

УДК 536.46+662.12

СОКРАЩЕННЫЙ КИНЕТИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ СЛОЖНОГО ТУРБУЛЕНТНОГО ГОРЕНИЯ *n*-ГЕПТАНА

E. P. Mitsopoulos, P. Koutmos, E. Manouskou, I. Georgantas

Университет Патр, Патры 26504, Греция, ermitsopoulos@gmail.com

При моделировании крупномасштабных турбулентных пламен применение детальной кинетики с учетом транспортных свойств компонентов предъявляет высокие требования к объему оперативной памяти и производительности процессора. Данная работа посвящена разработке сокращенного механизма высокотемпературного окисления *n*-гептана, который бы мог применяться для моделирования сложных турбулентных пламен. С помощью метода ориентированных графов (DRG) и приближения квазистационарного состояния (QSSA) скелетная (65-компонентная) кинетическая модель была сокращена до модели с участием 25 компонентов, которая пригодна для расчетов при атмосферном давлении в бедных и околостехиометрических условиях. Применение метода анализа реагирующих потоков позволило получить краткую схему из 69 стадий с участием 25 соединений. Особое внимание уделено тому, чтобы избежать добавления обобщенных реакций (для всех изомерных соединений) и искусственных кинетических скоростей, выраженных в виде нелинейных алгебраических комбинаций кинетических параметров исключенных элементарных стадий. В сокращенной схеме количество исходных путей превращения радикалов сохранено в необходимом объеме. Представлено адекватное количество промежуточных углеводородов, что гарантирует правильное описание разложения и окисления *n*-гептана. Проведены нульмерные и одномерные расчеты предварительно перемешанных противоточных пламен и осесимметричных струйных спутных пламен. Выполнена итерационная проверка применимости разработанного механизма. Для оценки предсказательной способности механизма проведены сравнения с результатами вычисления по исходной схеме с участием 65 компонентов, а также с данными экспериментов. Сравнение показало, что разработанный механизм удовлетворительно предсказывает эти данные в заданном диапазоне условий.

Ключевые слова: сокращенная химия горения, окисление *n*-гептана, ламинарные пламена, механизмы химических реакций.

DOI 10.15372/FGV20210502

ВВЕДЕНИЕ

Для решения экологических проблем и проблем энергоснабжения новые технологии сжигания с малыми выбросами загрязняющих продуктов и более гибкие по топливу приобрели особое значение при разработке новых устройств сжигания. При анализе процесса в промышленных горелках и двигательных установках на жидком топливе необходимо учитывать повышенную турбулентность потока, распыление и испарение топлива, горение, теплопередачу и излучение внутри камеры сгорания. Для глубокого понимания и оптимизации таких сложных процессов требуется многомасштаб-

ное моделирование в дополнение к лабораторным испытаниям [1–4].

Развитие моделирования методом крупных вихрей (LES) позволило с успехом исследовать процессы в турбулентных реагирующих потоках в лабораторных [2] и промышленных масштабах (например, [5]). Для усовершенствованных камер сгорания адекватное моделирование процесса образования факела распыла топлива, излучения, выбросов загрязняющих продуктов, самовоспламенения, распространения и проскока пламени требует рассмотрения гидродинамических и химических процессов в широком диапазоне пространственных и временных масштабов (см. [1]). Это влечет за собой потребность в достаточно детальных, но удобных моделях, учитывающих кинетику и механизм переноса [6, 7]. Использование химии горения в LES подразумевает, в свою очередь, поиск подходящих механизмов

© Mitsopoulos E. P., Koutmos P., Manouskou E., Georgantas I., 2021.

Laboratory of Applied Thermodynamics, Department of Mechanical Engineering and Aeronautics, University of Patras, Patras 26504, Greece.

реакций и решение отобранных уравнений для каждого отдельного соединения, появляющегося в механизме. Механизм может включать в себя десятки соединений и сотни реакций, что приводит к непомерным требованиям к компьютерным ресурсам. Сокращенные химические схемы — доступная альтернатива для решения уравнений Рейнольдса или LES [4, 8].

Существует несколько стратегий для сокращения детального механизма [6, 9] Исходя из обширных данных по кинетике (см., например, [10]) первый уровень упрощения — идентификация и исключение элементарных реакций и избыточных соединений — может быть реализован путем использования оптимизированного метода ориентированных графов (DRG), возможно, в сочетании с анализом чувствительности [6, 9, 11]. Дальнейшее сокращение скелетного механизма может быть выполнено путем отмены предположений о квазистационарных концентрациях некоторых компонентов и частичном равновесии для реакций с использованием, например, приближения квазистационарного состояния (QSSA) [12], метода сингулярных возмущений (CSP) [6, 11], метода приближенного расчета химии [13] или метода ACR [14]. Эти процедуры обеспечивают различные уровни сокращения и сложности механизма.

В случае моделирования очень сложных объектов приемлемы даже глобальные химические описания, представляющие собой кинетические модели с подобранными кинетическими параметрами. Квазиглобальные кинетические модели сохраняют подмеханизмы, например систему $\text{H}_2\text{—O}_2/\text{CO}$, и используют одну или несколько стадий глобального разложения топлива со скоростями, подобранными в диапазоне заданных условий (см., например, [8]). Проблема адекватного кинетического описания состоит в том, чтобы выбрать точные представления основных этапов самовоспламенения, адаптировать кинетические параметры и добавить подходящие глобальные реакции. По своей природе эти схемы вынужденно учитывают меньшее число молекул и ограничены узким диапазоном условий применения [8, 15].

Целью настоящего исследования была разработка сокращенной химической модели с участием 25 соединений высокотемпературного окисления *n*-гептана из исходной схемы реакций горения смеси *n*- C_7H_{16} /воздух [16], состоящей из 315 стадий и 65 соединений. Мо-

тивация данного исследования состоит в том, чтобы преодолеть разрыв между расширенными механизмами со значительным числом реакций и компонентов и квазиглобальными моделями с числом компонентов, например, менее 10 [8, 15].

n-Гептан — это углеводород, для которого известны химические свойства, а также такие характеристики, как ламинарная скорость пламени и условия гашения. Эти характеристики сравнимы с характеристиками более тяжелых парафиновых моторных топлив. Сам по себе или в суррогатных смесях *n*-гептан считается модельным лабораторным заменителем коммерческого дизельного топлива и бензина. Например, смесь *n*-гептана и изооктана представляет собой первичное эталонное топливо, соответствующее бензину [17]. Если к ним добавить толуол, суррогатная смесь *n*-гептана, изооктана и толуола становится пригодной для моделирования еще более широкого диапазона жидких топлив с различными октановыми числами [18]. Это делает использование *n*-гептана привлекательным в качестве модельного топлива в экспериментальных и вычислительных исследованиях двигателей внутреннего сгорания.

