

УДК 541.124

## АНАЛИЗ МЕХАНИЗМОВ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ И ГОРЕНИЯ СМЕСЕВЫХ ТОПЛИВ $i$ -C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>—H<sub>2</sub> И $n$ -C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>—H<sub>2</sub> В ВОЗДУХЕ

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

Центральный институт авиационного моторостроения им. П. И. Баранова, Научно-образовательный центр «Физико-химическая кинетика и горение», 111116 Москва, star@ciam.ru

Проведен численный анализ воспламенения и горения смесевых топлив  $i$ -C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>—H<sub>2</sub> и  $n$ -C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>—H<sub>2</sub> в воздухе. Показано, что добавка водорода как к нормальному алкану ( $n$ -C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>), так и к алкану с разветвленной структурой ( $i$ -C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>) приводит к увеличению времени задержки воспламенения  $\tau_{ind}$  при начальной температуре смеси  $T_0$  меньше некоторого значения  $T_l$  и, наоборот, к уменьшению  $\tau_{ind}$  при  $T_0 > T_l$ . При этом чем больше доля водорода в смеси, тем сильнее изменяется  $\tau_{ind}$ . При достаточно высокой температуре  $T_0 > T_h$  небольшая добавка алкана ( $\approx 2 \div 10$  %) к водороду уменьшает задержку воспламенения. Значение  $T_l$  зависит от давления топливовоздушной смеси и в меньшей степени от типа  $n$ -алкана, а значение  $T_h$  — еще и от доли алкана в смесевом топливе. При достаточно высоком начальном давлении (10 атм и выше) введение небольшого количества  $i$ -C<sub>8</sub>H<sub>18</sub> или  $n$ -C<sub>10</sub>H<sub>22</sub> в водородовоздушную смесь уменьшает  $\tau_{ind}$  при любом значении  $T_0$ . Указанные особенности обусловлены тесным взаимодействием кинетики окисления алканов и водорода. Показано, что смесевые топлива, состоящие из водорода и  $n$ -C<sub>10</sub>H<sub>22</sub> ( $i$ -C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>), имеют более высокую скорость ламинарного пламени и более широкие пределы устойчивого горения, чем сами углеводороды. Однако заметное увеличение скорости ламинарного пламени наблюдается лишь при молярной доле водорода в смесевом топливе, большей 50 %. При этом становится возможным организовать устойчивое горение с меньшим содержанием NO в продуктах сгорания.

Ключевые слова: смесевое топливо,  $i$ -октан,  $n$ -декан, водород, кинетический механизм, время воспламенения, скорость ламинарного пламени, эмиссия.

DOI 10.15372/FGV20160602

### ВВЕДЕНИЕ

В последние годы значительное внимание уделяется исследованию особенностей воспламенения и горения топливных смесей, состоящих из углеводородов и водорода. Экспериментальные исследования [1–7] показали, что добавка водорода к метану, природному газу, пропану,  $n$ -бутану и  $i$ -октану увеличивает скорость распространения пламени и расширяет пределы устойчивого горения. Также экспериментально установлено, что в смесях CH<sub>4</sub>—H<sub>2</sub>—O<sub>2</sub>—N<sub>2</sub>(Ar), C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>—H<sub>2</sub>—O<sub>2</sub>—Ar и

C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>—H<sub>2</sub>—O<sub>2</sub>—Ar время задержки воспламенения  $\tau_{ind}$  меньше, чем в топливовоздушных смесях, содержащих только углеводороды [4, 8–11]. Влияние добавки водорода на воспламенение более тяжелых алканов было исследовано лишь численно [12–15]. Обнаружено, что для алканов, начиная с пропана, имеются существенные особенности при воспламенении смесевых топлив. Так, в некотором диапазоне начальной температуры ( $T_0 \approx 1000 \div 1600$  К) смесевые топлива C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>—H<sub>2</sub>,  $n$ -C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>—H<sub>2</sub> воспламеняются быстрее, чем сами углеводороды [12–14], как это наблюдалось в экспериментах со смесевыми топливами на основе легких алканов [4, 8–11], а при низкой температуре  $T_0 < T_l \approx 1000$  К воспламенение происходит медленнее, чем индивидуальных углеводородов [12–14]. При достаточно высокой температуре  $T_0 > T_h \approx 1300 \div 1600$  К появляется интересная особенность в процессе самовоспламенения смесевых топлив: небольшая примесь углеводорода (молярная доля  $\approx 1 \div 5$  %) к водороду приводит к сокращению времени задержки воспла-

Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы» (номер контракта 14.628.21.0003), а также при финансовой поддержке фонда Президента РФ по поддержке молодых российских ученых и ведущих научных школ (НШ-7018.2016.8) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-08-00743).

© Титова Н. С., Торохов С. А., Фаворский О. Н., Старик А. М., 2016.

менения [12, 14]. Следует заметить, что такая тенденция зарегистрирована экспериментально для стехиометрической (эквивалентное отношение топливо/воздух  $\phi = 1$ ) смеси  $C_2H_6-H_2$  с молярной долей  $C_2H_6$ , равной  $3 \div 10$  %, при начальном давлении  $p_0 = 1.2$  атм [10], а также для стехиометрической и богатой ( $\phi = 2$ ) смесей  $C_3H_8-H_2$  с молярной долей  $C_3H_8$ , равной 5 %, при  $p_0 = 1.2$  и 10 атм [11].

Наиболее важными с точки зрения практического применения являются смесевые топлива, состоящие из водорода (или синтез-газа, содержащего  $H_2$  и  $CO$ ) и тяжелых углеводородов, в частности *i*-октана или *n*-декана. Именно такие композиции могут оказаться эффективными альтернативными топливами для двигателей внутреннего сгорания и реактивных двигателей [15–19].

Поскольку развитие цепного процесса при воспламенении смесевых топлив определяется особенностями кинетики окисления индивидуального углеводорода и водорода, то в каждом температурном диапазоне  $T_0 < T_l$ ,  $T_l < T_0 < T_h$  и  $T_0 > T_h$  определяющую роль играют различные элементарные реакции. Также существенное значение имеет соотношение скоростей этих реакций в различных смесевых композициях. Однако, если для смесевых топлив на основе легких углеводородов  $CH_4$ ,  $C_3H_8$  анализ особенностей кинетики окисления был проведен, то для смесей *i*-октана или *n*-декана с водородом такие данные на сегодняшний день отсутствуют. Целью данной работы как раз и является анализ кинетики воспламенения и горения смесей *i*- $C_8H_{18}-H_2$  и *n*- $C_{10}H_{22}-H_2$  в воздухе в широком диапазоне начальных параметров и составов топливовоздушной смеси.

## 1. КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Анализ проводился с использованием детальных реакционных механизмов окисления *i*- $C_8H_{18}$  и *n*- $C_{10}H_{22}$ . В качестве базовых для смесей *i*- $C_8H_{18}-H_2$ —воздух и *n*- $C_{10}H_{22}-H_2$ —воздух выбраны реакционные механизмы, построенные в работах [20] и [21] соответственно. Эти механизмы содержат также блоки реакций, описывающие окисление  $H_2$ . Они были протестированы на большом наборе экспериментальных данных и продемонстрировали высокую предсказательную способность. Для того чтобы единообразно описывать кинетику окисления водорода для обеих топливных композиций, блок реакций, ответственных за окис-

ление  $H_2$  в механизме [20], был заменен блоком соответствующих реакций из механизма [21]. Для анализа процессов образования оксидов азота при горении смесевых топлив эти реакционные механизмы были дополнены блоком реакций образования  $NO$ ,  $NO_2$  и других  $N$ -содержащих компонентов [22]. Следует отметить, что данный блок реакций включает все известные механизмы образования оксидов азота (расширенный механизм Зельдовича, механизм Фенимора и так называемые  $N_2O$ - и  $NNH$ -механизмы) и с хорошей точностью описывает экспериментальные данные по образованию  $NO$  в плоском ламинарном пламени метановоздушной смеси и в горелке Бунзена (см. [22, 23]).

Реакционные механизмы окисления как *i*-октана, так и *n*-декана включают высоко- и низкотемпературные каналы развития цепного процесса и описывают так называемый отрицательный температурный коэффициент (ОТК) в зависимости  $\tau_{ind}(T_0)$ , который наблюдается при низких начальных температурах горючей смеси  $750 < T_0 < 950$  К. Как известно, ОТК проявляется в том, что значение  $\tau_{ind}$  в некотором температурном диапазоне уменьшается (или практически не изменяется) с уменьшением  $T_0$ . Это иллюстрирует рис. 1, на котором показаны рассчитанные и измеренные в [24, 25] значения  $\tau_{ind}$  в зависимости от начальной температуры для смесей *i*- $C_8H_{18}$ —воздух и *n*- $C_{10}H_{22}$ —воздух при различных начальных давлениях. Обусловлен эффект ОТК тем, что в данном температурном диапазоне идет интенсивное образование гидропероксидов, в результате диссоциации которых образуются активные радикалы  $OH$  (см., например, [20, 21]).

