3) цетановое число, определяющее воспламеняемость топлива; (4) порог сажеобразования, определяющий склонность топлива к сажеобразованию. На основе этих критериев в [26] для топлива Jet-A был подобран суррогат, состоящий из *n*-додекана, *i*-октана, 1,3,5-триметилбензола и *n*-пропилбензола (см. табл. 2). Экспериментальные исследования показали, что данный суррогат обладает сходными с топливом Jet-A характеристиками процесса горения (задержка воспламенения, скорость ламинарного пламени, изменение концентраций компонентов в пламени, молярная до-

ля сажи). Использование этого суррогата для моделирования горения керосина в настоящее время ограничивается отсутствием валидированных кинетических моделей воспламенения и горения отдельных компонентов.

Поэтому, основываясь на результатах экспериментов [22], для моделирования воспламенения топлива Jet-A в воздухе мы выбрали в данной работе суррогат БД.

2. КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Реакционный механизм для суррогата БД, естественно, должен включать кинетические модели воспламенения и горения смесей *n*-декан/воздух и бензол/воздух. Механизм окисления *n*-декана в воздухе подробно описан нами в [27]. Здесь же кратко отметим некоторые его особенности.

n-Декан принадлежит к группе *n*-алканов, которые представляют собой линейные молекулы с общей формулой C_nH_{2n+2} , имеют одинаковую структуру и, следовательно, начиная уже с пропана, сходный механизм окисления. Данные по окислению *n*-алканов обобщены в [28]. Создавая кинетический механизм горения *n*-гептана, авторы объединили большое количество элементарных реакций, число которых резко растет с увеличением размера молекулы, в несколько реакционных классов. Такая систематизация применима для любого *n*-алкана.

В настоящее время считается [27, 28], что окисление *n*- C_nH_{2n+2} начинается с его мономолекулярного разложения (или диссоциации) или отрыва атома Н при взаимодействии *n*-алкана с молекулой O_2 . Из-за высокой энергии активации роль реакции мономолекулярного распада *n*-алканов с образованием более мелких алкильных радикалов существенна только при высокой температуре. Отрыв атома Н от *n*-алкана при взаимодействии с молекулой O_2 , приводящий к образованию алкильного радикала $R \equiv C_nH_{2n+1}$, происходит как при высокой, так и при низкой температуре. Дальнейшие пути трансформации алкильного радикала зависят от температуры смеси.

При высокой температуре ($T > 1000$ К) происходят либо диссоциация алкильного радикала с образованием атома Н или меньшего алкильного радикала и алкена $Q \equiv C_nH_{2n}$ (молекулы с двойной связью), либо окисление алкильного радикала с образованием алкена и HO_2 . Далее алкены диссоциируют или взаимодействуют с атомом О или радикалом ОН с об-

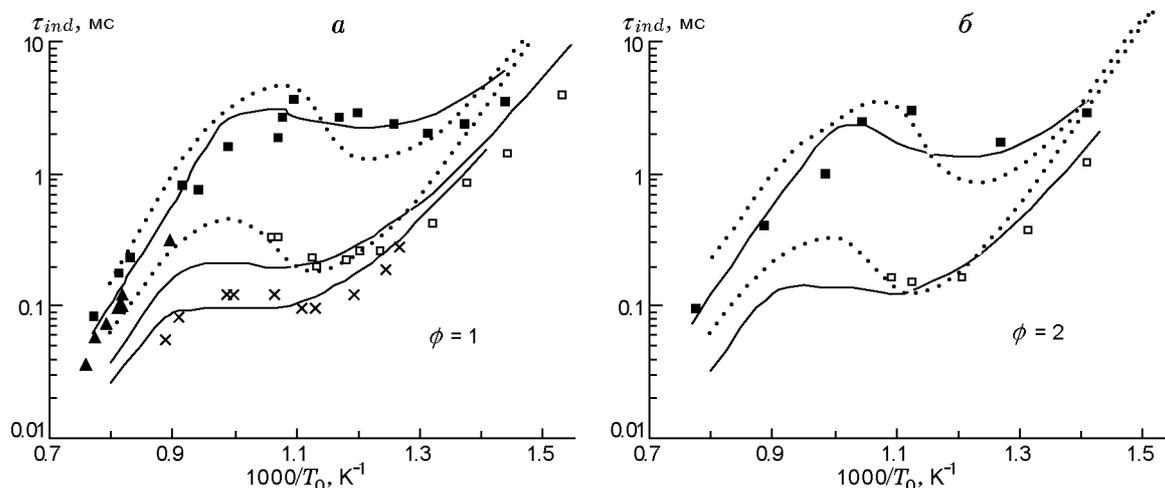


Рис. 1. Время задержки воспламенения смеси $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$ /воздух при $\phi = 1$ (а) и 2 (б):

■, □ — экспериментальные данные [31] при $p_0 = 13$ и 50 атм соответственно; ▲, × — экспериментальные данные [32] при $p_0 = 13$ и 80 атм; пунктирные линии — расчет по модели [30], сплошные — по модели [27]

разованием меньших алкильных радикалов и различных оксосоединений.

При $T < 1000$ К наиболее важный процесс — присоединение молекулы O_2 к алкильному радикалу, приводящий к образованию колебательно-возбужденного радикала алкилпероксида RO_2 , который быстро стабилизируется в основное состояние, а затем последовательно происходят внутримолекулярная изомеризация с образованием радикала алкилгидропероксида QOOH , присоединение второй молекулы O_2 с образованием OOQOOH и, наконец, вторая внутримолекулярная изомеризация (образуется радикал алкилдигидропероксида $\text{HOQO}\cdot\text{OOH}$). Далее расщепление связей O—O в радикале алкилдигидропероксида $\text{HOQO}\cdot\text{OOH}$ приводит к образованию трех радикалов: карбонильного $\text{OQ}\cdot\text{O}$ и двух гидроксильных OH . Таким образом, из одного алкильного радикала возникают три активных радикала, что существенно ускоряет окисление n -алканов при низкой температуре.

Разработанный в [27] механизм окисления n -декана тестировался на большом количестве экспериментальных данных по задержке воспламенения, полученных в широком диапазоне начальных параметров горючей смеси за отраженной ударной волной. Воспламенение моделируется в этом случае в приближении замкнутого адиабатического реактора постоянного объема для невязкого нетеплопроводного идеального газа. Система уравнений включает

уравнения для изменения концентраций компонентов, участвующих в химических реакциях, уравнение сохранения энергии и уравнение состояния. Расчеты проводились на основе программного модуля, разработанного авторами, и пакета прикладных программ CHEMKIN IV [29].

В качестве примера на рис. 1 показаны результаты расчета времени задержки воспламенения τ_{ind} для смеси $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$ /воздух с эквивалентным соотношением топливо/воздух $\phi = 1$ и 2 при $T_0 = 650 \div 1300$ К, $p_0 = 13, 50, 80$ атм по модели данной работы и модели, развитой в [30], которая включает ≈ 600 реакций с 67 компонентами и содержит низкотемпературный механизм окисления n -декана. Для сравнения на рисунок нанесены экспериментальные данные [31, 32]. Видно, что кинетическая модель [30] при $T_0 = 650 \div 750$ К и $p_0 = 50$ атм дает существенно большие значения τ_{ind} (в 3–5 раз), чем эксперимент, как для стехиометрической ($\phi = 1$), так и для обогащенной топливом смеси ($\phi = 2$). При более низких давлениях ($p_0 = 13$ атм) и $T_0 = 800$ К эта модель, наоборот, дает заниженные (в 2 раза) по сравнению с экспериментом времена задержки воспламенения. Модель данной работы значительно лучше соответствует эксперименту.