Настоящая работа направлена на расширение предыдущих исследований характеристик газофазных неоднородных турбулентных пламен, стабилизированных затупленным телом (например, [19, 20]), на случай тяжелых жидких топлив, используемых в двигателях. Цель состоит в том, чтобы с помощью упрощенной и более компактной гибкой кинетической модели расширить пределы моделирования LES рециркулирующего пламени лабораторного масштаба на топлива с коэффициентом избытка горючего $0.55 \div 1.3$ при атмосферном давлении. Кинетические параметры этого механизма модифицированы с целью добиться согласия с предсказаниями эталонного механизма (65 компонентов) и с имеющимися экспериментальными данными. Применимость механизма проверялась путем расчета равновесия и времени задержки самовоспламенения в нульмерном и одномерном приближениях в случае свободно распространяющегося противоточного пламени предварительно перемешанной смеси и в двумерном приближении в случае ламинарного спутного струйного поднятого и стабилизированного пламени.

Соединения, использованные в двух механизмах

Число соединений	Список соединений
65	H, O, OH, HO ₂ , H ₂ , H ₂ O, H ₂ O ₂ , O ₂ , CH, CH ₂ , CH ₂ [*] , CH ₃ , CH ₄ , HCO, CH ₂ O, CH ₃ O, CH ₂ OH, CH ₃ OH, CO, CO ₂ , C ₂ H, C ₂ H ₂ , C ₂ H ₃ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₅ , C ₂ H ₆ , HCCO, CH ₂ CO, CH ₃ CO, CH ₂ CHO, CH ₃ CHO, C ₃ H ₃ , <i>p</i> -C ₃ H ₄ , <i>a</i> -C ₃ H ₄ , <i>a</i> -C ₃ H ₅ , CH ₃ CCH ₂ , C ₃ H ₆ , <i>n</i> -C ₃ H ₇ , <i>i</i> -C ₃ H ₇ , C ₂ H ₃ CHO, C ₄ H ₂ , <i>i</i> -C ₄ H ₃ , C ₄ H ₄ , <i>i</i> -C ₄ H ₅ , C ₄ H ₅ -2, C ₄ H ₆ , C ₄ H ₆ 12, C ₄ H ₆ -2, C ₄ H ₇ , C ₄ H ₈ 1, <i>p</i> -C ₄ H ₉ , NC ₇ H ₁₆ , PXC ₇ H ₁₅ , SXC ₇ H ₁₅ , C ₇ H ₁₄ , C ₇ H ₁₃ , PXC ₆ H ₁₃ , PXC ₅ H ₁₁ , SXC ₅ H ₁₁ , C ₅ H ₁₀ , C ₅ H ₉ , S2XC ₇ H ₁₅ , S3XC ₇ H ₁₅ , S2XC ₅ H ₁₁ , N ₂
25	H, O, OH, HO ₂ , H ₂ , H ₂ O, O ₂ , CH ₂ , CH ₂ [*] , CH ₃ , CH ₄ , HCO, CH ₂ O, CO, CO ₂ , C ₂ H ₂ , C ₂ H ₃ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₅ , <i>a</i> -C ₃ H ₅ , C ₃ H ₆ , <i>p</i> -C ₄ H ₉ , NC ₇ H ₁₆ , SXC ₇ H ₁₅ , N ₂

1. ПРОЦЕДУРА УПРОЩЕНИЯ МЕХАНИЗМОВ

1.1. Формулировка и цели сокращения механизма

Цель настоящей работы — создание упрощенной сокращенной кинетической модели горения *n*-гептана, пригодной для моделирования химической кинетики в различных технических устройствах. Ключевые соединения и реакции, сохраненные в этой схеме, с одной стороны, воспроизводят характеристики более крупных схем в ламинарном модельном пламени, а с другой — нацелены на улучшение предсказаний различных измеряемых характеристик неоднородного турбулентного пламени бедной или околостехиометрической, предварительно перемешанной смеси.

Особое внимание уделяется способности механизма воспроизводить оптические измерения, такие как результаты плоскостной лазерно-индуцированной флуоресценции (PLIF), хемилюминесценции, характеристики тепловыделения, а также профили температуры и концентраций компонентов в пламени. Работа также направлена на воспроизведение предельных явлений, таких как локальное гашение, проскок и срыв пламени. С этой целью разработанная 25-компонентная модель сохраняет второстепенные компоненты, радикалы и промежуточные углеводороды, которые, как известно, необходимы для соответствующего расчета вышеуказанных параметров.

1.2. Методики сокращения и упрощения

В качестве исходного механизма использовалась скелетная кинетическая модель Смоллбона и соавторов [16], которая включает в себя 315 реакций с участием 65 компонентов.

Применимость этой модели была проверена путем сравнения результатов моделирования с экспериментальными результатами по скорости ламинарного пламени и пламени на противотоках при коэффициенте избытка горючего $0.7 \div 1.4$ и низком давлении ($0.5 \div 2$ атм).

Упрощенная кинетическая модель создавалась для бедных, вплоть до околостехиометрических, смесей ($\phi = 0.55 \div 1.3$) и высокотемпературного окисления при атмосферном давлении. Список соединений, сохраненных в предложенном механизме, приведен в таблице, а его кинетические параметры — в приложении.

В исходном механизме основными стадиями расходования горючего являются термическое разложение и атака радикалов H и OH, ведущая к отщеплению H и образованию промежуточных изомеров гептильного радикала. Продукты деструкции алкильного радикала с числом атомов углерода выше, чем у C₃, также подвергаются быстрому термическому разложению с образованием соединений C₃ и C₂, причем этилен (C₂H₄) и пропилен (C₃H₆) играют ключевую роль и весьма стабильны. Пропилен реагирует с атомами H с образованием пропильного радикала (*n*-C₃H₇), который далее разлагается с образованием этилена и CH₃. Этилен подвергается превращению по C₂-цепи до C₂H₃, CH₃ и C₂H₂ в основном по реакциям с H и OH. Окисление цепей соединений C₁ и C₂ происходит по механизму окисления малых углеводородов типа метана.