Следует отметить, что молекула *n*- $C_{10}H_{22}$  имеет линейную структуру и зависимость  $\tau_{ind}(T_0)$  характеризуется ярко выраженным ОТК. При  $p_0 = 50$  атм ОТК наблюдается в диапазоне  $T_0 = 750 \div 950$  К при  $\tau_{ind} \approx 0.2 \div 0.3$  мс (см. рис. 1). Молекула *i*- $C_8H_{18}$  имеет разветвленную, достаточно компактную структуру, что затрудняет изомеризацию алкилпероксидных радикалов *i*- $C_8H_{17}O_2$ , когда процесс окисления развивается по низкотемпературному каналу. Как следствие этого, ОТК при окислении *i*- $C_8H_{18}$  проявляется слабо. Так, например, при  $p_0 = 40$  атм ОТК имеет место только в диапазоне  $T_0 = 770 \div 840$  К, при этом  $\tau_{ind} \approx 4 \div 5$  мс, что в десять раз выше, чем при окислении *n*- $C_{10}H_{22}$ . Отметим, что увеличение

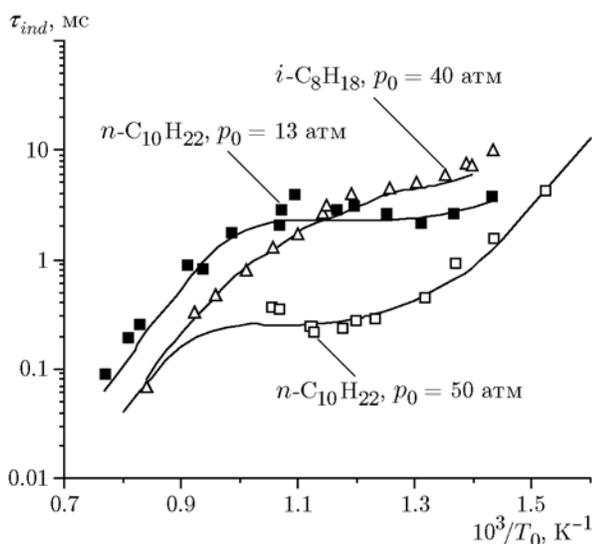


Рис. 1. Зависимость времени задержки воспламенения от начальной температуры для стехиометрических смесей  $i$ -C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>—воздух и  $n$ -C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>—воздух при различных начальных давлениях:

точки — эксперименты [24, 25], линии — расчет по кинетическим моделям, используемым в данной работе

давления приводит к уменьшению  $\tau_{ind}$  при воспламенении алканов при любом значении  $T_0$ . Это хорошо видно из зависимостей  $\tau_{ind}(T_0)$ , представленных на рис. 1, для стехиометрической смеси  $n$ -C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>—воздух при  $p_0 = 13$  и 50 атм.

Совершенно иная зависимость времени задержки воспламенения от давления наблюдается при самовоспламенении водорода. Это иллюстрирует рис. 2, на котором представлены измеренные [26] и рассчитанные по модели [21] значения  $\tau_{ind}$  для смеси H<sub>2</sub>—O<sub>2</sub>—N<sub>2</sub> при разных начальных температурах и давлениях. Видно, что при высокой температуре ( $T_0 \geq 1200$  K) увеличение давления  $p_0$  приводит к уменьшению  $\tau_{ind}$ , как это наблюдается и для алканов. Однако при низкой температуре ( $T_0 < 1200$  K) увеличение давления дает большее ускорение реакции обрыва цепи  $H + O_2 + M = HO_2 + M$ , скорость которой пропорциональна  $p^2$ , по сравнению с реакцией разветвления цепи  $H + O_2 = OH + O$ , скорость которой пропорциональна  $p$ . Поэтому при более высоком давлении резкое увеличение времени задержки воспламенения начинается при большем значении  $T_0$ . Также из рис. 2 видно, что применяемый в работе реакционный

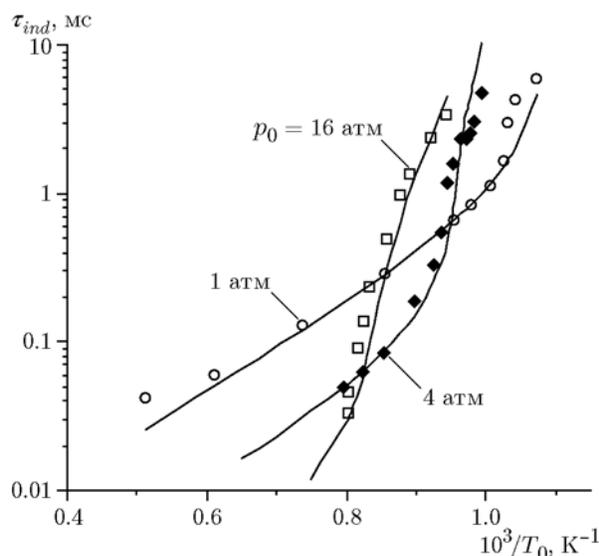


Рис. 2. Зависимость времени задержки воспламенения от начальной температуры для смеси 0.0347H<sub>2</sub>—0.0347O<sub>2</sub>—0.9306N<sub>2</sub> ( $\phi = 0.5$ ) при различных начальных давлениях:

символы — эксперимент [26], линии — расчет по кинетической модели [21]

механизм [21] хорошо описывает экспериментальные данные и по воспламенению водорода. Отметим, что все расчеты выполнены с использованием пакета прикладных программ CHEMKIN IV [27].

## 2. ЗАДЕРЖКА ВОСПЛАМЕНЕНИЯ ПРИ ОКИСЛЕНИИ СМЕСЕВОГО ТОПЛИВА

Рассмотрим сначала, как добавка водорода к  $i$ -октану и  $n$ -декану влияет на воспламенение. Из-за значительного отличия молярных масс водорода и углеводородов, молярное и массовое соотношения этих компонентов в смеси топлива сильно отличаются. В таблице дано соответствие массовой и молярной долей H<sub>2</sub> в смеси топлива  $i$ -C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>—H<sub>2</sub> и  $n$ -C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>—H<sub>2</sub>, которые использовались в расчетах.

На рис. 3 показаны зависимости  $\tau_{ind}(T_0)$  для стехиометрических смесей  $i$ -C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>—H<sub>2</sub>—воздух и  $n$ -C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>—H<sub>2</sub>—воздух с массовой долей водорода в топливе  $C_{H_2} = 0, 15, 50, 90$  и 100 % при  $p_0 = 1$  и 10 атм. Видно, что в диапазоне  $T_0 < T_l$ , где  $T_l$  — некоторое граничное значение начальной температуры, указанные топливные смеси воспламеняются быстрее, чем водород. Этот эффект сильнее выражен для топ-

Соответствие массовой и молярной долей  $H_2$  в смесевых топливах

Доля $H_2$ в топливе $i-C_8H_{18}-H_2$ , %		Доля $H_2$ в топливе $n-C_{10}H_{22}-H_2$ , %	
массовая	молярная	массовая	молярная
0	0	0	0
1.72	50	1.39	50
5	75	5	78.89
6.56	80	5.33	80
13.64	90	11.25	90
15	90.96	15	92.61
25	95	21.11	95
30	96.07	30	96.82
50	98.28	50	98.61
90	99.81	90	99.84
100	100	100	100

лива с  $n$ -деканом. Так, при  $T_0 = 800$  K и  $p_0 = 10$  атм значение  $\tau_{ind}$  при окислении топливной смеси  $n-C_{10}H_{22}-H_2$  с  $C_{H_2} = 15$  % в 100 раз меньше, чем при окислении чистого водорода. Для смеси  $i-C_8H_{18}-H_2$  с тем же содержанием  $H_2$  различие составляет всего 5 раз. Величина  $T_l$  увеличивается с ростом давления:  $T_l \approx 850$  K при  $p_0 = 1$  атм и  $T_l \approx 1000$  K при  $p_0 = 10$  атм. Обусловлено это увеличением температуры, при которой начинается резкий рост  $\tau_{ind}$  при воспламенении водородовоздушной смеси (см. рис. 2).

При  $T_0 > T_l$  топливные смеси  $i-C_8H_{18}-H_2$  и  $n-C_{10}H_{22}-H_2$  воспламеняются быстрее, чем  $i$ -октан и  $n$ -декан соответственно. Чем больше концентрация  $H_2$  в смесевом топливе, тем меньше значение  $\tau_{ind}$ . Расчеты также показали, что при достаточно высокой температуре  $T_0 > T_h$  ( $T_h$  зависит от давления и состава смеси) время воспламенения смесевого топлива может быть меньше, чем чистого водорода. При очень малой концентрации углеводорода в смесевом топливе (массовая доля углеводорода 10 % соответствует молярной доле 0.19 % для смеси  $i-C_8H_{18}-H_2$  и 0.15 % для смеси  $n-C_{10}H_{22}-H_2$ ) и при достаточно высоком давлении ( $p_0 = 10$  атм) время задержки воспламенения при окислении смесевого топлива меньше, чем при окислении чистого водорода, во всем рассматриваемом диапазоне  $T_0$ .