В данной работе модель [27] расширена на случай окисления $n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$. При создании кинетического механизма для окисления

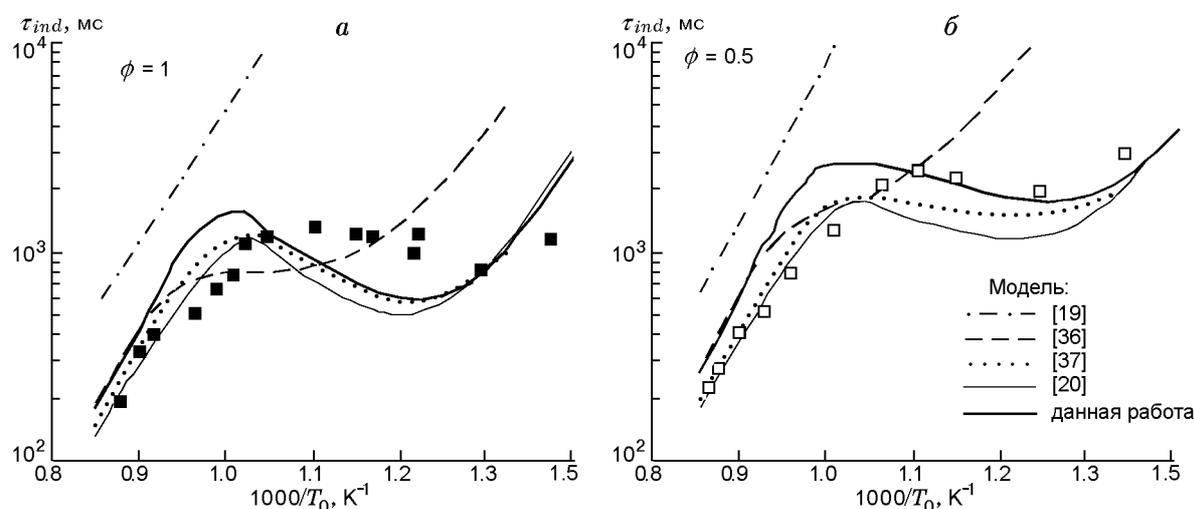


Рис. 2. Время задержки воспламенения смеси $n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$ /воздух при $\phi = 1$ (а) и 0.5 (б), $p_0 = 20$ атм:

■, □ — эксперименты [35], линии — расчеты по кинетическим моделям

$n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$ в модель были включены все типы реакций, характерные для окисления n -додекана как при низкой, так и при высокой температуре. Отметим, что разработанный механизм относится к классу укрупненных, в которых обычно пренебрегают реакциями с различными изомерами тяжелых углеводородов, а также процессами, приводящими к значительному увеличению количества компонентов, но не улучшающими предсказательную способность модели. В частности, в кинетический механизм окисления $n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$ не включены процессы с образованием группы C_{11} -содержащих компонентов. Обусловлено это тем, что скорость диссоциации n -додекана с образованием метильного радикала CH_3 и $\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ ниже, чем его диссоциация на более крупные алкильные радикалы. Такой подход применен, например, в [8, 27] при моделировании окисления $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$. Он позволяет значительно сократить число компонентов в кинетической модели, но в то же время с достаточно хорошей точностью предсказать основные характеристики процесса горения: время индукции, динамику изменения температуры и концентраций основных компонентов во времени и их конечные значения. Полный механизм, позволяющий моделировать окисление n -декана и n -додекана, включает 159 компонентов и 1145 реакций. Константы скорости реакций с участием n -додекана и его производных в соответствии с широко используемым принципом ана-

логии [28, 33] принимались равными константам скорости соответствующих реакций для n -декана. Это предположение достаточно хорошо коррелирует с данными *ab initio* расчетов для реакций $\text{C}_n\text{H}_{n+2} + \text{O}_2 = \text{C}_n\text{H}_{2n+1} + \text{HO}_2$ ($n = 5, \dots, 10$), проведенных в [34].

Следует отметить, что n -додекан часто включают в состав суррогата для моделирования горения авиационных керосинов [14, 15, 26], поскольку его концентрация в керосине соизмерима с концентрацией n -декана [2]. Более того, n -додекан иногда используют в качестве однокомпонентного суррогата [7], поскольку приближенная формула для топлива JP-7 лучше всего соответствует n -додекану, а физические свойства n -додекана (плотность, вязкость, теплоемкость, теплопроводность) подобны физическим свойствам топлива JP-7.

Однако экспериментальные данные по окислению n -додекана очень ограничены и относятся к горению капель. Только недавно появились данные по измерению времени задержки воспламенения n -додекана в газовой фазе, полученные за отраженной ударной волной [35]. Сложность проведения подобных экспериментов с n -додеканом в качестве топлива заключается в том, что он легко конденсируется при комнатной температуре, поэтому для предотвращения конденсации топлива камеру смешения и стенки ударной трубы приходится подогревать.

На рис. 2 представлены результаты рас-

чета времени задержки воспламенения τ_{ind} по модели данной работы в сравнении с экспериментальными данными [35] для стехиометрической и бедной ($\phi = 0.5$) смесей n -C₁₂H₂₆/воздух. Приведены также результаты расчетов, выполненных по моделям других авторов: (1) детальный механизм [19] для JP-8, который включает 208 компонентов и 1087 реакций; (2) детальный механизм [36] для n -додекана, включающий 177 компонентов и 1318 реакций; (3) редуцированный механизм [37] для топлива JP-8, который содержит 94 компонента и 675 реакций; (4) детальный механизм [20], который включает 280 компонентов и 7800 реакций. Видно, что модель [19] не описывает эксперимент даже при высокой температуре, а модель [36] хотя слегка и воспроизводит характерную S-образную форму зависимости $\tau_{ind}(T_0)$, однако дает расчетные значения τ_{ind} , сильно отличающиеся от экспериментальных при $T_0 < 900$ К. Модели окисления n -додекана [20, 37] и данной работы правильно отслеживают температурную зависимость времени задержки воспламенения, однако количественное отличие расчетных значений от экспериментальных данных может достигать двух раз.

Таким образом, можно заключить, что предложенная укрупненная модель вполне удовлетворительно описывает имеющиеся экспериментальные данные по воспламенению n -додекана и n -додекана в смеси с O₂ и воздухом как в высокотемпературной ($T_0 > 1000$ К), так и в низкотемпературной ($T_0 < 1000$ К) области.

Из рис. 1 и 2 видно, что в области температур $T_0 = 950 \div 750$ К для n -додекана и n -додекана наблюдается аномальное поведение зависимости $\tau_{ind}(T_0)$: время индукции уменьшается при уменьшении температуры. В англоязычной литературе этот эффект называют «negative temperature coefficient» (NTC). Такое поведение зависимости $\tau_{ind}(T_0)$ характерно для всех алканов начиная уже с C₃H₈ [31, 32, 35, 38–47], что хорошо видно на рис. 3, на котором представлены экспериментальные данные по времени задержки воспламенения различных n -алканов.

Другой довольно распространенный тип углеводородов, входящий в состав сложных топлив, — это, как указывалось выше, ароматические углеводороды. Кроме того, они являются важным промежуточным продуктом горения этилена, ацетилен и других углеводородов, особенно в обогащенных топливом смесях.

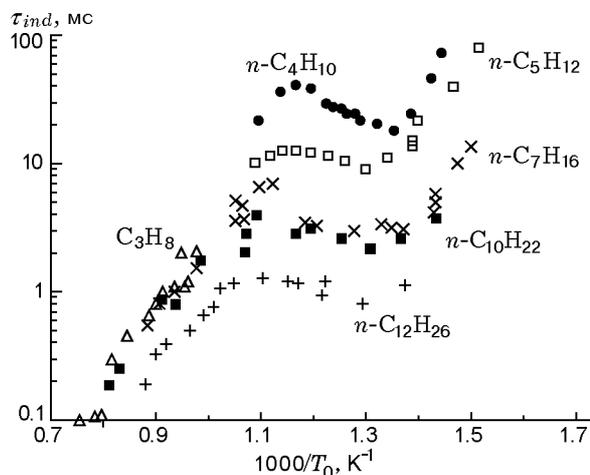


Рис. 3. Время задержки воспламенения стехиометрических смесей ($\phi = 1$):

- Δ — C₃H₈/воздух, $p = 12.2 \div 20.0$ атм [47],
- \bullet — n -C₄H₁₀/воздух, $p = 0.45 \div 0.53$ атм [39],
- \square — n -C₅H₁₂/воздух, $p = 6.8 \div 9.2$ атм [40],
- \times — n -C₇H₁₆/воздух, $p = 13.5$ атм [42],
- \blacksquare — n -C₁₀H₂₂/воздух, $p = 13$ атм [31],
- $+$ — n -C₁₂H₂₆/воздух, $p = 20$ атм [35]

Считается также, что ароматические углеводороды служат строительным материалом для образования частиц сажи [48]. Поэтому для понимания процессов окисления таких топлив и механизмов образования частиц сажи, а также фуллеренов и различных наноструктур необходимо развитие кинетических моделей окисления и горения ароматических углеводородов.

Простейшими и наиболее важными ароматическими соединениями являются бензол C₆H₆, состоящий из одного бензольного кольца, а также его производные, имеющие насыщенные или ненасыщенные боковые цепи: метилбензол (или толуол) C₆H₅CH₃, диметилбензол (или ксилол) C₆H₄(CH₃)₂, пропилбензол C₆H₅C₃H₇, винилбензол (или фенолэтилен, стирол) C₆H₅C₂H₃ и др. Очевидно, что в основе кинетического механизма окисления любого из этих соединений лежит механизм окисления бензола.