Дальнейшее формальное сокращение исходного механизма происходило путем применения метода DRG и комбинированного анализа чувствительности соединений и идентификации временной шкалы на основе параметра LOI (уровень важности) [13]. При этом отслеживались ошибки, внесенные при воспроизведе-

дении ключевых характеристик, таких как скорость пламени, задержка самовоспламенения и концентрации основных соединений и радикалов. Цель работы заключается в разработке механизма еще меньшего размера, с меньшим числом компонентов и меньшей химической жесткостью, чтобы обеспечить значительную экономию времени расчета и используемой памяти в крупномасштабных вычислениях. Это, очевидно, повлечет за собой компромисс между размером, точностью и универсальностью применения полученной модели в различных пламенах. Разработка более компактной модели обусловлена еще и тем, что следует избегать использования кинетических параметров скорости реакций в виде линейно-алгебраических комбинаций скоростей исключенных элементарных стадий, как это сделано, например, в работе [12]. Для исключения любых маловажных в заданных условиях компонентов применялся метод DRG с распространением ошибок, реализуемый с помощью программного обеспечения Chemkin [21]. Схема была сокращена до 35 соединений и 200 реакций, при этом отклонения предсказанных параметров возросли, но остались в заданных пределах. Тем не менее была предпринята попытка создания еще более компактной и гибкой модели путем использования анализа чувствительности по полной схеме (full species sensitivity analysis), в результате чего был получен механизм из 105 стадий с участием 25 соединений. На этом этапе окончательный выбор сохраненных соединений определялся намерением облегчить сравнение результатов трехмерного моделирования турбулентности и данных экспериментов, полученных методами оптической визуализации. Например, основные компоненты, связанные с кинетическими моделями расчета хемилюминесценции, такие как C_2H_2 , CHO , CH_2 [22], были специально оставлены, в то время как ряд промежуточных углеводородов исключен из-за их ограниченного влияния на скорость ламинарного пламени и задержку самовоспламенения. Тем не менее многие из наиболее важных промежуточных продуктов, в частности C_3H_6 , C_4H_9 и C_3H_5 , были сохранены с тем, чтобы не ухудшать точность предсказания основного пути окисления углеводородов. Комбинация более компактной схемы с расширенной или упрощенной кинетической моделью хемилюминесценции (например, [22, 23]) расширяет возможности прямого сравнения результатов измере-

ний и крупномасштабного моделирования [24]. Последовательный анализ путей реакций позволил определить преобладающие пути расщепления и образования, основываясь на соответствующих скоростях образования каждого из 25 компонентов. Таким способом были удалены еще 36 стадий, и получен механизм из 69 реакций с участием 25 соединений. Опять же, особое внимание было уделено сохранению основных реакций с участием радикалов. Многие из удаленных реакций протекают между промежуточными углеводородами. Результаты моделирования с использованием предложенного сокращенного механизма, как и ожидалось, не всегда согласуются с предсказаниями базового 65-компонентного механизма. Отсутствие в сокращенном механизме некоторых соединений и реакций неблагоприятно повлияло на точность его предсказания. Поэтому для устранения этих недостатков нами были модифицированы константы скоростей нескольких выбранных реакций. Такой подход ранее использовался, например, в [25]. Модификация ряда констант скорости может несколько ограничить применение предложенной модели и этим сузить диапазон прогнозируемых параметров, как отмечалось выше. Удаленные соединения можно определить из таблицы.

1.3. Валидация сокращенного механизма

Согласованность упрощенного и исходного механизмов оценивается на основе предсказания нескольких основных параметров, рассматриваемых как «правильные целевые измерения». Адиабатическая температура, распределение концентраций компонентов, задержка самовоспламенения, скорость и степень растяжения при гашении были рассчитаны для равновесного, предварительно перемешанного пламени в нуль- и одномерном приближении. Характеристики модели были также исследованы в конфигурациях, встречающихся в практических устройствах сгорания, таких как ламинарное струйное пламя без предварительного перемешивания смеси. В качестве критериев оптимизации использовались вычисления, выполненные с участием 65-компонентного механизма, а также экспериментальные данные и известные из литературы результаты расчетов.

Последовавший за этим итерационный ручной процесс сокращения стал управляемым благодаря относительно узкому «целево-

му» диапазону параметров, по которым проверялась применимость сокращенного механизма. Следовательно, можно было сосредоточиться на небольшом количестве реакций, выбранных методом анализа чувствительности и скорости образования компонентов. Процесс настройки и калибровки относился в большей степени к подбору значений предэкспоненциальных множителей реакций промежуточных углеводородов и в меньшей степени к основным путям образования радикалов. Константа скорости основной реакции углеводородов с атомами Н и О была настроена так, чтобы уравновесить время задержки самовоспламенения (реакции 66 и 67, см. приложение), тогда как константы путей расходования C_3H_6 при взаимодействии с Н (реакции 59 и 60) были настроены для улучшения предсказания скорости ламинарного пламени бедных и оклостехиометрических смесей. Затем константа скорости реакции этильного радикала с Н, в которой образуется этилен C_2H_4 (реакция 53), а также реакции расходования C_2H_4 при взаимодействии с О, в которой образуются CH_3 и HCO (реакция 50), были модифицированы для более точного предсказания концентраций C_2H_4 в контрольном пламени на противотоках. Было доказано, что расходование C_2H_3 при его взаимодействии с Н с образованием ацетилена C_2H_2 (реакция 43) имеет решающее значение для правильного предсказания скоростей ламинарного пламени в условиях недостатка горючего. Наконец, на концентрацию CH_4 в пламени на противотоках существенно влияла реакция метана с OH , приводящая к образованию CH_3 (реакция 40).

Все параметрические расчеты в нуль- и одномерных приближениях, использованные для проверки способности сокращенной схемы предсказывать «целевые» данные, были выполнены с помощью программного пакета Chemkin [21]. Поднятое пламя моделировалось с помощью программы ANSYS 19 [26] с использованием программы решения «жесткой» химии и прямой кинетики. В случае как 25-компонентного, так и 65-компонентного механизма осесимметричная сетка включала в себя 178 000 узлов, охватывающих 80 диаметров топливных форсунок в осевом и 20 в радиальном направлении. Эта геометрия использовалась в экспериментах [27] и воспроизведена в расчетах с применением измеренных входных скоростей, состава смеси и граничных условий. На оси и на открытых границах предпо-

лагались нулевая радиальная скорость и нулевые градиенты осевой скорости, температуры и концентрации каждого компонента в пламени, на выходе также задавался нулевой градиент. Все значительные расхождения, выявленные в этих двумерных тестовых расчетах, привели к незначительному изменению кинетических параметров реакций образования и расходования промежуточных углеводородов. Эти изменения, в свою очередь, были использованы в одномерных калибровочных расчетах. Такой итерационный цикл позволил выбрать окончательные значения констант скорости в механизме (см. приложение).