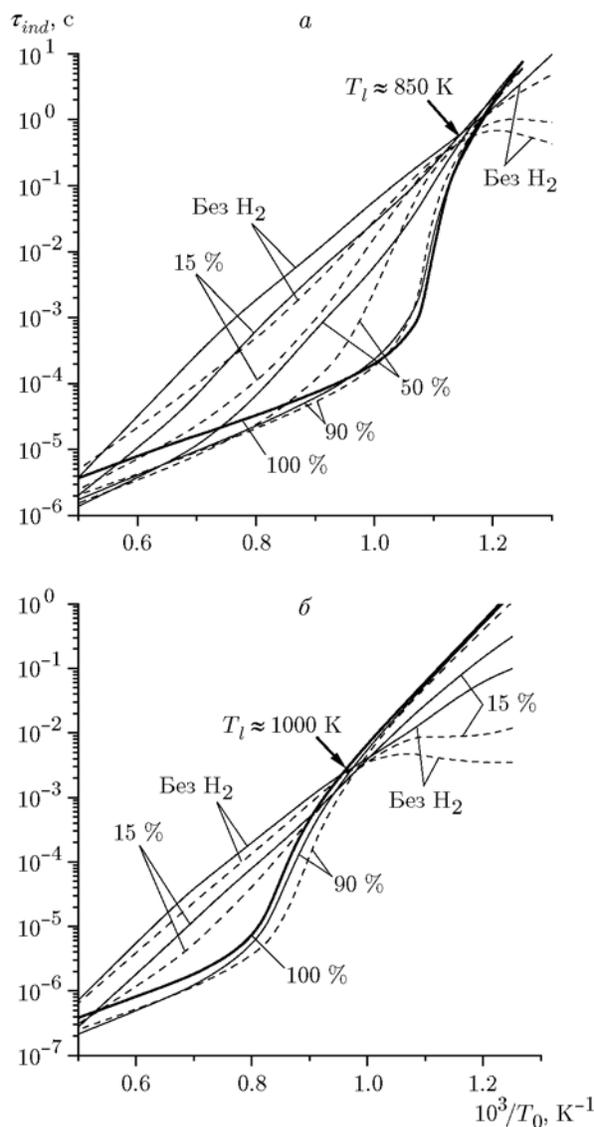
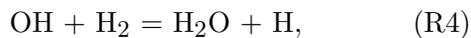
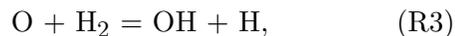
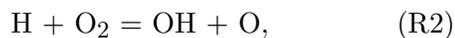


Рис. 3. Рассчитанные зависимости времени задержки воспламенения от начальной температуры для стехиометрических смесей  $i-C_8H_{18}-H_2$ -воздух (сплошные линии) и  $n-C_{10}H_{22}-H_2$ -воздух (штриховые линии) с различным массовым содержанием  $H_2$  при  $p_0 = 1$  (а) и 10 атм (б)

Для объяснения указанных эффектов рассмотрим развитие цепного процесса в смесях  $H_2$ -воздух и  $C_nH_{2n+2}$ -воздух. В смеси  $H_2$ -воздух после образования атома  $H$  в реакции инициирования цепи



протекают реакции разветвления и продолжения цепи



в которых образуются активные радикалы OH и атомы O и H. Атом H опять взаимодействует с молекулой O<sub>2</sub>, замыкая цепной процесс. Обрыв цепи обусловлен реакцией

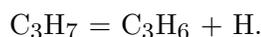
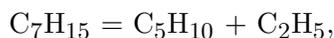
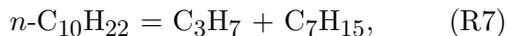


которая при низкой температуре конкурирует с реакцией (R2).

Цепной процесс в смеси C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>—воздух (рассмотрим его на примере *n*-C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>) инициируется реакцией окисления



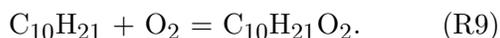
а при T<sub>0</sub> > 1200 K — еще и последовательными процессами диссоциации, приводящими к образованию алкильных радикалов и атомов H:



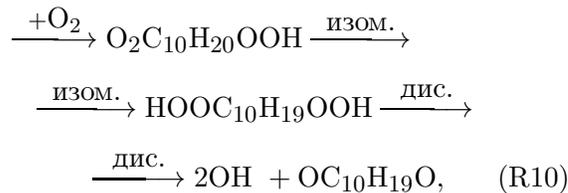
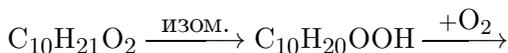
При этом стадия продолжения цепи включает в себя большое количество различных процессов. Одним из них является взаимодействие атома H с исходным углеводородом *n*-C<sub>10</sub>H<sub>22</sub> с образованием алкильного радикала и молекулярного водорода:



При T<sub>0</sub> < 900 K цепной процесс протекает через образование алкилпероксидного радикала C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub> в реакции рекомбинации



Благодаря последовательным процессам внутримолекулярной изомеризации, присоединения второй молекулы O<sub>2</sub>, вторичной изомеризации и, наконец, двухстадийной диссоциации алкилгидропероксида (низкотемпературный канал окисления) (подробнее см., например, [21]):



образуются три радикала: один карбонильный OC<sub>10</sub>H<sub>19</sub>O и два гидроксильных OH, которые существенно ускоряют воспламенение *n*-декана при низкой температуре (область ОТК). Аналогично происходит окисление *i*-октана (см., например, [20]), с той лишь разницей, что основные процессы (особенно изомеризации в низкотемпературном канале (R10)) протекают с меньшими скоростями. Уже из такого качественного анализа можно сделать вывод, что при разных начальных температурах смеси цепной механизм при окислении смесового топлива развивается по-разному.

## 2.1. Механизм окисления при T<sub>0</sub> < T<sub>l</sub>

На рис. 4 представлено изменение температуры в процессе воспламенения смесей *i*-C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>—H<sub>2</sub>—воздух и *n*-C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>—H<sub>2</sub>—воздух при T<sub>0</sub> = 800 K и различных массовых концентрациях H<sub>2</sub>. Видно, что в смеси *n*-C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>—H<sub>2</sub>—воздух с не очень большим содержанием H<sub>2</sub> (C<sub>H<sub>2</sub></sub> ≤ 15 %) характер воспламенения двухстадийный (рис. 4, б): небольшое увеличение температуры на первой стадии и воспламенение смеси на второй стадии, сопровождающееся резким ростом температуры. При увеличении содержания H<sub>2</sub> в топливе рост температуры на первой стадии уменьшается (для смесей с C<sub>H<sub>2</sub></sub> = 0, 5 и 15 % в конце первой стадии T = 940, 920 и 870 K соответственно), а при C<sub>H<sub>2</sub></sub> ≥ 30 % первая стадия вообще исчезает. В смеси *i*-C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>—H<sub>2</sub>—воздух двухстадийный характер воспламенения не проявляется. Он отсутствует даже при окислении чистого *i*-октана (см. рис. 4, а). В этом случае влияние увеличения содержания H<sub>2</sub> в смеси на время задержки воспламенения существенно меньше, чем для смеси *n*-C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>—H<sub>2</sub>—воздух. Отметим, что увеличение доли H<sub>2</sub> в смесовом топливе приводит к увеличению конечной температуры в продуктах сгорания.

Двухстадийный характер изменения температуры при воспламенении смеси *n*-C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>—H<sub>2</sub>—воздух с малой массовой долей H<sub>2</sub> обусловлен доминирующей ролью

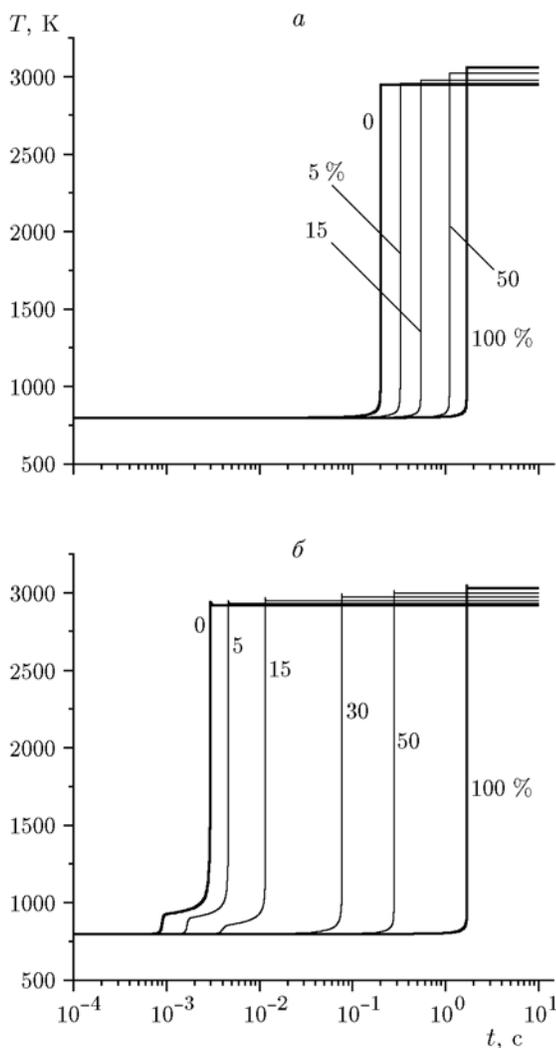


Рис. 4. Изменение температуры во времени при воспламенении смесей  $i$ -C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>-H<sub>2</sub>-воздух (а) и  $n$ -C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>-H<sub>2</sub>-воздух (б) с различным массовым содержанием H<sub>2</sub> при  $T_0 = 800$  K,  $p_0 = 10$  атм,  $\phi = 1$