Согласно современным представлениям окисление бензола начинается в результате его диссоциации или взаимодействия с кислородом. На более поздних стадиях он реагирует также с радикалами OH и атомами O и H. В результате образуются фенильный радикал C₆H₅, фенокси-радикал C₆H₅O или фенол C₆H₅OH. Фенильный радикал претерпевает линейаризацию или диссоциирует с образо-

ванием более простых линейных углеводородов. Диссоциация фенокси-радикала C_6H_5O и фенола C_6H_5OH приводит сначала к образованию циклических C_5 -компонентов, которые в процессе взаимодействия с H , HO_2 , O_2 или диссоциации дают более простые линейные углеводороды. Принципиальная схема механизма

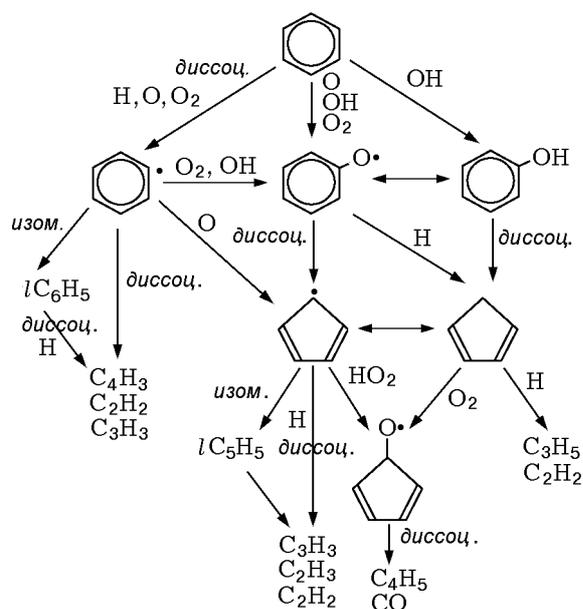


Рис. 4. Принципиальная схема механизма окисления бензола

окисления бензола представлена на рис. 4.

Следует отметить, что в настоящее время существует несколько реакционных механизмов для описания окисления бензола в воздухе [49–54]. В основе модели данной работы лежит реакционный механизм [55], который был модифицирован с учетом *ab initio* расчетов и теории RRKM по константе скорости реакции $C_6H_5OH = C_6H_5O + H$ [56].

Экспериментальных данных по воспламенению бензола очень мало. Надежные измерения, выполненные с применением техники ударных труб, опубликованы в [57]. К сожалению, в этой работе измерения времени задержки воспламенения смеси $C_6H_6/O_2/Ar$ проводились только при высокой начальной температуре $T_0 > 1100$ К. Результаты экспериментов [57] представлены на рис. 5 вместе с зависимостями $\tau_{ind}(T_0)$, рассчитанными по кинетическим механизмам [51, 54] и механизму данной работы. Все модели неплохо описывают экспериментальные данные для стехиометрической и богатой смесей и слегка завышают (до 2–2.5 раз) значения τ_{ind} для очень бедной смеси ($\phi = 0.25$).

В настоящее время количественные данные по времени задержки воспламенения бензола при низкой температуре ($T_0 < 1100$ К) отсутствуют. Однако стоит отметить, что при исследовании медленной реакции окисления и воспламенения смеси бензола с воздухом при

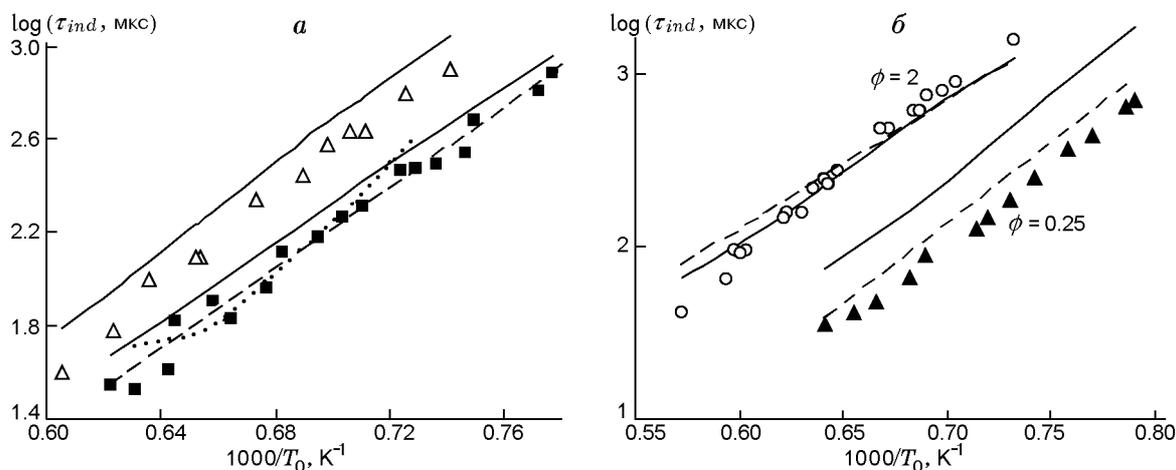


Рис. 5. Время задержки воспламенения смесей:

a: Δ — $C_6H_6/O_2/Ar = 0.516/3.868/95.62$, $p_0 = 5.7 \div 7.9$ атм, \blacksquare — $C_6H_6/O_2/Ar = 1.69/12.67/85.64$, $p_0 = 2.07 \div 2.94$ атм ($\phi = 1$), *б*: \circ — $C_6H_6/O_2/Ar = 1.354/5.093/93.55$, $p_0 = 2.05 \div 3.02$ атм ($\phi = 2$), \blacktriangle — $C_6H_6/O_2/Ar = 0.419/12.573/87.01$, $p_0 = 1.69 \div 2.4$ атм ($\phi = 0.25$); точки — эксперимент [57], сплошная, штриховая и пунктирная линии — расчеты по модели данной работы и моделям [54] и [51] соответственно

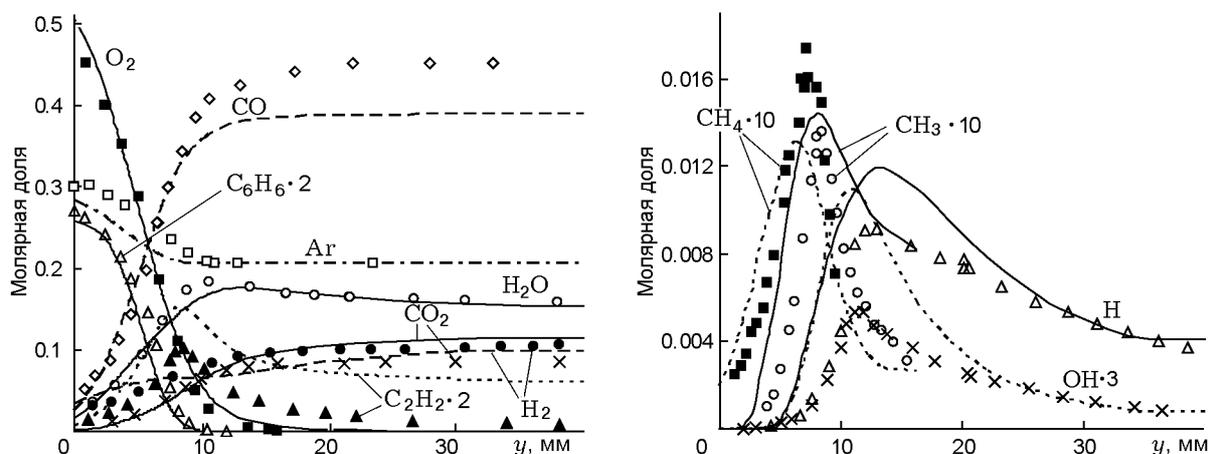


Рис. 6. Изменение молярных долей компонентов при горении смеси $C_6H_6/O_2/Ar = 0.135/0.565/0.3$ ($p_0 = 2.67$ кПа, $T_0 = 298$ К) в зависимости от расстояния от горелки: точки — эксперимент [59], линии — расчет по модели данной работы

избытке топлива $\phi = 1.7 \div 2.5$ и повышенном давлении $1 \div 5$ атм, так же как и для алканов, наблюдали двухстадийный процесс с переходом от холодного и голубого пламени к взрыву [58].

В работе [59] экспериментально исследовалась структура стабилизированного над плоской горелкой ламинарного пламени предварительно перемешанной, обогащенной топливом смеси $C_6H_6/O_2/Ar = 13.5/56.5/30.0$ ($\phi = 1.8$), близкой по составу к пределу сажеобразования ($\phi = 1.9$), при низком давлении $p_0 = 2.67$ кПа. Концентрации компонентов измеряли вдоль центральной линии тока с использованием масс-спектрометра. Так как пламя не является адиабатическим, при расчете концентраций компонентов по кинетической модели данной работы использовался профиль температуры из работы [59]. Расчеты проводились на основе программного пакета CHEMKIN IV [29]. На рис. 6 представлено сравнение рассчитанных профилей концентраций с результатами измерений [59]. Видно, что модель правильно описывает изменение концентраций основных компонентов. В частности, так же как в эксперименте и на том же расстоянии от горелки, модель предсказывает ярко выраженный максимум концентраций OH , CH_3 , CH_4 , C_2H_2 вдоль оси пламени и менее четкий максимум концентрации H_2O . Абсолютные значения концентраций также воспроизводятся моделью вполне удовлетворительно, даже для компонентов с относительно малыми концентрациями (OH , CH_3 , CH_4). Среди основных продуктов

сгорания лишь для CO расчет дает несколько заниженную концентрацию (на 15 %) по сравнению с экспериментом.