2. ВАЛИДАЦИЯ СОКРАЩЕННЫХ МЕХАНИЗМОВ. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Работоспособность упрощенной модели высокотемпературного окисления была сначала оценена путем расчета времени задержки самовоспламенения стехиометрических смесей *n*-гептан/воздух при давлении $p = 1, 3.2$ и 6.5 бар. Начальные температуры самовоспламенения находились в диапазоне $1100 \div 2000$ К, что исключает процессы низкотемпературного окисления, которые не включены в данный механизм. Результаты расчетов для этих стехиометрических смесей при указанных выше давлениях с использованием 65- и 25-компонентного механизмов показаны на рис. 1. Эти результаты согласуются с экспериментальными данными [28] при $p = 3.2$ и 6.5 бар. Способность с удовлетворительной точностью предсказывать задержку самовоспламенения напрямую связана со способностью механизма предсказывать переходные процессы горения, такие как самовоспламенение и гашение. Успех в этом отношении требует адекватного описания первичных радикалов О, Н, OH , HO_2 , что как раз и было учтено в модели с участием 25 соединений. Как следует из сравнения, предложенный сокращенный механизм удовлетворительно описывает тенденции и количественно предсказывает целевые данные, в том числе рассчитанные с использованием 65-компонентного механизма. Модификация предэкспоненциальных множителей констант скорости реакций разложения HCO (реакции 19 и 21), а также стадии расходования C_3H_6 при его взаимодействии с Н (реакция 60)

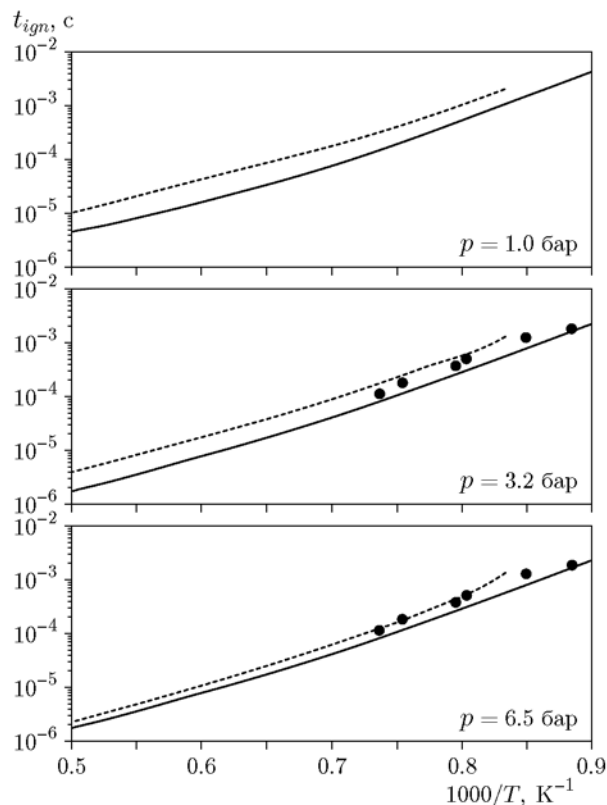


Рис. 1. Задержка самовоспламенения стехиометрических смесей при различных давлениях:

сплошная линия — расчет с использованием 65-компонентного механизма, пунктирная — с использованием 25-компонентного механизма, точки — данные экспериментов [28]

оказалась критической для достижения вышеуказанного согласия между результатами моделирования с помощью двух механизмов.

Чтобы проверить работоспособность сокращенного механизма, были рассчитаны скорости нерастянутого ламинарного пламени адиабатической или предварительно нагретой смеси с различными коэффициентами избытка горючего ϕ для случая свободно распространяющегося одномерного пламени. Полученные результаты сравнивались с экспериментальными данными и предсказаниями 65-компонентного механизма. Поскольку скорость пламени соответствует глобальному параметру, который учитывает коэффициент диффузии, экзотермичность и реакционную способность смеси, ее точное предсказание в заданном диапазоне ϕ представляет собой строгую проверку механизма.

На рис. 2 показаны рассчитанные и из-

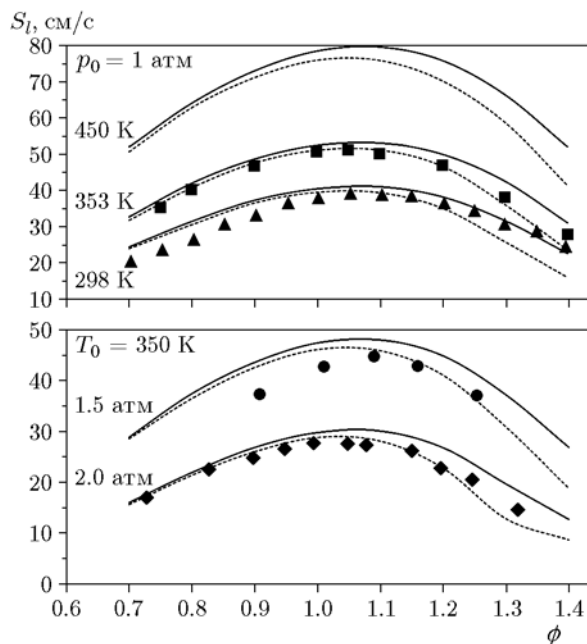


Рис. 2. Ламинарная скорость свободно распространяющегося пламени предварительно перемешанных смесей различного состава при различных начальных температурах и давлениях:

сплошная линия — расчет с использованием 65-компонентного механизма, пунктирная — с использованием 25-компонентного механизма, точки — данные экспериментов: \blacktriangle , \bullet — [16], \blacksquare — [29], \blacklozenge — [16], разбавление азотом

меренные скорости пламени смесей с различными коэффициентами избытка горючего, начальными температурами и давлениями. Предсказанная часть кривой скорости в области бедных и стехиометрических пламен выглядит вполне удовлетворительной, максимальное отклонение от экспериментальных значений и предсказаний 65-компонентной модели — 10 %. Отклонения становятся больше, когда значения коэффициента избытка горючего смеси превышают 1.1. Такая закономерность четко наблюдается в данных условиях, что может быть связано с отсутствием промежуточных вторичных углеводородов в исходном механизме окисления горючего. Тем не менее предсказательная способность сокращенной модели, по-видимому, такая же, как и в модели с участием 65 соединений, что удалось добиться целевой модификацией выбранных констант скорости.