низкотемпературного механизма окисления  $n$ -декана при  $T_0 < T_l$ . На рис. 5 показана эволюция молярных долей  $\gamma_i$  основных компонентов C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>H и OH, определяющих развитие цепного процесса при окислении смесового топлива  $n$ -C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>-H<sub>2</sub> с различным содержанием H<sub>2</sub> при  $T_0 = 800$  K ( $T_0 < T_l$ ). Видно, что при  $C_{H_2} = 0$  молярные доли радикалов C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>H и OH в конце первой стадии имеют локальные максимумы с довольно высокими значениями  $\gamma_i$ . Присутствие H<sub>2</sub> уменьшает долю  $n$ -C<sub>10</sub>H<sub>22</sub> в топливе, а следовательно, и концентрацию C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>H и OH на первой

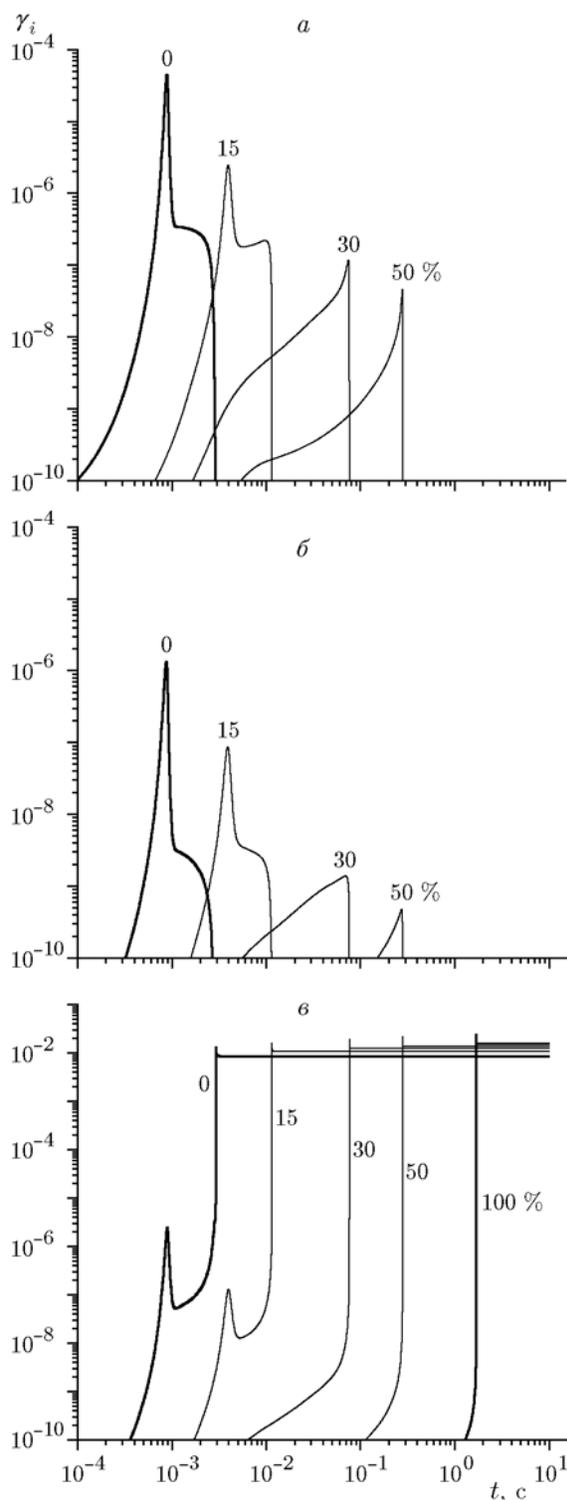


Рис. 5. Изменение молярных долей радикалов  $i$ -C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub> (а), O<sub>2</sub>C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>H (б), OH (в) во времени при воспламенении смеси  $n$ -C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>-H<sub>2</sub>-воздух с различным массовым содержанием H<sub>2</sub> при  $T_0 = 800$  K,  $p_0 = 10$  атм,  $\phi = 1$

стадии. Так, максимальные значения концентраций  $C_{10}H_{21}O_2$  и  $O_2C_{10}H_{20}O_2H$  в конце первой стадии уменьшаются в 20 раз при  $C_{H_2} = 15\%$  и в 500 раз при  $C_{H_2} = 30\%$  по сравнению со случаем окисления чистого  $n$ -декана. Молярная доля  $OH$  при небольшом количестве  $H_2$  в топливе имеет локальный максимум, его значение также уменьшается в 20 раз при  $C_{H_2} = 15\%$ , а при  $C_{H_2} = 30\%$  максимум исчезает совсем. Тем не менее, даже при кажущемся отсутствии первой стадии при окислении смесового топлива  $n-C_{10}H_{22}-H_2$  с большим содержанием  $H_2$  ( $C_{H_2} \geq 30\%$ ) окисление  $n$ -декана по низкотемпературному каналу все равно происходит. На это указывает более высокая концентрация радикалов  $OH$  в период индукции по сравнению со случаем окисления водородовоздушной смеси. Аналогично ведут себя и концентрации атомов  $O$  и  $H$ . Именно уменьшение концентраций активных радикалов  $OH$  и атомов  $O$  и  $H$  при увеличении доли  $H_2$  в смесовом топливе приводит к увеличению времени задержки воспламенения.

## 2.2. Механизм окисления при $T_l < T_0 < T_h$

В диапазоне  $T_l < T_0 < T_h$  добавка  $H_2$  как к  $i$ -октану, так и к  $n$ -декану ускоряет процесс воспламенения. При таких значениях  $T_0$  двухстадийность воспламенения не наблюдается. Это хорошо видно из графиков изменения температуры во времени в смесях  $i-C_8H_{18}-H_2$ —воздух и  $n-C_{10}H_{22}-H_2$ —воздух с различным содержанием  $H_2$  при  $T_0 = 1200$  К, представленных на рис. 6. В указанном диапазоне  $T_0$  цепной механизм в смеси  $C_nH_{2n+2}-H_2$ —воздух инициируется реакциями (R6) и (R7), скорости которых больше, чем скорость реакции (R1) инициирования цепи при окислении водорода. Из приведенных на рис. 7 временных профилей молярных долей основных компонентов при воспламенении смесей  $n-C_{10}H_{22}$ —воздух и  $H_2$ —воздух при  $T_0 = 1200$  К,  $p_0 = 10$  атм и  $\phi = 1$  видно, что концентрация атомов  $H$  на начальной стадии воспламенения ( $t < 10^{-6}$  с) в смеси  $n-C_{10}H_{22}$ —воздух значительно выше, чем в смеси  $H_2$ —воздух. Однако скорость образования активных атомов  $O$  и  $H$  и радикалов  $OH$  в реакциях продолжения и разветвления цепи при  $T > 10^{-6}$  с в последнем случае значительно больше, что приводит к более раннему воспламенению смеси  $H_2$ —воздух. Поэтому при  $T_l < T_0 < T_h$  инициирование цепного процесса

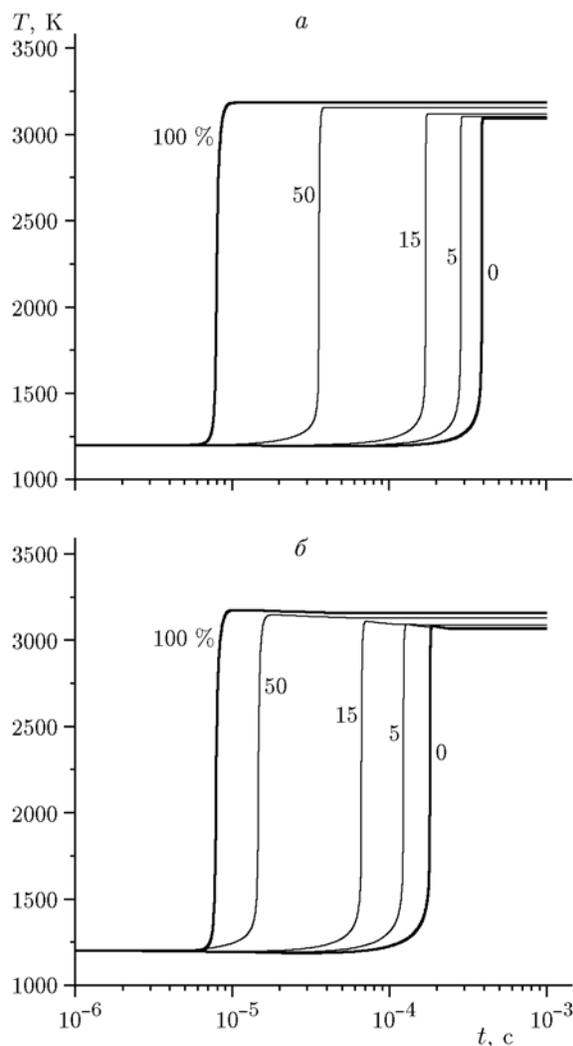


Рис. 6. Изменение температуры во времени при воспламенении смесей  $i-C_8H_{18}-H_2$ —воздух (а) и  $n-C_{10}H_{22}-H_2$ —воздух (б) с различным массовым содержанием  $H_2$  при  $T_0 = 1200$  К,  $p_0 = 10$  атм,  $\phi = 1$

в смесовом топливе протекает за счет реакций (R6) и (R7) с участием алканов, а быстрое разветвление цепи обеспечивается наличием  $H_2$  в реагирующей смеси (реакции (R2)–(R4)).