В работе [60] изучалось окисление бензола в проточном реакторе. Перед подачей в реактор испаренный бензол смешивали с сильно нагретым буферным газом (в эксперименте использовался азот). При этом температуру буферного газа и расход бензола тщательно контролировали. После смешения с кислородом температура смеси составляла ≈ 100 К. В эксперименте измерялись концентрации компонентов вдоль оси проточного реактора для смесей $C_6H_6-O_2-N_2$ с $\phi = 0.76, 1$ и 1.36 . Расчеты изменения концентраций компонентов, выполненные по модели данной работы при условиях эксперимента [60], показали хорошее согласие с экспериментальными данными (см. рис. 7). Следует отметить, что из-за сильного разбавления азотом и недостаточно высокой начальной температуры окисление развивается довольно медленно и к выходу из реактора бензол не успевает полностью прореагировать, а температура повышается в эксперименте от 2 до 9 К в зависимости от ϕ (в расчете на $5 \div 12$ К). Как расчет, так и эксперимент показывают (рис. 7), что в процессе медленного окисления бензола образуются фенол C_6H_5OH и циклопентадиен cC_5H_6 . C_2 -содержащие компоненты представлены в основном ацетиленом C_2H_2 . Из расчетов следует, что суммарная концентрация других C_2 -содержащих компонентов (в основном это C_2H_4 и C_2H_6) составляет $3 \div 5$ % от концентрации C_2H_2 в зависимости от ϕ . Сре-

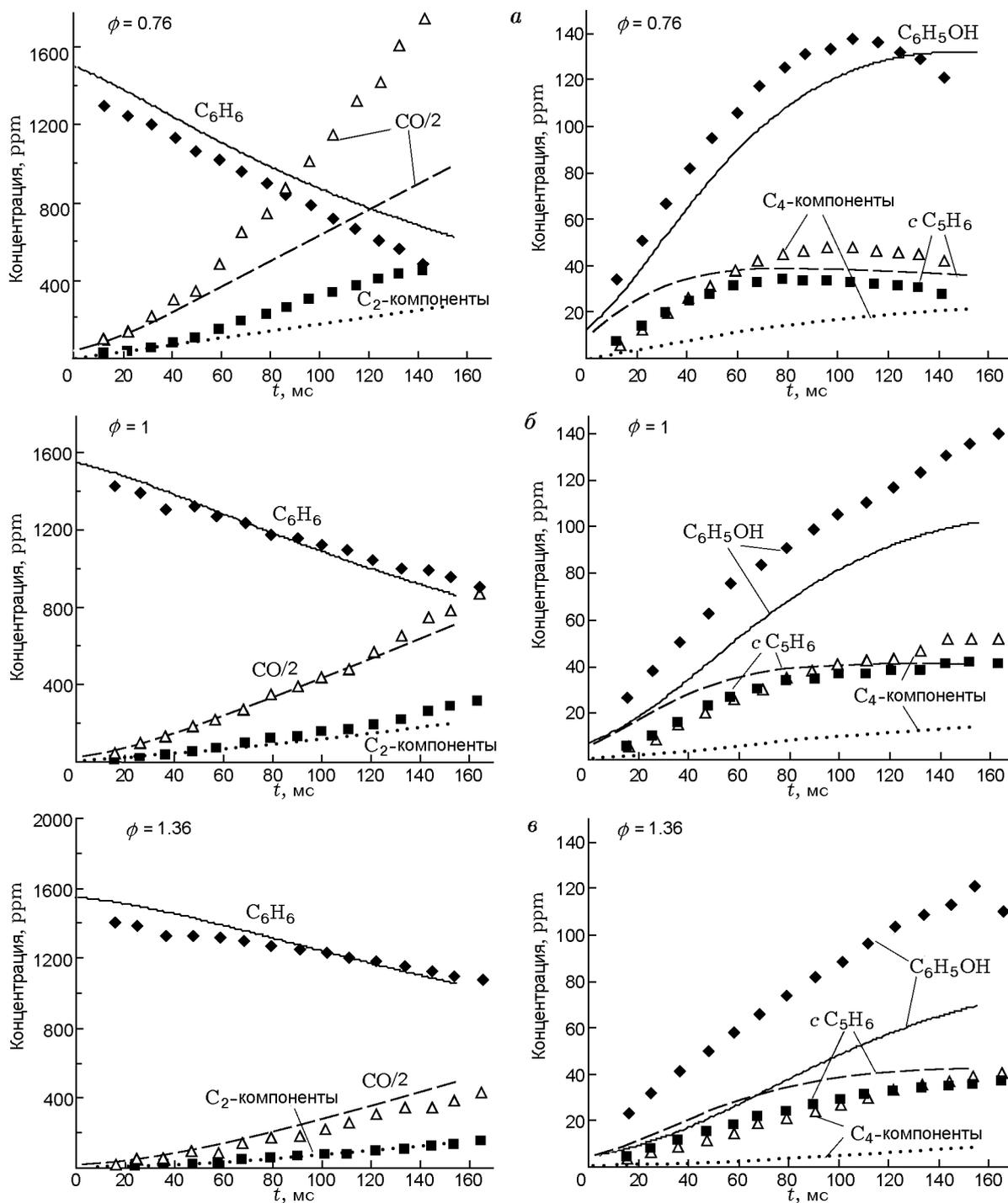


Рис. 7. Изменение концентраций компонентов в зависимости от времени при окислении бензола в проточном реакторе:
 а — $\phi = 0.76$, б — $\phi = 1$, в — $\phi = 1.36$, точки — эксперимент [60], линии — расчет по модели данной работы

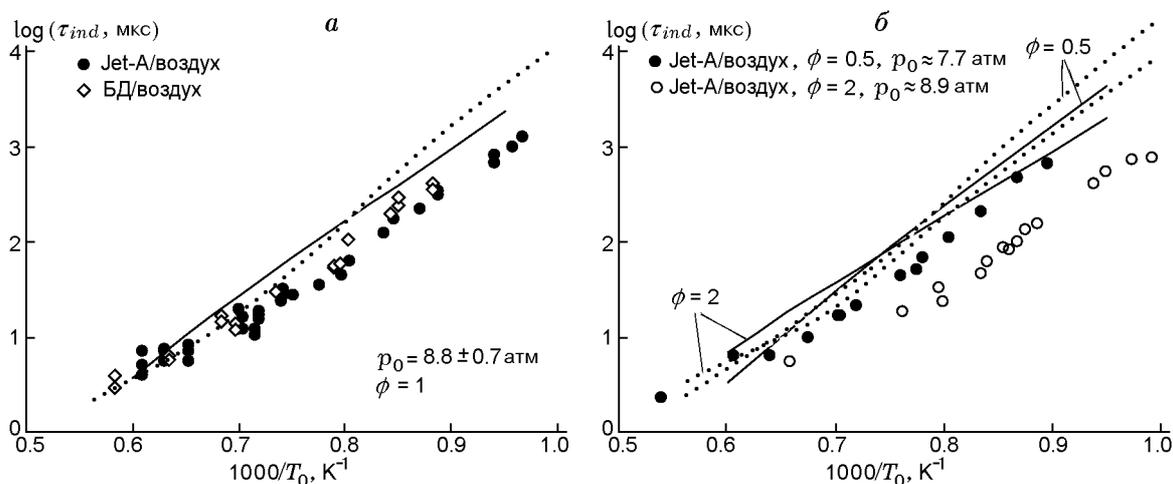


Рис. 8. Время задержки воспламенения смесей Jet-A/воздух и БД/воздух при $\phi = 1, 0.5$ и 2 в зависимости от начальной температуры:

точки — эксперимент [22], сплошные и пунктирные линии — расчеты по модели данной работы для суррогата БД и по модели [34] для суррогата БДГ, расчеты [34] приведены к соответствующим значениям p_0 , указанным в [22], с использованием зависимости p^{-1} для τ_{ind}

ди C_4 -компонентов максимальную концентрацию имеют винилацетилен C_4H_4 и бутадиев C_4H_6 (его концентрация составляет $8 \div 14$ % от C_4H_4), на долю других приходится всего ≈ 2 %. Концентрация всех C_3 -компонентов ничтожно мала. Такие же тенденции наблюдаются и в эксперименте.

3. ОСОБЕННОСТИ ОКИСЛЕНИЯ КЕРОСИНА

Керосин — это жидкость, которая при нормальных условиях кипит при температуре $440 \div 540$ К, поэтому большинство экспериментов по воспламенению керосина было выполнено при капельной подаче топлива. В этом случае время воспламенения не является чисто кинетическим параметром, а зависит от скорости испарения капли и диффузии окислителя и испаренного топлива. Для экспериментальных исследований времени задержки воспламенения гомогенных газофазных смесей требуется предварительный подогрев ударной трубы и других устройств. Это объясняет, почему было проведено так мало экспериментов по исследованию воспламенения керосина в газовой фазе, однако именно такие эксперименты дают надежные данные по задержке воспламенения.