На рис. 3 показана степень растяжения пламени при гашении (α), вычисленная с

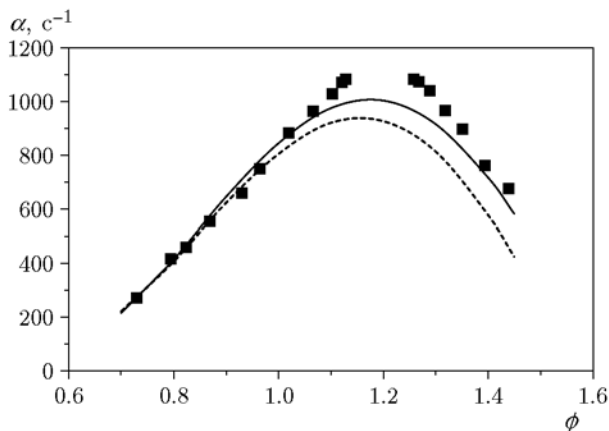


Рис. 3. Степень растяжения при гашении пламен $n\text{-C}_7\text{H}_{16}/\text{воздух}$ при $T_0 = 353 \text{ K}$ и $p_0 = 1 \text{ атм}$:

сплошная линия — расчет с использованием 65-компонентного механизма, пунктирная — с использованием 25-компонентного механизма, точки — данные экспериментов [29]

использованием 65-компонентного механизма (условия пламени из работы [29]), в сравнении с результатами моделирования при использовании сокращенного механизма (25 соединений) и с результатами измерений. В работе [29] использовали пламя на встречных струях, одна из которых представляла собой предварительно перемешанную смесь n -гептан/воздух с различными соотношениями компонентов при 353 K, а другая — газообразный азот при 300 K. И вновь расхождения между сокращенной и 65-компонентной моделями не превышают 10 % в диапазоне $\phi \leq 1$. Это отклонение становится более выраженным в более богатых условиях — при $\phi > 1.1$.

Среди различных конфигураций пламен, использованных для проверки работоспособности механизма, также изучалось одномерное растянутое ламинарное пламя предварительно перемешанной смеси, сформированное двумя противоположно расположенными форсунками. В частности, рассчитывались пламена частично перемешанного n -гептана, образованные струей реагентов очень бедного или богатого состава смеси $\text{H}_2/\text{воздух}$ и встречной струей околостехиометрического или бедного состава $n\text{-C}_7\text{H}_{16}/\text{воздух}$. Экспериментальные исследования таких пламен уже доказали свою полезность для пламени пропана (например, [30]), поскольку они имеют прямое отношение к стратифицированной работе двигателей с пря-

мым впрыском топлива и искровым зажиганием или к работе стабилизаторов на обтекаемом теле или с завихренным пламенем. Поэтому эксперименты с этими пламенами также использовались для проверки применимости механизмов.

По аналогии с работой [31] были рассчитаны концентрации компонентов в пламени, образованном струей $n\text{-C}_7\text{H}_{16}/\text{воздух}$ и встречной горячей струей $\text{H}_2/\text{воздух}$ с $\phi = 0.28$, при степени растяжения $\alpha = 140 \text{ с}^{-1}$. В первом варианте расчета смесь была стехиометрической, $\phi = 1$, а во втором — ультрабедной, почти предельной, $\phi = 0.6$. Рис. 4–6 позволяют сравнить температуры, концентрации основных и второстепенных соединений и радикалов, рассчитанные с помощью сокращенного и 65-компонентного механизмов.

На рис. 4 показаны результаты расчета предельного пламени при $\phi = 0.6$. Профили молярных долей (X_i) CO , H_2O и $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$, а также промежуточных углеводородов и радикалов воспроизводятся с хорошей точностью, в том числе и для предельной бедной смеси, которая поддерживается потоком водорода. Небольшой сдвиг фронта пламени в сторону потока $\text{H}_2/\text{воздух}$, предсказанный сокращенным механизмом, можно заметить в концентрационных профилях, по-видимому, из-за более слабого проникновения пламени в смесь n -гептан/воздух. Это явление не может быть непосредственно связано с более низкой скоростью распространения, поскольку структура пламени довольно хорошо предсказывается в конкретной области ϕ . Успешное предсказание структуры таких сложных пламен придает дополнительную надежность предложенному механизму. Это явно отражает пригодность механизмов для изучения процессов, связанных с воспламенением, гашением и проскоком пламени, в практических лабораторных условиях [24, 25]. Более того, предсказание как ацетилена C_2H_2 , так и ключевых радикалов очень обнадеживает, поскольку прямые корреляции между трехмерным моделированием и химилюминесцентными оптическими изображениями используют глобальные кинетические подмеханизмы, основанные на этих соединениях (например, [22, 23]).

Как показано на рис. 5, упрощенная модель также хорошо воспроизводит профили основных и второстепенных продуктов горения в исследованном стехиометрическом пламени.

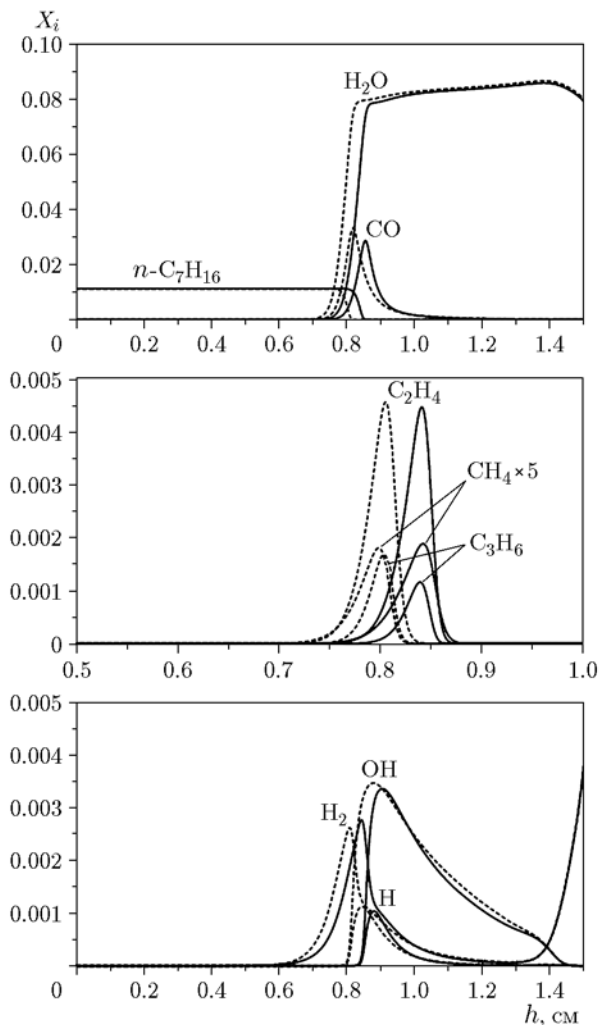


Рис. 4. Распределение концентраций компонентов в пламени на встречных потоках при $\phi = 0.6$ (конфигурация Чена [30]):