## 2.3. Механизм окисления при $T_0 > T_h$

При  $T_0 > T_h$  в период индукции наблюдается заметное падение температуры при окислении смесового топлива. Это иллюстрирует рис. 8, на котором показаны временные профили температуры в смесях  $i-C_8H_{18}-H_2$ —воздух и  $n-C_{10}H_{22}-H_2$ —воздух с различным содержанием  $H_2$  в топливе при  $T_0 = 1500$  К. При таком

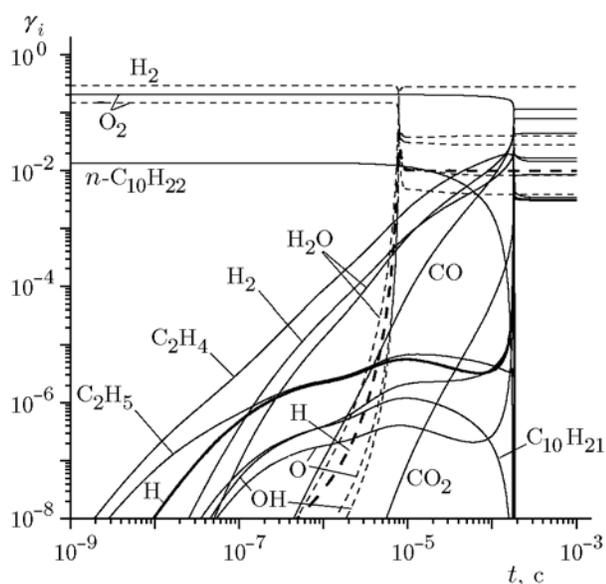


Рис. 7. Изменение молярных долей важнейших компонентов во времени при воспламенении смеси  $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}\text{—H}_2\text{—воздух}$  с  $C_{\text{H}_2} = 100\%$  (штриховые линии) и без добавки  $\text{H}_2$  (сплошные линии) при  $T_0 = 1200\text{ K}$ ,  $p_0 = 10\text{ атм}$ ,  $\phi = 1$

большом значении  $T_0$  температура в период индукции уменьшается за счет эндотермических реакций диссоциации (R7). Чем меньше доля алкана в топливе, тем меньше падение температуры. При воспламенении чистого  $n$ -декана температура уменьшается на 42 K, а при воспламенении смесового топлива с  $C_{\text{H}_2} = 5, 15$  и 50 % — на 35, 30 и 10 K соответственно.

Высокая скорость диссоциации  $n$ -декана в реакциях (R7) обеспечивает настолько большую концентрацию атомов H на стадии инициирования цепи, что смесовое топливо  $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}\text{—H}_2$  с небольшой долей  $n$ -декана воспламеняется даже быстрее, чем чистый водород. При этом  $n$ -декан расходуется полностью еще до момента воспламенения. Это хорошо видно на рис. 9, на котором показано изменение во времени молярных долей основных компонентов смеси  $\text{H}_2\text{—воздух}$  и смеси  $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}\text{—H}_2\text{—воздух}$  с  $C_{\text{H}_2} = 50\%$ .

Аналогичные процессы протекают и при окислении смеси  $i\text{-C}_8\text{H}_{18}\text{—H}_2$ . Однако из-за того, что реакции диссоциации  $i$ -октана и его производных происходят с меньшими скоростями, чем  $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$ , значения  $\tau_{ind}$  и  $T_h$  в смеси  $i\text{-C}_8\text{H}_{18}\text{—H}_2\text{—воздух}$  несколько больше, чем в смеси  $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}\text{—H}_2\text{—воздух}$  с одинаковым ко-

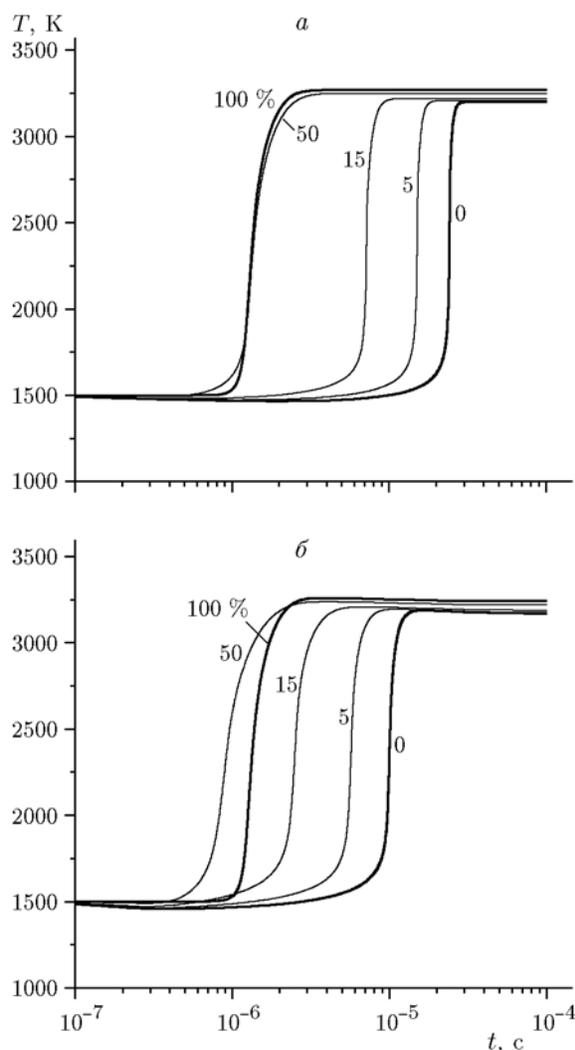


Рис. 8. Изменение температуры во времени при воспламенении смесей  $i\text{-C}_8\text{H}_{18}\text{—H}_2\text{—воздух}$  (а) и  $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}\text{—H}_2\text{—воздух}$  (б) с различным массовым содержанием  $\text{H}_2$  при  $T_0 = 1500\text{ K}$ ,  $p_0 = 10\text{ атм}$ ,  $\phi = 1$

личеством  $\text{H}_2$  в топливе (см. рис. 3). Таким образом, можно заключить, что, хотя механизмы окисления смесовых топлив  $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}\text{—H}_2$  и  $i\text{-C}_8\text{H}_{18}\text{—H}_2$  сходны, особенности окисления алканов разной структуры все же приводят к количественным отличиям времен задержки воспламенения и граничных температур  $T_h$  даже при одинаковой доле  $\text{H}_2$  в топливе.

### 3. СКОРОСТЬ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ЛАМИНАРНОГО ПЛАМЕНИ

Численный анализ влияния содержания  $\text{H}_2$  в смесовых топливах на скорость ламинар-

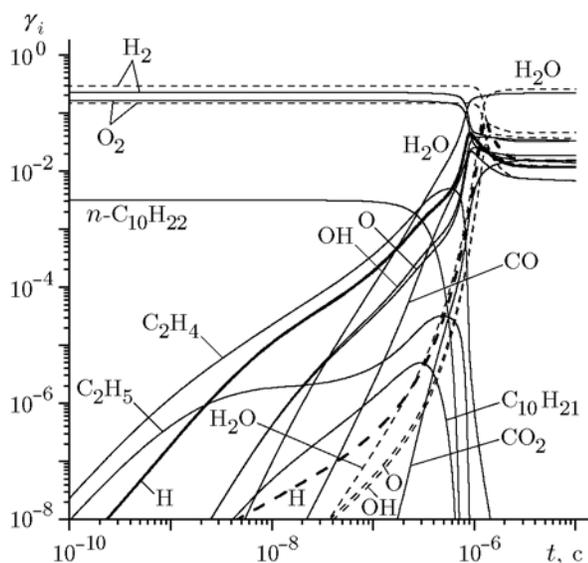


Рис. 9. Изменение молярных долей важнейших компонентов во времени при воспламенении смеси  $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}\text{—H}_2\text{—воздух}$  с  $X_{\text{H}_2} = 50$  и 100 % (сплошные и штриховые линии) при  $T_0 = 1500\text{ K}$ ,  $p_0 = 10\text{ атм}$ ,  $\phi = 1$

ного пламени  $u_n$  был проведен с использованием скелетного механизма [28] для смеси  $i\text{-C}_8\text{H}_{18}\text{—H}_2\text{—воздух}$  и редуцированного механизма [29] для смеси  $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}\text{—H}_2\text{—воздух}$ . Эти механизмы с высокой точностью предсказывают значение  $u_n$  для смесей  $i\text{-C}_8\text{H}_{18}\text{—воздух}$  и  $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}\text{—воздух}$  в диапазоне  $\phi = 0.6 \div 1.4$ . Кроме того, они содержат детальный реакционный механизм окисления водорода, что позволяет использовать эти кинетические механизмы для расчета скорости распространения пламени и при горении смесевых топлив.