В работе [22] были выполнены эксперименты по определению времени задержки воспламенения смеси Jet-A/воздух за отраженной ударной волной при коэффициенте избытка топлива $\phi = 0.5, 1$ и 2 в диапазоне температур

$T_0 = 1130 \div 1750$ К. Результаты экспериментов вместе с расчетными значениями τ_{ind} для суррогатной смеси БД (20 % бензола и 80 % n -декана) представлены на рис. 8. Видно, что модель данной работы хорошо описывает измерения [22] для смеси с $\phi = 0.5$ и 1 , а для богатой смеси ($\phi = 2$) завышает их до 3 раз. Такое значительное расхождение расчетов с экспериментом при $\phi = 2$ может быть связано с рядом причин. Во-первых, не исключено, что используемый суррогат БД не пригоден для описания воспламенения богатой смеси Jet-A/воздух, и требуется включить в состав суррогата дополнительные компоненты. Во-вторых, возможно, что существует взаимодействие между компонентами суррогата и их производными в богатых смесях, которое необходимо учитывать при проведении расчетов.

В работе [34] для моделирования воспламенения керосина Jet-A использовался суррогат 18.2 % бензола + 72.7 % декана + 9.1 % гексана (БДГ), для высокотемпературного ($T = 1000 \div 1700$ К) окисления которого разработана соответствующая кинетическая модель. Эта модель также позволяет описать эксперимент [22] (см. рис. 8), однако отсутствие в ней низкотемпературного механизма окисления алканов не позволяет использовать эту модель при $T < 1000$ К.

В [61] измерения времени задержки воспламенения за отраженной ударной волной в

смеси Jet-A/воздух выполнены в более широком диапазоне параметров, чем в [22]: $T_0 = 715 \div 1229$ К, $p_0 = 17 \div 51$ атм, $\phi = 0.5$ и 1. Все данные экспериментов приведены к давлению 20 атм с использованием зависимости p^{-1} для τ_{ind} и представлены на рис. 9. Видно, что в диапазоне $T_0 = 750 \div 900$ К время задержки воспламенения остается почти постоянным или даже слегка сокращается с уменьшением температуры, т. е. для керосиновоздушной смеси, как и для тяжелых алканов (n -гептан, i -октан, n -декан и др.), наблюдается NTC. На рис. 9 также представлены результаты расчета по кинетической модели данной работы для суррогата БД (сплошные линии), а также результаты численных расчетов по другим моделям горения керосина в воздухе [8, 18, 20]. Видно, что наилучшее соответствие экспериментальным данным дают расчеты по модели данной работы и модели [20]. Оба кинетических механизма хорошо описывают высокотемпературное воспламенение и предсказывают наличие NTC в поведении зависимости $\tau_{ind}(T_0)$ при $T_0 < 1000$ К. Однако в диапазоне $750 < T_0 < 950$ К измеренные и рассчитанные по обеим моделям значения τ_{ind} сильно различаются. Модель [20] занижает экспериментальные результаты в этом диапазоне температур

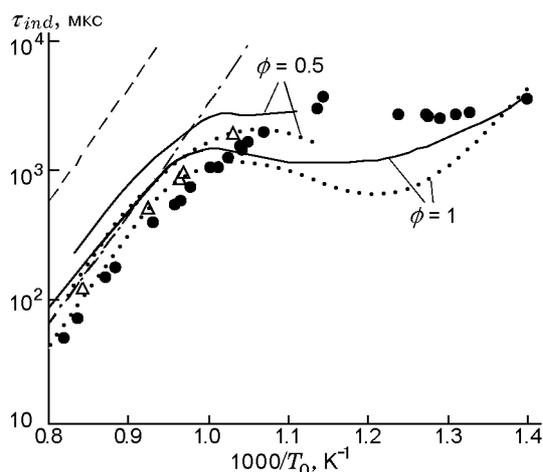


Рис. 9. Время задержки воспламенения для смеси Jet-A/воздух:

● и Δ — эксперимент [61] при $\phi = 1$ и 0.5 соответственно; сплошные линии — расчет по модели данной работы для суррогата БД, пунктирные линии — расчет по модели [20] для суррогата Viol 3 [14], штрихпунктирная и штриховая линии — расчеты по моделям [8] и [18] соответственно ($\phi = 1$)

в 5 раз, а модель данной работы — в 2.7 раза. Существенное отличие результатов эксперимента и расчета при $750 < T_0 < 950$ К может быть обусловлено тем, что кинетическая модель данной работы не включает в себя низкотемпературного механизма окисления бензола. Кроме того, нет полной уверенности, что суррогат БД применим для описания воспламенения керосина Jet-A при низкой температуре, поскольку экспериментальных подтверждений этому в литературе нет. При $T_0 < 750$ К время задержки воспламенения увеличивается с уменьшением T_0 . Такую зависимость $\tau_{ind}(T_0)$ дают как эксперименты, так и расчеты по обеим указанным моделям.

Из данных рис. 9 также следует, что реакционный механизм [18] неправильно предсказывает время задержки воспламенения даже при высокой температуре. В то же время модель [8] удовлетворительно описывает изменения τ_{ind} при высокой температуре ($T_0 > 1100$ К) и очень сильно завышает их при низкой температуре ($T_0 < 1100$ К).

В работе [61] измерения τ_{ind} были выполнены и для бедной смеси Jet-A/воздух (при $\phi = 0.5$), но только при умеренных температурах $950 < T_0 < 1200$ К (см. рис. 9). Видно, что время задержки воспламенения для бедной смеси ($\phi = 0.5$) больше, чем для стехиометрической ($\phi = 1$). Как модель данной работы, так и модель [20] описывают эту тенденцию достаточно хорошо.

Сравнивая экспериментальные значения времени задержки воспламенения для смесей n -додекан/воздух и Jet-A/воздух (см. рис. 2 и 9), можно заметить, что при высокой начальной температуре $T_0 > 950$ К величины τ_{ind} для обеих смесей совпадают (в пределах точности экспериментальных данных) как при $\phi = 1$, так и при $\phi = 0.5$. При $T_0 < 950$ К (в области NTC) смесь n -додекан/воздух воспламеняется несколько быстрее, чем смесь Jet-A/воздух, при одинаковых начальных параметрах. Таким образом при высокой температуре n -додекан можно использовать в качестве суррогата Jet-A, а кинетическую модель окисления n -C₁₂H₂₆ — для моделирования воспламенения керосина.

Предельное время задержки воспламенения, которое можно измерить с помощью техники ударных труб, составляет несколько миллисекунд. Для измерения более длительных задержек воспламенения применяют машины

быстрого сжатия, что позволяет продлить зависимость $\tau_{ind}(T_0)$ в область более низких температур. Такая техника использовалась в [62] для измерения времени задержки воспламенения керосина Jet-A в воздухе. Сопоставление экспериментальных данных, полученных в ударной трубе [61] и в машине быстрого сжатия [62] при соизмеримых давлениях смеси Jet-A/воздух, представлены на рис. 10. Несмотря на некоторое отличие значений p_0 и ϕ , четко прослеживается корреляция зависимостей $\tau_{ind}(T_0)$, полученных в экспериментах [61] и [62]. Стоит обратить внимание лишь на то, что в [61] область NTC при $p_0 = 20$ атм соответствует диапазону $T_0 = 750 \div 900$ К, а в экспериментах [62] она более узкая и при $p_0 = 15$ атм соответствует $T_0 = 680 \div 730$ К, а при $T_0 > 730$ К τ_{ind} начинает уменьшаться с увеличением T_0 . Такое несоответствие может быть связано с тем, что в [62] при $T_0 > 700$ К воспламенение начинается еще до момента достижения полного сжатия, на что обращают внимание и сами авторы [62], и определение τ_{ind} как интервала времени между моментом полного сжатия и моментом достижения максимального градиента давления в этом случае не совсем корректно. На рис. 10 также представлены зависимости $\tau_{ind}(T_0)$, рассчитанные по кинетической модели данной работы для суррогата БД при условиях экспериментов [62]. Видно, что расчеты хорошо описывают экспериментальные данные.