$L = 15$ мм; $T_0 = 400$ К, $p_0 = 1$ атм; $\phi = 0.28$ со стороны окислителя в смеси O_2/H_2 , $T_0 = 300$ К; сплошная линия — расчет с использованием 65-компонентного механизма, пунктирная — с использованием 25-компонентного механизма

Небольшой сдвиг фронта пламени в сторону потока H_2 /воздух снова заметен в профилях, хотя и менее выражен. Можно утверждать, что предложенная модель демонстрирует более заметные различия, по сравнению с 65-компонентной моделью, в области ближе к гашению, чем в более стабильном пламени на противотоках с $\phi = 1$. Это наблюдение дополнительно подтверждается профилями температуры пламени на противотоках, показанными на рис. 6 (расчеты с применением двух механизмов). Плато температуры немного шире для

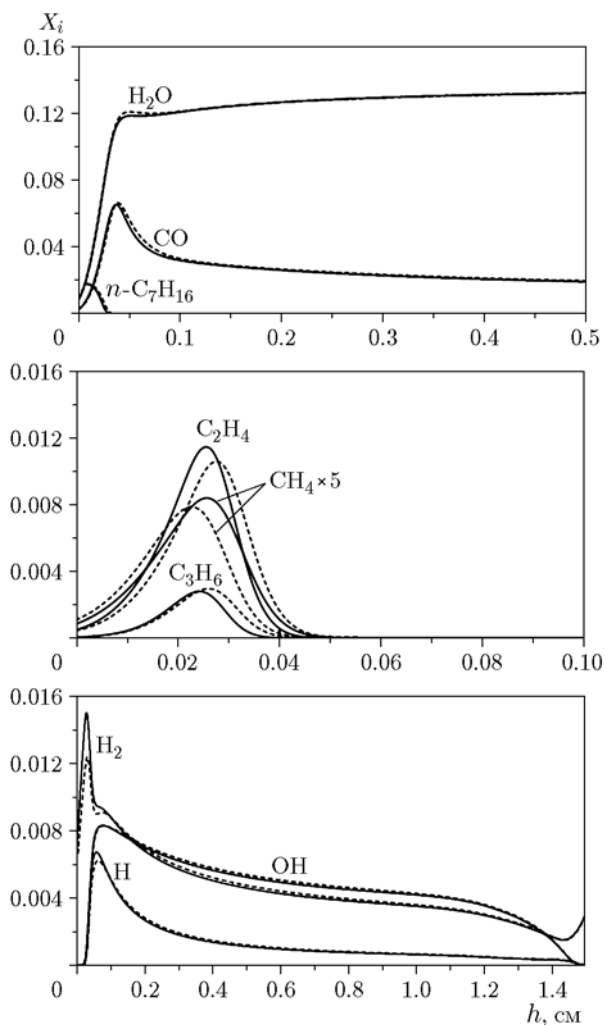


Рис. 5. Распределение концентраций компонентов в стехиометрическом ($\phi = 1.0$) пламени на встречных потоках (конфигурация Чена [30]):

$L = 15$ мм; $T_0 = 400$ К, $p_0 = 1$ атм; $\phi = 0.28$ со стороны окислителя в смеси O_2/H_2 , $T_0 = 300$ К; сплошная линия — расчет с использованием 65-компонентного механизма, пунктирная — с использованием 25-компонентного механизма

предельного пламени, $\phi = 0.6$, и эта тенденция ослабевает по мере перехода к стехиометрическим смесям.

Впоследствии были проведены расчеты для ламинарных струйных осесимметричных приподнятых пламен со спутным потоком, нацеленные на качественное и количественное воспроизведение температуры, концентраций и высоты подъема пламени. Это серьезное испытание способности сокращенной модели предсказывать сложные особенности структуры пламени, наиболее часто встречаемые на прак-

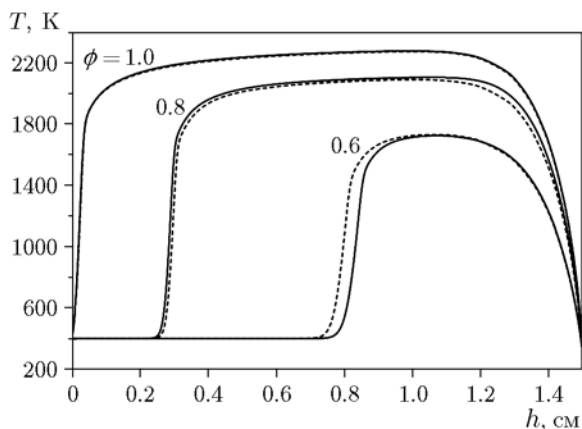


Рис. 6. Распределение температуры в пламени на противотоках (конфигурация Чена [30]): $L = 15$ мм; $\phi = 0.6, 0.8$ и 1.0 со стороны топлива, $T_0 = 400$ К, $p_0 = 1$ атм; $\phi = 0.28$ со стороны окислителя в смеси O_2/H_2 , $T_0 = 300$ К; сплошная линия — расчет с использованием 65-компонентного механизма, пунктирная — с использованием 25-компонентного механизма

тике. Осесимметричная геометрия потоков, создаваемых горелкой, используемой в данных расчетах, подробно описана в [27]. Она представляет собой центральную струю горючего внутреннего диаметра 3.76 мм с окружающим ее кольцевым воздушным потоком внутреннего диаметра 130 мм. Эти размеры были сохранены при проведении моделирования. Изменения в параметрах отрыва пламени исследовались путем варьирования начальной температуры топливного и воздушного потоков от 500 до 700 К. В тестовом примере задавались следующие параметры: суммарная скорость горючего на входе 1.5 м/с, суммарная скорость воздушного потока 0.4 м/с, а молярный состав топливной смеси поддерживался постоянным и составлял $n-C_7H_{16}/N_2$ 0.035 : 0.965. Изменение начальной температуры топлива приводило к появлению множества устойчивых безотрывных и поднятых пламен. Для выполнения вычислений использовалось коммерческое программное обеспечение ANSYS Fluent [26], как описано в § 1.3.