На рис. 10 показаны зависимости скорости распространения ламинарного пламени  $u_n$  в смесях  $i\text{-C}_8\text{H}_{18}\text{—H}_2\text{—воздух}$  и  $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}\text{—H}_2\text{—воздух}$  от эквивалентного отношения топливо/воздух  $\phi$  при разном содержании  $\text{H}_2$  в топливе. Видно, что добавка  $\text{H}_2$  к  $i\text{-C}_8\text{H}_{18}$  или к  $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$  приводит к увеличению  $u_n$ . При молярной доле  $\text{H}_2$  в топливе  $X_{\text{H}_2} = 50\%$  скорость  $u_n$  увеличивается лишь на  $7 \div 10\%$ . Отметим, что массовая доля  $\text{H}_2$  в смесевых топливах  $i\text{-C}_8\text{H}_{18}\text{—H}_2$  и  $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}\text{—H}_2$  в этом случае составляет всего 1.72 и 1.39 % соответственно (см. таблицу). Добавка же 80 % (по объему)  $\text{H}_2$  приводит к более ощутимому увеличению скорости  $u_n$ : от 25 % для бедных смесей ( $\phi = 0.7$ ) до 50 % для богатых смесей ( $\phi = 1.3$ ). Рост ско-

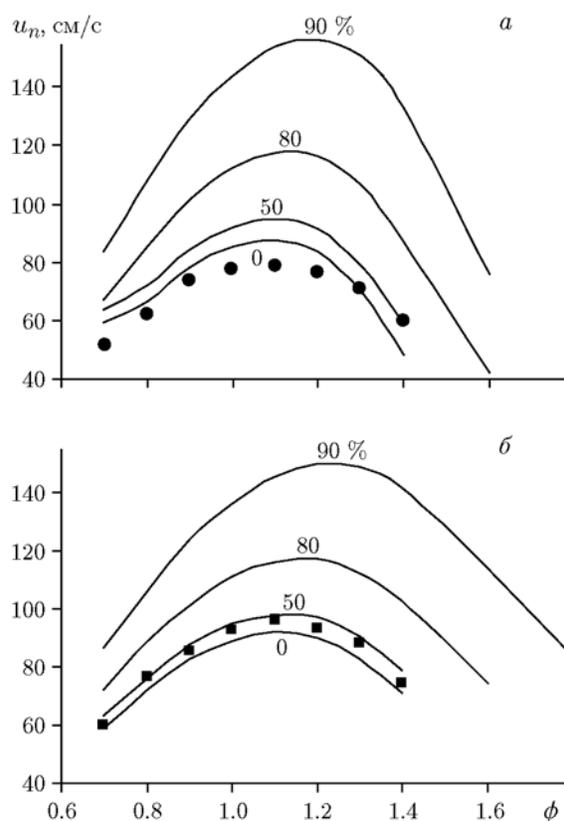


Рис. 10. Скорость ламинарного пламени как функция  $\phi$  для смеси  $i\text{-C}_8\text{H}_{18}\text{—H}_2\text{—воздух}$  при  $T_0 = 470\text{ K}$  (а) и смеси  $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}\text{—H}_2\text{—воздух}$  при  $T_0 = 500\text{ K}$  (б) с различной молярной долей  $\text{H}_2$  в топливе ( $p_0 = 1\text{ атм}$ ):

● и ■ — экспериментальные данные [30, 31] для смесей  $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{—воздух}$  и  $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}\text{—воздух}$  соответственно, линии — расчет

рости пламени при введении  $\text{H}_2$  в  $i$ -октан был зарегистрирован экспериментально [6, 7]. Эксперименты показали, что при  $X_{\text{H}_2} = 50\%$  увеличение  $u_n$  в смеси  $i\text{-C}_8\text{H}_{18}\text{—H}_2\text{—воздух}$  при  $T_0 = 423\text{ K}$  и  $\phi = 0.8$  было незначительным (лишь  $\approx 10\%$ ), но при  $X_{\text{H}_2} = 80\%$  увеличение уже составило  $\approx 35\%$ , а при  $X_{\text{H}_2} = 90$  и  $95\%$   $\text{H}_2$  — около 60 и 110 % соответственно [7]. Наши расчеты дают очень близкие к эксперименту значения: при  $X_{\text{H}_2} = 80$  и  $90\%$  скорость пламени в смеси  $i\text{-C}_8\text{H}_{18}\text{—H}_2$  при  $T_0 = 470\text{ K}$  и  $\phi = 0.8$  увеличивается на 29 и 63 % соответственно. Расчеты также показали, что температура продуктов сгорания при ламинарном горении смесей  $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}\text{—H}_2\text{—воздух}$  с  $X_{\text{H}_2} = 50\%$  и без  $\text{H}_2$  одинакова при  $\phi \leq 1$ . Для обогащенных топливом смесей добавка водорода незначительно увеличивает конечную темпера-

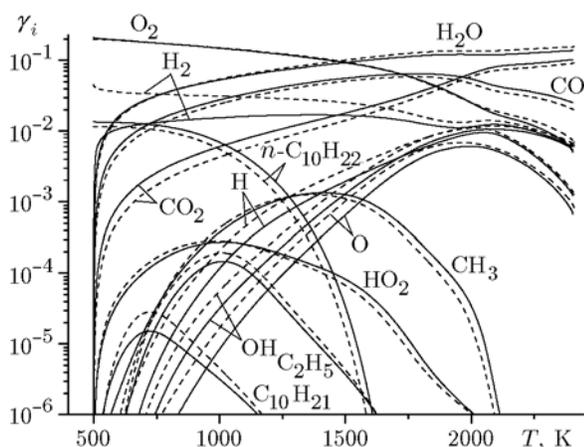


Рис. 11. Молярные доли основных компонентов как функции температуры во фронте пламени смеси  $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}\text{—H}_2\text{—воздух}$  с  $X_{\text{H}_2} = 80\%$  (штриховые линии) и без добавки  $\text{H}_2$  (сплошные линии) при  $T_0 = 500\text{ K}$ ,  $p_0 = 1\text{ атм}$ ,  $\phi = 1$

туру (на  $10 \div 18\text{ K}$  при  $\phi \geq 1.2$ ) по сравнению с горением чистого  $n$ -декана.

Увеличение  $u_n$  при повышении содержания  $\text{H}_2$  в топливе обусловлено более высокими концентрациями активных атомов  $\text{H}$ ,  $\text{O}$  и радикалов  $\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ , носителей цепного механизма, которые образуются во фронте пламени. Это иллюстрирует рис. 11, на котором показано изменение молярных долей основных компонентов смеси в зависимости от температуры, реализующейся во фронте пламени смеси  $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}\text{—H}_2\text{—воздух}$  с  $X_{\text{H}_2} = 80\%$  и без добавки  $\text{H}_2$ . Увеличение концентраций активных частиц связано с существенно более высокими скоростями реакций разветвления цепи (R2) и (R4) в горячей области пламени ( $T \approx 1400 \div 1800\text{ K}$ ) при наличии в исходной смеси молекул  $\text{H}_2$ . При 80%-й молярной доле  $\text{H}_2$  в данном топливе максимальные скорости реакций (R2) и (R4) реализуются при  $T = 1700 \div 1750\text{ K}$ . Они на 25 и 75 % больше соответствующих скоростей при горении чистого  $n$ -декана. Это хорошо видно на рис. 12, где показано изменение скоростей  $S_j$  основных реакций в зависимости от температуры во фронте пламени смеси  $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}\text{—H}_2\text{—воздух}$  с разным содержанием  $\text{H}_2$  в топливе.