В еще более широком диапазоне $T_0 = 530 \div 1030$ К, захватывающем очень низкие температуры, экспериментальные исследования времени задержки воспламенения суррогата БД были выполнены в [63] при $p_0 = 1$ атм. Использовалась установка, в которой заранее перемешанная смесь подается из перепускного сосуда в вакуумированный реактор, нагретый до заданной температуры. Время перетекания газа $0.18 \div 0.2$ с. Затем смесь прогревается (по оценкам авторов [63], в течение не более 0.2 с) до температуры стенок реактора, и по истечении времени задержки воспламенения начинается горение. На рис. 11 представлены результаты измерения времени задержки воспламенения стехиометрической смеси БД суррогат/воздух, полученные в [63], и результаты расчета по модели данной работы. Особенностью данного эксперимента является то, что при $T_0 < 1000$ К и давлении 1 атм $\tau_{ind} = 0.1 \div 10$ с, что на 2–3 порядка больше, чем при

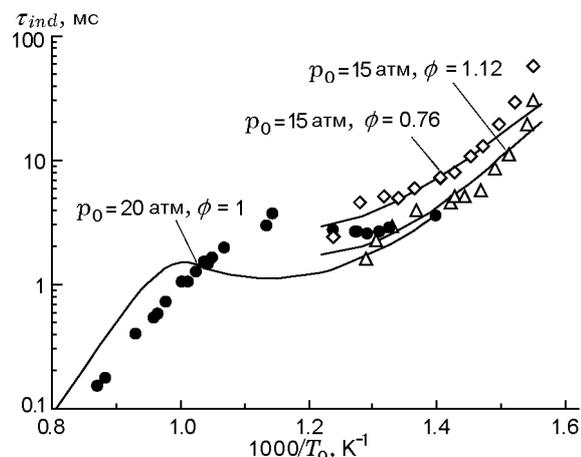


Рис. 10. Время задержки воспламенения смеси Jet-A/воздух:

● — эксперимент [61] при $p_0 = 20$ атм и $\phi = 1$, \diamond и Δ — эксперимент [62] при $p_0 = 15$ атм и $\phi = 0.76$ и 1.12 соответственно; линии — расчет по модели данной работы для суррогата БД

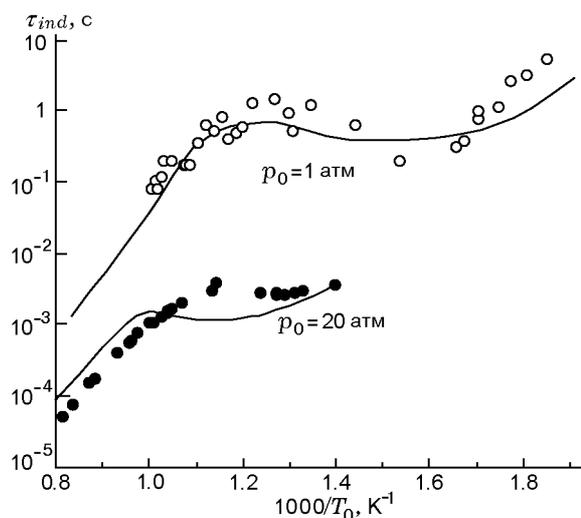


Рис. 11. Время задержки воспламенения, измеренное в [63] для стехиометрической смеси БД/воздух при $p_0 = 1$ атм и в [61] для смеси Jet-A/воздух при $p_0 = 20$ атм (○ и ● соответственно):

линии — расчет по модели данной работы для суррогата БД

давлении 20 атм. Тем не менее при давлении 1 атм, как и при более высоком, в зависимости $\tau_{ind}(T_0)$ четко прослеживается NTC, однако при более низких начальных температурах смеси ($T_0 = 620 \div 800$ К).

Несмотря на то, что существуют некоторые особенности в используемой в [63] установке, которые очень трудно учесть, и при мо-

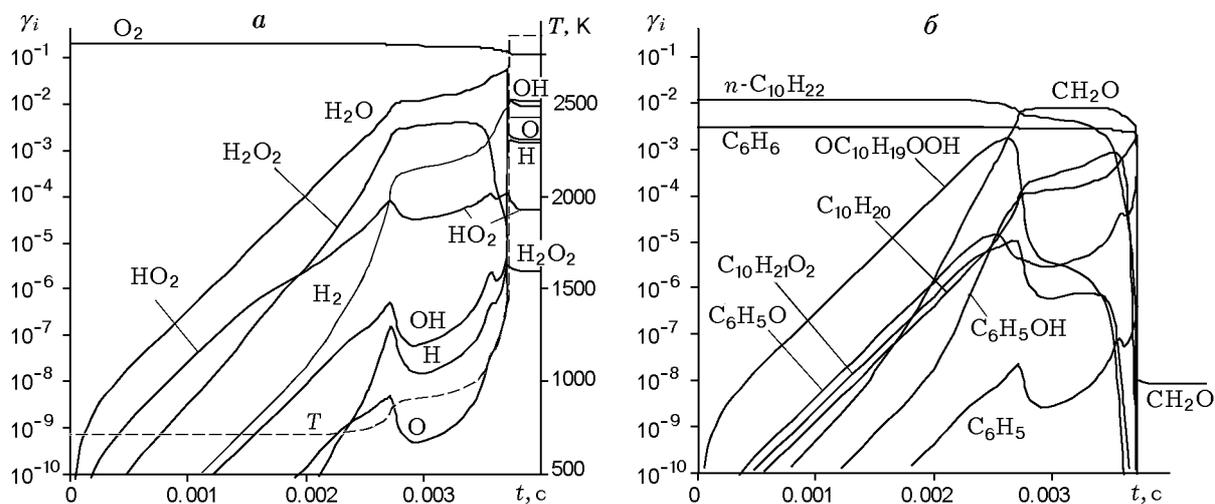


Рис. 12. Изменение температуры и молярных долей некоторых компонентов при окислении смеси БД/воздух с $\phi = 1$ при $T_0 = 714$ К, $p_0 = 20$ атм

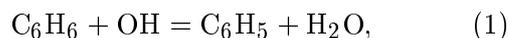
делировании приходится пользоваться приближением адиабатического реактора постоянного объема, видно, что разработанная модель хорошо описывает экспериментальные данные и правильно отслеживает основные тенденции в поведении зависимости $\tau_{ind}(T_0)$. Как эксперимент, так и расчет показывают, что при уменьшении давления время задержки воспламенения увеличивается, причем особенно сильно в области NTC. Модель также показывает, что при уменьшении давления область NTC сдвигается в область более низких температур.

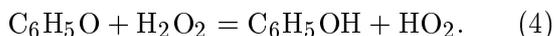
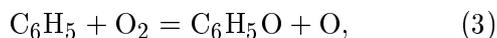
Из анализа кинетических механизмов при окислении смеси БД/воздух следует, что основную роль в появлении NTC играет *n*-декан, а именно низкотемпературный канал реакции окисления *n*- $C_{10}H_{22}$, развивающийся через образование алкилпероксидного радикала $C_{10}H_{21}O_2$ и в конечном счете приводящий к появлению в смеси трех активных радикалов, носителей цепного механизма. На рис. 12 показано изменение температуры и концентраций основных компонентов, участвующих в развитии цепного процесса окисления в смеси БД/воздух при $T_0 = 714$ К. Видно, что на первой стадии ($t < 0.0026$ с) в большом количестве образуется радикал $OC_{10}H_{19}OOH$. Повышение температуры до ≈ 900 К в конце этой стадии приводит к резкому уменьшению концентрации радикала $OC_{10}H_{19}OOH$ в результате его диссоциации, а также к переходу процесса с низкотемпературного канала на высокотемпературный. Поэтому на второй стадии (при 0.0026 с $< t < \tau_{ind}$) концентрация алке-

на $C_{10}H_{20}$ становится существенно больше концентраций радикала $C_{10}H_{20}O_2$ и алкилгидропероксидов.

Особенно четко многостадийный характер самовоспламенения прослеживается на графике изменения концентрации радикалов OH (см. рис. 12). Хорошо видны два максимума на зависимости концентрации OH от времени. Первый максимум при $t \approx 0.0026$ с ассоциируется с началом холодного пламени и связан с образованием гидроксила OH в результате диссоциации радикала $OC_{10}H_{19}OOH$ из-за повышения температуры до ≈ 900 К. Последующее уменьшение концентрации OH объясняется замедлением скорости его образования в результате падения концентрации радикала $OC_{10}H_{19}OOH$. Второй, более высокий максимум в зависимости концентрации OH от времени соотносится с началом стадии голубого пламени и объясняется диссоциацией перекиси водорода $H_2O_2 + M = OH + OH + M$, которая происходит при более высокой температуре, чем диссоциация радикала $OC_{10}H_{19}OOH$. Образовавшиеся при этом молекулы гидроксила стимулируют дальнейшее развитие цепного процесса.

Бензол же, будучи менее реакционноспособным, начинает окисляться при такой низкой температуре ($T_0 = 714$ К) только после появления в смеси активных атомов O и радикалов OH. Основные процессы трансформации бензола следующие:





Заметим, что при окислении смеси БД/воздух при низкой температуре $T_0 = 700 \div 900$ К бензол взаимодействует не с кислородом воздуха, а с радикалами ОН (реакция (1)) и с атомами О (реакция (2)), образуящимися на первой стадии окисления *n*-декана. Фенильный радикал C_6H_5 в результате последовательных реакций (3) и (4) дает фенол $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, концентрация которого в период индукции становится наибольшей среди ароматических углеводородов, конечно, за исключением концентрации C_6H_6 , и остается практически постоянной до момента воспламенения.