Высота отрыва H каждого пламени, предсказанная 65- и 25-компонентными механизмами, показана на рис. 7 вместе с экспериментальными данными [27]. Следует отметить, что высота отрыва пламени — это расстояние между плоскостью выходного отверстия форсунок и положением пламени. Хорошее согласие

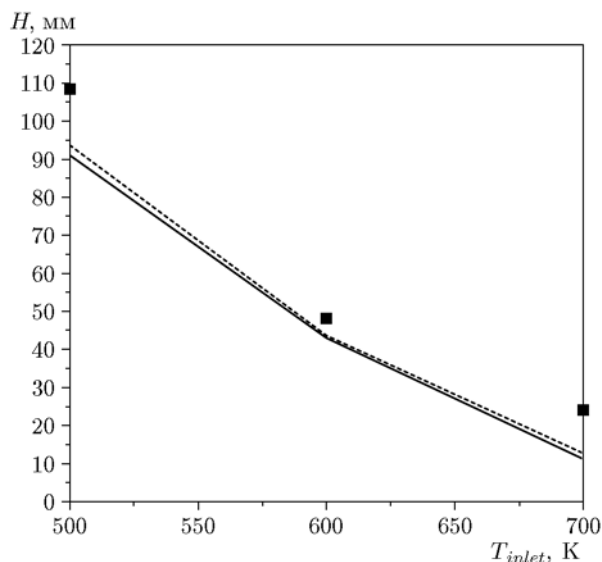


Рис. 7. Высота отрыва пламени от горелки:

сплошная линия — расчет с использованием 65-компонентного механизма, пунктирная — с использованием 25-компонентного механизма; точки — данные экспериментов [27]; скорость струи 1.5 м/с, скорость спутного потока 0.4 м/с, молярная доля n -гептана 0.035

между расчетами с помощью обоих механизмов наблюдается во всех изученных случаях с предварительным подогревом потока горючего. Тенденция к уменьшению высоты отрыва пламени с увеличением начальной температуры топлива отслеживается очень хорошо, хотя расхождения между результатами моделирования и измерения составляют 10 %.

На рис. 8 показаны распределения температуры в двумерном пламени, предсказанные ANSYS 19 [26] с использованием разработанного сокращенного (25 компонентов) и эталонного (65 компонентов) механизмов. Изображения рис. 8 соответствуют трем режимам — со значительным, умеренным и небольшим отрывом пламени от форсунок. Общее распределение температуры, начиная с характерной структуры «рыбья кость» при невысоком отрыве пламени и при переходе с увеличением высоты отрыва пламени к топологии в форме зуба, хорошо отражено сокращенной моделью.

На рис. 9 представлены поля скорости тепловыделения, рассчитанные с использованием сокращенной и эталонной моделей. Сокращенная модель с удовлетворительной точностью воспроизводит предсказания исходной модели во всех исследованных случаях с предваритель-

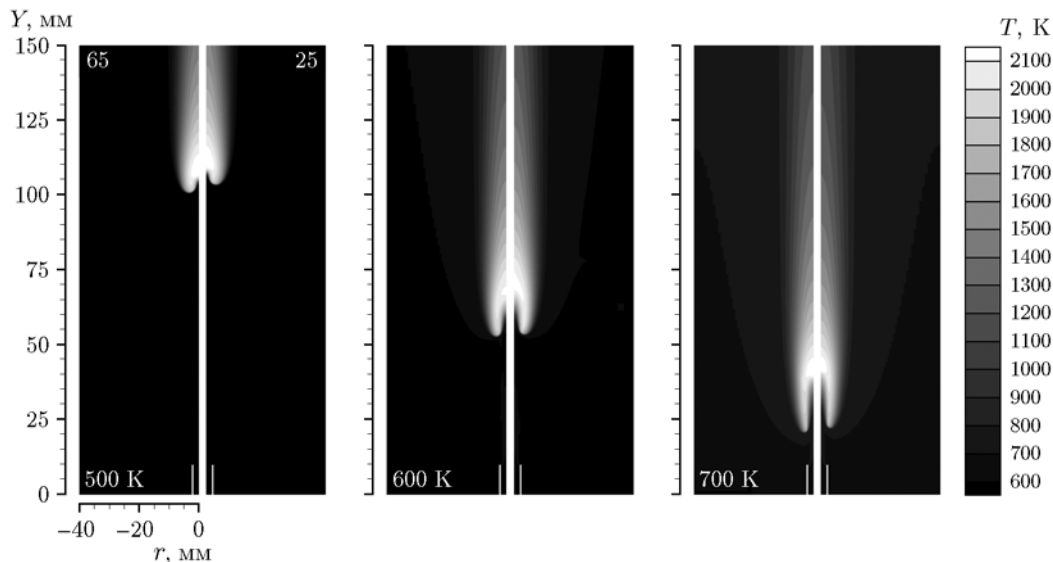


Рис. 8. Поля температуры, рассчитанные с использованием эталонного (65 компонентов) и сокращенного (25 компонентов) механизмов при $T_0 = 500, 600$ и 700 K (скорость струи 1.5 м/с, скорость спутного потока 0.4 м/с, молярная доля n -гептана 0.035)