Более высокая концентрация атомов  $\text{H}$ ,  $\text{O}$  и радикалов  $\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$  в горячей области пламени приводит к росту скорости диффузии этих компонентов в холодную область с

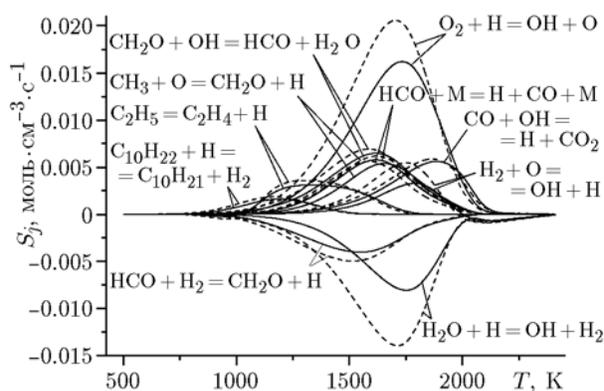


Рис. 12. Скорости основных реакций в зависимости от температуры во фронте пламени смеси  $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}\text{—H}_2\text{—воздух}$  с  $X_{\text{H}_2} = 80\%$  (штриховые линии) и без добавки  $\text{H}_2$  (сплошные линии) при  $T_0 = 500\text{ K}$ ,  $p_0 = 1\text{ атм}$ ,  $\phi = 1$

$T < 1200\text{ K}$  и к увеличению их концентрации примерно в два раза в зоне пламени с  $T = 700 \div 1200\text{ K}$  (см. рис. 11). В результате в холодной области пламени увеличиваются скорости реакций  $n$ -декана с активными атомами  $\text{H}$  и радикалами  $\text{OH}$ :  $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22} + \text{H} = \text{C}_{10}\text{H}_{21} + \text{H}_2$  и  $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22} + \text{OH} = \text{C}_{10}\text{H}_{21} + \text{H}_2\text{O}$  (см. рис. 12), в которых, несмотря на меньшее количество  $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$  в смесевом топливе, идет более интенсивное образование алкильных радикалов  $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$  (см. рис. 11). Вследствие более высокой концентрации  $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$  увеличивается скорость их диссоциации, а также скорости других реакций с участием углеродсодержащих молекул (см. рис. 12). В частности, больше становится концентрация радикала  $\text{C}_2\text{H}_5$  в холодной области пламени, и его диссоциация приводит к дополнительному увеличению концентрации атомов  $\text{H}$  в этой зоне. Из-за меньшего количества углерода в смесевом топливе концентрация  $\text{CO}_2$  в продуктах сгорания меньше, а  $\text{H}_2\text{O}$ , наоборот, больше, чем при горении чистого  $n$ -декана.

Анализ коэффициентов чувствительности массовой скорости распространения пламени  $\alpha_j = \frac{\partial \ln(\rho u_n)}{\partial \ln k_j}$  (где  $k_j$  — константа скорости  $j$ -й реакции,  $\rho$  — плотность газа) показал, что наибольшее влияние на массовую скорость  $\rho u_n$  оказывают реакции с участием активных атомов  $\text{H}$ ,  $\text{O}$  и радикалов  $\text{OH}$ . Причем эти процессы либо имеют высокую скорость: реакции  $\text{H} + \text{O}_2 = \text{OH} + \text{O}$ ,  $\text{OH} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{H}$ ,  $\text{O} +$

$H_2 = OH + H$ , а также реакции  $CO + OH = CO_2 + H$ ,  $HCO + M = H + CO + M$ ,  $H_2 + CO = HCO + H$ ,  $CH_3 + O = CH_2O + OH$ , либо дают наибольшее тепловыделение: в холодной области пламени — реакция  $CH_3 + H + M = CH_4 + M$ , во фронте —  $CH_3 + O = CH_2O + OH$ ,  $HCO + H = H_2 + CO$ , за фронтом пламени —  $OH + H + M = H_2O + M$ .

Из рис. 10 видно, что при введении  $H_2$  в углеводородное топливо пределы устойчивого горения заметно расширяются как в область более бедных, так и в область более богатых смесей, причем сильнее в область обогащенных топливом смесей. Эта особенность объясняется тем, что скорость распространения пламени в смеси  $H_2$ —воздух имеет максимум при  $\phi \approx 2$ , в отличие от углеводородов, в которых максимум  $u_n$  наблюдается при  $\phi \approx 1$ . Расширение пределов устойчивого горения при использовании смесевых топлив, содержащих заметное количество водорода, позволяет сжигать более бедные смеси по сравнению с чистыми углеводородами, что при одинаковом значении  $u_n$  может привести к снижению концентрации  $NO$  и  $CO$  в продуктах сгорания [12]. Например, при горении смеси  $n-C_{10}H_{22}$ — $H_2$ —воздух с  $X_{H_2} = 0$  и 50 % скорость  $u_n = 72.5$  см/с реализуется при  $\phi = 0.8$  и  $0.763$  соответственно (рис. 13). При таких значениях  $\phi$  молярная доля  $NO$  в продуктах сгорания равна  $1.1 \cdot 10^{-3}$  и  $6.6 \cdot 10^{-4}$  соответственно (рис. 13). Отсюда следует, что добавка 50 % (по объему)  $H_2$  к  $n$ -декану позволя-

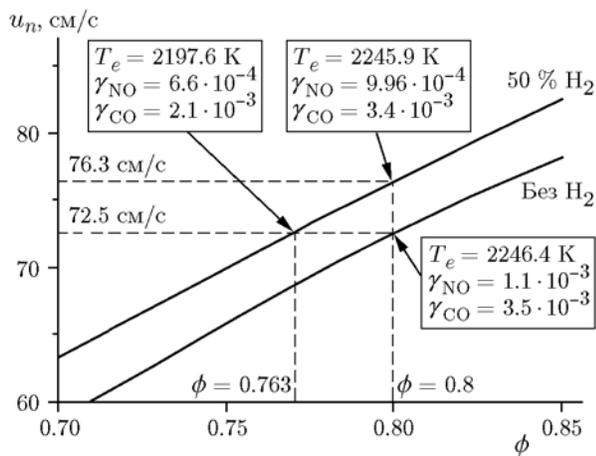


Рис. 13. Скорость ламинарного пламени в области значений  $\phi$ , характерных для бедных смесей  $n-C_{10}H_{22}$ — $H_2$ —воздух с молярной долей  $H_2$  в топливе  $X_{H_2} = 50\%$  и без добавки  $H_2$ , при  $T_0 = 500$  К и  $p_0 = 1$  атм

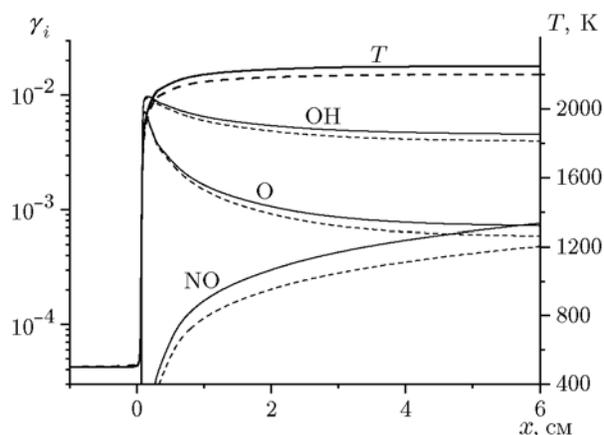


Рис. 14. Изменение температуры и молярных долей  $OH$ ,  $O$  и  $NO$  вдоль фронта пламени для смеси  $n-C_{10}H_{22}$ — $H_2$ —воздух с  $X_{H_2} = 0$ ,  $\phi = 0.8$  (сплошные линии) и с  $X_{H_2} = 50\%$ ,  $\phi = 0.763$  (штриховые линии) при  $T_0 = 500$  К,  $p_0 = 1$  атм

ет почти в два раза уменьшить концентрацию  $NO$ , сохраняя при этом тот же режим горения (то же значение  $u_n$ ). Поскольку при рассматриваемых условиях конечная температура продуктов сгорания составляет  $T_e \approx 2200$  К, то образование  $NO$  происходит преимущественно за счет термического механизма. Введение 50 % (по объему)  $H_2$  в  $n$ -декан и изменение значения  $\phi$  с 0.8 до 0.763 приводит к уменьшению температуры во фронте пламени и к изменению концентраций атомов  $O$  и радикалов  $OH$ , определяющих скорость образования  $NO$  по термическому механизму. Это хорошо видно на рис. 14, где показана эволюция этих параметров вдоль фронта пламени. При обеднении смеси уменьшается также и концентрация  $CO$  (на 40 %), что обусловлено снижением количества углерода в смесевом топливе.

## ВЫВОДЫ

На основе численного моделирования с использованием детальных реакционных механизмов, включающих высоко- и низкотемпературные каналы окисления углеводородов, проведен анализ особенностей воспламенения и горения смесевых топлив  $i-C_8H_{18}$ — $H_2$  и  $n-C_{10}H_{22}$ — $H_2$ . Показано, что существует диапазон начальных температур  $T_l < T_0 < T_h$ , в котором воспламенение смесевых топлив в воздухе происходит быстрее, чем углеводородо-воздушной смеси. В этом диапазоне  $T_0$  повыше-

ние содержания  $H_2$  в смесевом топливе ускоряет воспламенение. Однако для смесевоего топлива  $n-C_{10}H_{22}-H_2$  этот эффект проявляется сильнее, чем для  $i-C_8H_{18}-H_2$ . При  $T_0 < T_l$  время задержки воспламенения смесевоего топлива  $i-C_8H_{18}(n-C_{10}H_{22})-H_2$  больше, чем чистых углеводородов. Однако и в этой области температур есть определенные отличия для смесевых топлив на основе  $i$ -октана и  $n$ -декана. Так, при окислении смесевоего топлива  $n-C_{10}H_{22}-H_2$  при небольшом массовом содержании  $H_2$  в топливе (не более 15 %) реализуется двухстадийный характер воспламенения. В то же время в смеси  $i-C_8H_{18}-H_2$ -воздух эта особенность отсутствует. При  $T_0 > T_h$  добавка небольшого количества алкана (2 ÷ 10 %) к водороду приводит к сокращению времени задержки воспламенения. Обусловлен этот эффект тем, что при  $T_0 > T_h$  на начальной стадии в результате диссоциации как  $i-C_8H_{18}$ , так и  $n-C_{10}H_{22}$  в смеси образуется большое количество атомов H, которые ускоряют цепной механизм окисления  $H_2$ . Однако этот эффект сильнее проявляется для топлива на основе  $n$ -декана. Значение граничной температуры  $T_l$  зависит от давления топливовоздушной смеси, а также от типа алкана, хотя и в меньшей степени, а значение температуры  $T_h$  — еще и от состава топлива.