Проведенные расчеты показали, что зависимость $\tau_{ind}(T_0)$ для суррогата 20 % C_6H_6 + 80 % *n*- $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ очень близка к аналогичной зависимости для чистого *n*-декана. Наличие бензола в суррогате лишь несколько увеличивает значения τ_{ind} . Поэтому можно заключить, что НТС в зависимости $\tau_{ind}(T_0)$ для керосина практически полностью определяется кинетикой низкотемпературного окисления тяжелых алканов (*n*-декана и *n*-додекана), входящих в состав авиационных топлив.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Построена укрупненная кинетическая модель процессов окисления тяжелых алканов — *n*-декана и *n*-додекана, а также бензола, входящих в состав авиационных керосинов. Модель включает 1320 реакций с участием 179 компонентов и позволяет с достаточно высокой точностью описывать экспериментальные данные по задержке воспламенения в богатой ($\phi = 2$), бедной ($\phi = 0.5$) и стехиометрической ($\phi = 1$) смесях *n*- $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ /воздух и *n*- $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ /воздух как в высокотемпературной ($T_0 = 1000 \div 1800$ К), так и в низкотемпературной ($T_0 = 650 \div 1000$ К) области. Кроме того, данная модель с хорошей точностью описывает эксперименты по измерению времени задержки воспламенения и эволюции концентраций отдельных компонентов в смеси C_6H_6 — O_2 —Ar, а также по задержкам воспламенения при окислении керосина Jet-A, который моделируется суррогатом БД (20 % C_6H_6 +

80 % *n*- $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$), в воздухе. Показано, что кинетическая модель, разработанная для данного суррогата, достаточно хорошо воспроизводит измеренные значения τ_{ind} в области высоких ($T_0 = 1000 \div 1800$ К) температур как для бедной ($\phi = 0.5$), так и для стехиометрической смеси. Для богатой смеси ($\phi = 2$) модель завышает измеренные значения τ_{ind} до двух раз. В области умеренных температур ($T_0 = 750 \div 950$ К) значения времени задержки воспламенения, рассчитанные для суррогата БД по модели данной работы, лежат несколько ниже измеренных значений τ_{ind} для керосина Jet-A, хотя качественно правильно предсказывают поведение зависимости $\tau_{ind}(T_0)$, в том числе и наличие НТС, а в области низких ($T_0 = 700 \div 750$ К) температур вообще совпадают с экспериментом.

Возможными причинами расхождения расчета с экспериментом в диапазоне $T_0 = 750 \div 1000$ К могут быть: (1) несоответствие характеристик горения выбранного суррогата БД и керосина Jet-A при данных значениях T_0 , (2) возможные особенности окисления бензола в области низких ($T < 1000$ К) температур, которые в настоящее время не исследованы ни теоретически, ни экспериментально и не учитываются в кинетической модели, (3) возможность присоединения активных радикалов CH_3 и C_2H_5 к свободным связям бензольного кольца, образовавшимся в результате отрыва атома H. В любом случае для преодоления указанных трудностей необходимы дальнейшие экспериментальные исследования процессов окисления авиационных керосинов с регистрацией профилей концентраций отдельных компонентов, особенно в области температур $T_0 = 750 \div 1000$ К.

ЛИТЕРАТУРА

1. Survey of jet fuels / Defense Energy Support Center, Fort Belvoir, VA, June 1998. — Rep. N A133263.
2. Edwards T., Maurice L. Q. Surrogate mixtures to represent complex aviation and rocket fuels // J. Propul. Power. — 2001. — V. 17, N 2. — P. 461–466.
3. Гудков С. Ф. Переработка углеводородов природного и попутного газов. — М.: Гос. науч.-техн. изд-во нефт. и горно-топливной лит., 1960.
4. Берлин М. А., Гореченков В. Г., Волков Н. П. Переработка нефтяных и природных газов. — М.: Химия, 1981.

5. **Dagaut P., Reuillon M., Boettner J. C., Cathonnet M.** Kerosene combustion at pressures up to 40 atm: Experimental study and detailed chemical kinetic modeling // Proc. Combust. Inst. — 1994. — V. 25. — P. 919–926. — (Twenty-Fifth Symp. (Intern.) on Combustion).
6. **Dagaut P., Reuillon M., Cathonnet M., Voisin D.** High pressure oxidation of normal decane and kerosene in dilute conditions from low to high temperature // J. Chem. Phys. — 1995. — V. 92. — P. 47–76.
7. **Zabarnick S.** Chemical kinetic modeling of jet fuel autoxidation and antioxidant chemistry // Ind. Eng. Chem. Res. — 1993. — V. 32, N 6. — P. 1012–1017.
8. **Lindstedt R. P., Maurice L. Q.** Detailed chemical-kinetic model for aviation fuels // J. Propul. Power. — 2000. — V. 16, N 2. — P. 187–195.
9. **Patterson P. M., Kyne A. G., Pourkashanian M., Williams A., Wilson C. W.** Combustion of kerosene in counterflow diffusion flames // J. Propul. Power. — 2001. — V. 17, N 2. — P. 453–460.
10. **Gueret C., Cathonnet M., Boettner J.-C., Gaillard F.** Experimental study and modeling of kerosene oxidation in a jet-stirred flow reactor // Proc. Combust. Inst. — 1990. — V. 23. — P. 211–216. — (Twenty-Third Symp. (Intern.) on Combustion).
11. **Dagaut P.** On the kinetics of hydrocarbons oxidation from natural gas to kerosene and diesel fuel // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2002. — V. 4, N 11. — P. 2079–2094.
12. **Dagaut P., Cathonnet M.** The ignition, oxidation, and combustion of kerosene: A review of experimental and kinetic modeling // Prog. Energy Combust. Sci. — 2006. — V. 32, N 1. — P. 48–92.
13. **Wood C. P., McDonell V. G., Smith R. A., Samuelson G. S.** Development and application of a surrogate distillate fuel // J. Propul. Power. — 1989. — V. 5, N 4. — P. 399–405.
14. **Violi A., Yan S., Eddings E. G., Sarofim A. F., Granata S., Faravelli T., Ranzi E.** Experimental formulation and kinetic model for JP-8 surrogate mixtures // Combust. Sci. Technol. — 2002. — V. 174, N 11–12. — P. 399–417.
15. **Heneghan S. P., Locklear S. L., Geiger D. L., Anderson S. D., Schulz W. D.** Static tests of jet fuel thermal and oxidative stability // J. Propul. Power. — 1993. — V. 9, N 1. — P. 5–9.
16. **Ranzi E., Dente M., Goldaniga A., Bozzano G., Faravelli T.** Lumping procedures in detailed kinetic modeling of gasification, pyrolysis, partial oxidation and combustion of hydrocarbon mixtures // Prog. Energy Combust. Sci. — 2001. — V. 27, N 1. — P. 99–139.
17. **Cooke J. A., Bellucci M., Smooke M. D., Gomez A., Violi A., Faravelli T., Ranzi E.** Computational and experimental study of JP-8, a surrogate, and its components in counterflow diffusion flames // Proc. Combust. Inst. — 2005. — V. 30. — P. 439–446.
18. **Mawid M. A., Sekar B.** Development of a detailed JP-8/Jet-A chemical kinetic mechanism for high pressure conditions in gas turbine combustors // Proc. of GT2006. ASME Turbo Expo 2006. — Paper N GT2006-90478.
19. **Zhang H. R., Eddings E. G., Sarofim A. F.** Criteria for selection of components for surrogates of natural gas and transportation fuels // Proc. Combust. Inst. — 2007. — V. 31. — P. 401–409.
20. **Ranzi E.** 2006. available at: <http://www.chem.polimi.it/CRECKModeling/kinetic.html>.
21. **Maurice L. Q., Blust J. W., Leung K. L., Lindstedt R. P.** Emissions from combustion of hydrocarbons in a well-stirred reactor // 37th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit, 1999. — AIAA Paper N 99-1038.
22. **Dean A. J., Penyazkov O. G., Sevruk K. L., Varatharajan B.** Autoignition of surrogate fuels at elevated temperatures and pressures // Proc. Combust. Inst. — 2007. — V. 31. — P. 2481–2488.
23. **Doute C., Delfau J.-L., Akrich R., Vovelle C.** Chemical structure of atmospheric pressure premixed *n*-decane and kerosene flames // Combust. Sci. Technol. — 1995. — V. 106, N 4. — P. 327–344.
24. **Mullins B. P.** Spontaneous Ignition of Liquid Fuels. AGARDograph N 4. — London: Buttenvorths, 1955.
25. **Freeman G., Lefebvre A. H.** Spontaneous ignition characteristics of gaseous hydrocarbon — air mixtures // Combust. Flame. — 1984. — V. 58, N 2. — P. 153–162.
26. **Dooley S., Won S. H., Heyne J., et al.** The experimental evaluation of a methodology for surrogate fuel formulation to emulate gas phase combustion kinetic phenomena // Combust. Flame. — 2012. — V. 159. — P. 1444–1466.
27. **Титова Н. С., Торохов С. А., Старик А. М.** О кинетических механизмах окисления *n*-декана // Физика горения и взрыва. — 2011. — Т. 47, № 2. — С. 3–22.
28. **Curran H. J., Gaffuri P., Pitz W. J., Westbrook C. K.** A comprehensive modeling study of *n*-heptane oxidation // Combust. Flame. — 1998. — V. 114. — P. 149–177.
29. **Kee R. J., Rupley F. M., Miller J. A., et al.** CHEMKIN Release 4.0. — Reaction Design, Inc., San Diego, CA, 2004.
30. **Bikas G., Peters N.** Kinetic modeling of *n*-decane combustion and autoignition // Combust. Flame. — 2001. — V. 126, N 1/2. — P. 1456–1475.
31. **Pfahl U., Fieweger K., Adomeit G.** Self-ignition of diesel-relevant hydrocarbon — air mixtures under engine conditions // Proc. Combust. Inst. — 1996. — V. 26. — P. 781–789. — (Twenty-Sixth Symp. (Intern.) on Combustion).