Показано, что добавка водорода и к  $i$ -октану, и к  $n$ -декану увеличивает скорость распространения пламени и расширяет концентрационные пределы горения. Однако заметный эффект достигается только при довольно высокой молярной доле  $H_2$  в топливе (более 50 %). Введение  $H_2$  как в  $i$ -октан, так и в  $n$ -декан позволяет организовать сжигание более бедной топливовоздушной смеси, сохраняя неизменной скорость распространения пламени. Это дает возможность даже при 50%-й молярной доле  $H_2$  в смесевом топливе (что составляет по массе не более 1.72 %) существенно (в два раза) уменьшить концентрацию NO и на 40 % концентрацию CO в продуктах сгорания, не снижая при этом термодинамическую эффективность процесса.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Yu G., Law C. K., Wu C. K. Laminar flame speeds of hydrocarbon + air mixtures with hydrogen addition // *Combust. Flame.* — 1986. — V. 63, N 3. — P. 339–347.
2. Halter F., Chauveau C., Djebayli-Chaumeix N. Characterization of the effects of pressure and hydrogen concentration on laminar burning velocities of methane — hydrogen — air mixtures // *Proc. Combust. Inst.* — 2005. — V. 30, N 1. — P. 201–208.
3. Hu E., Huang Z., He J., Jin C., Zheng J. Experimental and numerical study on laminar burning characteristics of premixed methane — hydrogen — air flames // *Intern. J. Hydrogen Energy.* — 2009. — V. 34, N 11. — P. 4876–4888.
4. Donohoe N., Heufer A., Metcalfe W. K., Curran H. J., Davis M. L., Mathieu O., Plichta D., Morones A., Petersen E. L., Güthe F. Ignition delay times, laminar flame speeds, and mechanism validation for natural gas/hydrogen blends at elevated pressures // *Combust. Flame.* — 2014. — V. 161, N 6. — P. 1432–1443.
5. Tang C., Huang Z., Jin C., He J., Wang J., Wang X., et al. Laminar burning velocities and combustion characteristics of propane — hydrogen — air premixed flames // *Intern. J. Hydrogen Energy.* — 2008. — V. 33, N 18. — P. 4906–4914.
6. Tahtouh T., Halter F., Mounaïm-Rousselle C. Laminar premixed flame characteristics of hydrogen blended iso-octane — air — nitrogen mixtures // *Intern. J. Hydrogen Energy.* — 2011. — V. 36, N 1. — P. 985–991.
7. Bouvet N., Halter F., Chauveau C., Yoon Y. On the effective Lewis number formulations for lean hydrogen/hydrocarbon/air mixtures // *Intern. J. Hydrogen Energy.* — 2013. — V. 38, N 14. — P. 5949–5960.
8. Petersen E. L., Hall J. M., Smith S. D., de Vries J., Amadio A. R., Crofton M. W. Ignition of lean methane-based fuel blends at gas turbine pressures // *J. Eng. Gas Turbines Power.* — 2007. — V. 129. — P. 937–944.
9. Zhang Y., Huang Z., Wei L., Zhang J., Law C. K. Experimental and modeling study on ignition delays of lean mixtures of methane, hydrogen, oxygen, and argon at elevated pressures // *Combust. Flame.* — 2012. — V. 159, N 3. — P. 918–31.
10. Pan L., Zhang Y., Zhang J., Tian Z., Huang Z. Shock tube and kinetic study of  $C_2H_6/H_2/O_2/Ar$  mixtures at elevated pressures // *Intern. J. Hydrogen Energy.* — 2014. — V. 39, N 11. — P. 6024–6033.
11. Man X., Tang C., Wei L., Pan L., Huang Z. Measurements and kinetic study on ignition delay times of propane/hydrogen in argon diluted oxygen // *Intern. J. Hydrogen Energy.* — 2013. — V. 38, N 5. — P. 2523–2530.
12. Titova N. S., Kuleshov P. S., Favorskii O. N., Starik A. M. The features of ignition and combustion of composite propane-hydrogen fuel: Modeling study // *Intern. J. Hydrogen Energy.* — 2014. — V. 39, N 12. — P. 6764–6773.

13. **Aggarwal S. K., Awomolo O., Akber K.** Ignition characteristics of heptane — hydrogen and heptane-methane fuel blends at elevated pressures // *Intern. J. Hydrogen Energy*. — 2011. — V. 36, N 23. — P. 15392–15402.
14. **Frolov S. M., Medvedev S. N., Basevich V. Ya., Frolov F. S.** Self-ignition of hydrocarbon — hydrogen — air mixtures // *Intern. J. Hydrogen Energy*. — 2013. — V. 38, N 10. — P. 4177–4184.
15. **Jain S., Li D., Aggarwal S. K.** Effect of hydrogen and syngas addition on the ignition of iso-octane/air mixtures // *Intern. J. Hydrogen Energy*. — 2013. — V. 38, N 10. — P. 4163–4176.
16. **Hui X., Zhang C., Xia M., Sung C.-J.** Effects of hydrogen addition on combustion characteristics of *n*-decane/air mixtures // *Combust. Flame*. — 2014. — V. 161, N 9. — P. 2252–2262.
17. **Wang S., Ji C., Zhang B., Liu X.** Performance of a hydroxygen-blended gasoline engine at different hydrogen volume fractions in the hydroxygen // *Intern. J. Hydrogen Energy*. — 2012. — V. 37, N 17. — P. 13209–13219.
18. **Karagöz Y., Yükses L., Sandalci T., Dalkılıç A. S.** An experimental investigation on the performance characteristics of a hydroxygen enriched gasoline engine with water injection // *Intern. J. Hydrogen Energy*. — 2015. — V. 40, N 1. — P. 692–702.
19. **Burguburu J., Cabot G., Renou B., Boukhalfa A., Cazalens M.** Comparisons of the impact of reformer gas and hydrogen enrichment on flame stability and pollutant emissions for a kerosene/air swirled flame with an aeronautical fuel injector // *Intern. J. Hydrogen Energy*. — 2011. — V. 36, N 11. — P. 6925–6936.
20. **Curran H. J., Gaffuri P., Pitz W. J., Westbrook C. K.** A comprehensive modeling study of iso-octane oxidation // *Combust. Flame*. — 2002. — V. 129, N 3. — P. 253–280.
21. **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.
22. **Козлов В. Е., Старик А. М., Титова Н. С., Ведищев И. Ю.** О механизмах образования экологически опасных соединений в гомогенных камерах сгорания // *Физика горения и взрыва*. — 2013. — Т. 49, № 5. — С. 17–33.
23. **Starik A. M., Kozlov V. E., Titova N. S.** On the influence of singlet oxygen molecules on characteristics of HCCI combustion: A numerical study // *Combust. Theory Model*. — 2013. — V. 17, N 4. — P. 579–609.
24. **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.
25. **Pfahl U., Fieweger K., Adomeit G.** Self-ignition of diesel-relevant hydrocarbon — air mixtures under engine conditions // *Proc. Combust. Inst.* — 1996. — V. 26, N 1. — P. 781–789.
26. **Kéromnès A., Metcalfe W. K., Heufer K. A., et al.** An experimental and detailed chemical kinetic modeling study of hydrogen and syngas mixture oxidation at elevated pressures // *Combust. Flame*. — 2013. — V. 160, N 6. — P. 995–1011.
27. **Kee R. J., Rupley F. M., Miller J. A., et al.** CHEMKIN Release 4.0, Reaction Design, Inc. San Diego, CA, 2004.
28. **Liu Y., Jia M., Xie M., Pang B.** Improvement on a skeletal chemical kinetic model of iso-octane for internal combustion engine by using a practical methodology // *Fuel*. — 2013. — V. 103. — P. 884–891.
29. **Starik A. M., Bezgin L. V., Kopchenov V. I., Titova N. S., Torokhov S. A.** Kinetic analysis of *n*-decane — hydrogen blend combustion in premixed and non-premixed supersonic flows // *Combust. Theory Model*. — 2016. — V. 20, N 1. — P. 99–130.
30. **Kumar K., Freeh J. E., Sung C. J., Huang Y.** Laminar flame speeds of preheated iso-octane/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and *n*-heptane/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> mixtures // *J. Propul. Power*. — 2007. — V. 23, N 2. — P. 428–436.
31. **Zhao Z., Li J., Kazakov A., Dryer F. L., Zepieri S. P.** Burning velocities and a high-temperature skeletal kinetic model for *n*-decane // *Combust. Sci. Technol.* — 2004. — V. 177, N 1. — P. 89–106.

Поступила в редакцию 15/II 2016 г.