32. Zhukov V. P., Sechenov V. A., Starikovskii A. Yu. Autoignition of *n*-decane at high pressure // *Combust. Flame.* — 2008. — V. 153, N 1/2. — P. 130–136.
33. Westbrook C. K., Pitz W. J., Herbinet O., Curran H. J., Silke E. J. A comprehensive detailed chemical kinetic reaction mechanism for combustion of *n*-alkane hydrocarbons from *n*-octane to *n*-hexadecane // *Combust. Flame.* — 2009. — V. 156, N 1. — P. 181–199.
34. Strelkova M. I., Kirillov I. A., Potapkin B. V., et al. Detailed and reduced mechanisms of jet a combustion at high temperatures // *Combust. Sci. Technol.* — 2008. — V. 180, N 10. — P. 1788–1802.
35. Vasu S. S., Davidson D. F., Hong Z., Vasudevan V., Hanson R. K. *n*-Dodecane oxidation at high-pressures: Measurements of ignition delay times and OH concentration time-histories // *Proc. Combust. Inst.* — 2009. — V. 32. — P. 173–180.
36. You X., Egolfopoulos F. N., Wang H. Detailed and simplified kinetic models of *n*-dodecane oxidation: The role of fuel cracking in aliphatic hydrocarbon combustion // *Proc. Combust. Inst.* — 2009. — V. 32. — P. 403–410.
37. Montgomery C. J. Optimized reduced chemical kinetic mechanisms for ethylene and JP-8 combustion // 45th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit, 2007. — AIAA Paper 2007-771.
38. Koert D. N., Miller D. L., Cernansky N. P. Experimental studies of propane oxidation through the negative temperature coefficient region at 10 and 15 atmospheres // *Combust. Flame.* — 1994. — V. 96. — P. 34–49.
39. Minetti R., Ribaucour M., Carlier M., Fittschen C., Sochet L. R. Experimental and modeling study of oxidation and autoignition of butane at high pressure // *Combust. Flame.* — 1994. — V. 96. — P. 201–211.
40. Ribaucour M., Minetti R., Sochet L. R. Autoignition of *n*-pentane and 1-pentene: experimental data and kinetic modeling // *Proc. Combust. Inst.* — 1998. — V. 27. — P. 345–351. — (Twenty-Seventh Symp. (Intern.) on Combustion).
41. Minetti R., Ribaucour M., Carlier M., Sochet L. R. Autoignition delays of a series of linear and branched chain alkanes in the intermediate range of temperature // *Combust. Sci. Technol.* — 1996. — V. 113, N 1. — P. 179–192.
42. Ciezki H. K., Adomeit G. Shock-tube investigation of self-ignition of *n*-heptane-air mixtures under engine relevant conditions // *Combust. Flame.* — 1993. — V. 93. — P. 421–433.
43. Minetti R., Carlier M., Ribaucour M., Therssen E., Sochet L. R. A rapid compression machine investigation of oxidation and autoignition of *n*-heptane: measurements and modeling // *Combust. Flame.* — 1995. — V. 102. — P. 298–309.
44. Minetti R., Carlier M., Ribaucour M., Therssen E., Sochet L. R. Comparison of oxidation and autoignition of the two primary reference fuels by rapid compression // *Proc. Combust. Inst.* — 1996. — V. 26. — P. 747–753. — (Twenty-Sixth Symp. (Intern.) on Combustion).
45. Fieweger K., Blumenthal R., Adomeit G. Self-ignition of S.I. engine model fuels: a shock tube investigation at high pressure // *Combust. Flame.* — 1997. — V. 109, N 4. — P. 599–619.
46. Callahan C. V., Held T. J., Dryer F. L., Minetti R., Ribaucour M., Sochet L. R., Faravelli T., Gaffuri P., Ranzi E. Experimental data and kinetic modeling of primary reference fuel mixtures // *Proc. Combust. Inst.* — 1996. — V. 26. — P. 739–746. — (Twenty-Sixth Symp. (Intern.) on Combustion).
47. Penyazkov O. G., Ragotner K. A., Dean A. J., Varatharajan B. Autoignition of propane-air mixtures behind reflected shock waves // *Proc. Combust. Inst.* — 2005. — V. 30. — P. 1941–1947.
48. Soot Formation in Combustion: Mechanisms and Models / H. Bockhrom (Ed.). — Berlin: Springer, 1994.
49. Lindstedt R. P., Skevis G. Detailed kinetic modeling of premixed benzene flames // *Combust. Flame.* — 1994. — V. 99, N 3–4. — P. 551–561.
50. Zhang H.-Y., McKinnon J. T. Elementary reaction modeling of high-temperature benzene combustion // *Combust. Sci. Technol.* — 1995. — V. 107, N 4. — P. 261–300.
51. Tan Y., Frank P. A detailed comprehensive kinetic model for benzene oxidation using the recent kinetic results // *Proc. Combust. Inst.* — 1996. — V. 26, N 1. — P. 677–684. — (Twenty-Sixth Symp. (Intern.) on Combustion).
52. Davis S. G., Wang H., Brezinsky K., Law C. K. Laminar flame speeds and oxidation kinetics of benzene-air and toluene-air flames // *Proc. Combust. Inst.* — 1996. — V. 26. — P. 1025–1033. — (Twenty-Sixth Symp. (Intern.) on Combustion).
53. Alzueta M. U., Glarborg P., Dam-Johansen K. Experimental and kinetic modeling study of the oxidation of benzene // *Intern. J. Chem. Kinet.* — 2000. — V. 32, N 8. — P. 498–522.
54. Ristori A., Dagaut P., Bakali A. El., Pengloan G., Cathonnet M. Benzene oxidation: experimental results in a JDR and comprehensive kinetic modeling in JSR, shock-tube and flame // *Combust. Sci. Technol.* — 2001. — V. 167. — P. 223–256.
55. Titova N. S., Torokhov S. A., Starik A. M. Kinetic modeling of benzene oxidation // *Modern Problems of Chemical and Radiation Physics / I. G. Assovskiy, A. A. Berlin, G. B. Manelis, A. G. Merzhanov (Eds).* — Moscow; Chernogolovka, 2009. — P. 87–90.

56. **He Y. Z., Mallard W. G., Tsang W.** Kinetics of hydrogen and hydroxyl radical attack on phenol at high temperatures // *J. Phys. Chem.* — 1988. — V. 92, N 8. — P. 2196–2201.
57. **Burcat A., Snyder C., Brabbs T.** Ignition delay times of benzene and toluene with oxygen in argon mixtures // *NASA Technol. Memorandum* 87312. — 1986.
58. **Соколик А. С.** Самовоспламенение, пламя и детонация в газах. — М.: Изд-во АН СССР, 1960.
59. **Bittner J. D., Howard J. B.** Composition profiles and reaction mechanisms in a near-sooting premixed benzene/oxygen/argon flame // *Proc. Combust. Inst.* — 1981. — V. 18. — P. 1105–1116. — (Eighteenth Symp. (Intern.) on Combustion).
60. **Lovell A. B., Brezinsky K., Glassman I.** Benzene oxidation perturbed by NO₂ addition // *Proc. Combust. Inst.* — 1988. — V. 18. — P. 1063–1074. — (Twenty-Second Symp. (Intern.) on Combustion).
61. **Vasu S. S., Davidson D. F., Hanson R. K.** Jet fuel ignition delay times: Shock tube experiments over wide conditions and surrogate model predictions // *Combust. Flame.* — 2008. — V. 152, N 1. — P. 125–143.
62. **Kumar K., Sung C.-J.** An experimental study of the autoignition characteristics of conventional jet fuel/oxidizer mixtures: Jet-A and JP-8 // *Combust. Flame.* — 2010. — V. 157, N 4. — P. 676–685.
63. **Трошин К. Я.** Экспериментальное исследование воспламенения суррогатных топлив на основе *n*-гексана и *n*-декана // *Хим. физика.* — 2008. — V. 27, № 6. — P. 6–13.

*Поступила в редакцию 5/V 2012 г.,
в окончательном варианте — 18/IX 2012 г.*