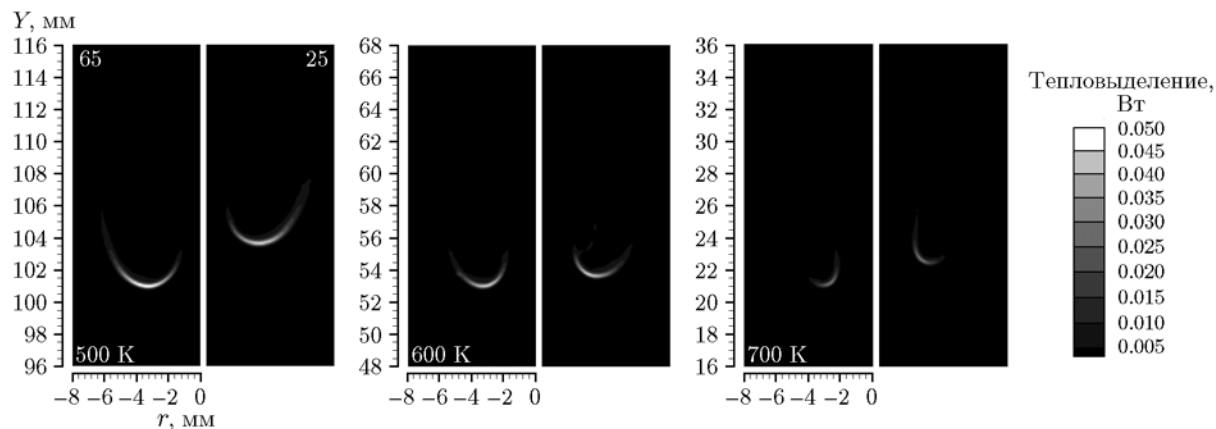


Рис. 9. Поля скорости тепловыделения, рассчитанные с использованием эталонного (65 компонентов) и сокращенного (25 компонентов) механизмов при $T_0 = 500, 600$ и 700 K (скорость струи 1.5 м/с, скорость спутного потока 0.4 м/с, молярная доля n -гептана 0.035)

ным подогревом. Любые наблюдаемые расхождения по высоте отрыва не превышают 5 %, тогда как значения максимальной скорости тепловыделения отличаются примерно на 5 ÷ 10 % в каждом случае.

На рис. 10 показана концентрация C_2H_2 , предсказанная обоими механизмами. Ацетилен, как известно, является ключевым промежуточным углеводородом, и правильное предсказание его концентрации ведет к правильному учету основных путей расходования топлива с образованием более легких углеводородов вплоть до метана. Ацетилен также имеет практиче-

ское значение в качестве предшественника, используемого для определения хемилюминесценции в пламени [22]. Высота отрыва, рассчитанная по сокращенной модели, как уже обсуждалось выше, незначительно отклоняется от расчетов по эталонной модели.

Хемилюминесцентное излучение частиц CH^* и OH^* в вышеупомянутом оторванном пламени иллюстрируют рис. 11 и 12. Измерение хемилюминесценции представляет собой невозмущающий метод диагностики пламени, во многих случаях он используется в качестве индикатора скорости тепловыделения, по-

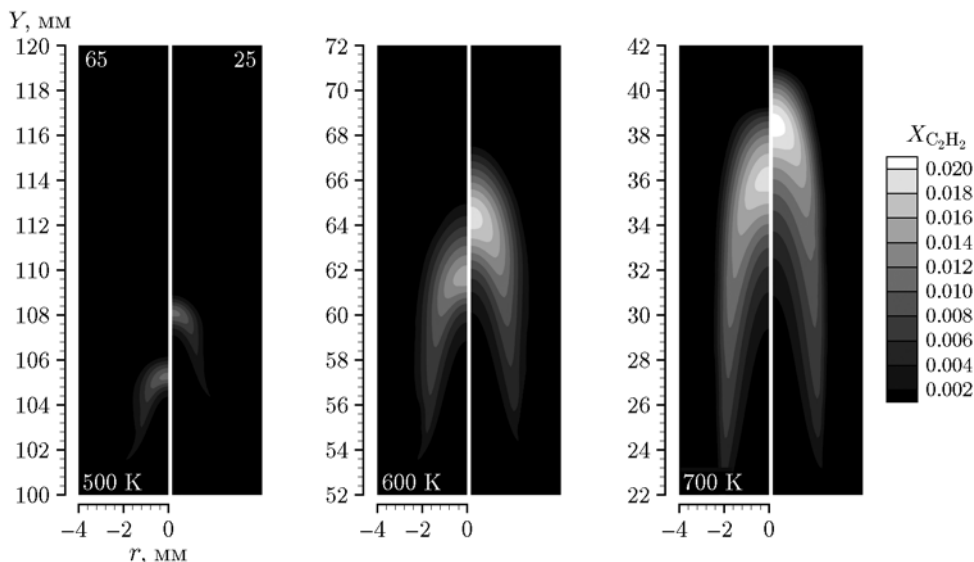


Рис. 10. Поля концентрации ацетилена, рассчитанные с использованием эталонного (65 компонентов) и сокращенного (25 компонентов) механизмов при $T_0 = 500, 600$ и 700 К (скорость струи 1.5 м/с, скорость спутного потока 0.4 м/с, молярная доля n -гептана 0.035)

скольку ее довольно сложно измерить непосредственно в эксперименте. Таким образом, очень важно иметь возможность оценить хемиллюминесцентное излучение пламени в модельных расчетах. В 65-компонентном механизме расчет концентраций CN^* и OH^* напрямую интегрирован в кинетическую модель путем включения полного модуля хемиллюминесценции, предложенного авторами [32]. Этот подход требует вычислений в рамках трехмерного моделирования и практически может быть реализован только в ламинарном пламени. В сокращенном механизме эмиссия CN^* и OH^* оценивается с помощью алгебраической модели, предложенной в работе [22], с использованием ряда предшественников, таких как C_2H_2 , и радикалов O , H , OH . Для оценки точности обоих методов данные, полученные в условиях двумерного подхода при моделировании, свертываются с данными проекции линии прямой видимости [33], чтобы можно было напрямую их сопоставить с фотографиями пламени CN^* , полученными в работе [27].

Свернутые имитационные изображения на рис. 11, полученные с использованием двух механизмов, демонстрируют превосходное качественное согласие. Снова очевидно небольшое расхождение между высотами отрыва пламени, предсказанными обоими механизмами. Алгебраическая модель, используемая в соче-

тении с сокращенной моделью (25 компонентов) для прогнозирования концентраций CN^* , согласуется с расчетом с применением 65-компонентного механизма. Расчеты пламени с начальными температурами 600 и 700 К также можно напрямую сравнить с экспериментальными данными [27], и результаты сравнения демонстрируют обнадеживающие перспективы применения предложенной сокращенной модели и использования алгебраического выражения для концентрации CN^* .

На рис. 12 показаны концентрации OH^* , предсказанные обоими механизмами, при этом моделирование проводилось, как описано выше. Результаты согласуются с удовлетворительной точностью при всех температурах предварительного подогрева.

Из приведенных выше тестов и сравнений видно, что предложенная модель приемлемо и последовательно предсказывает характеристики во всем диапазоне заданных условий и адекватно предсказывает «целевые» параметры, указанные в § 2. Любые неточности, возникшие из-за исключения соединений из механизма, были исправлены путем модификации предэкспоненциальных множителей констант скорости в соответствии с преобладающим локальным коэффициентом избытка горючего, что расширило границы применимости предложенной модели.

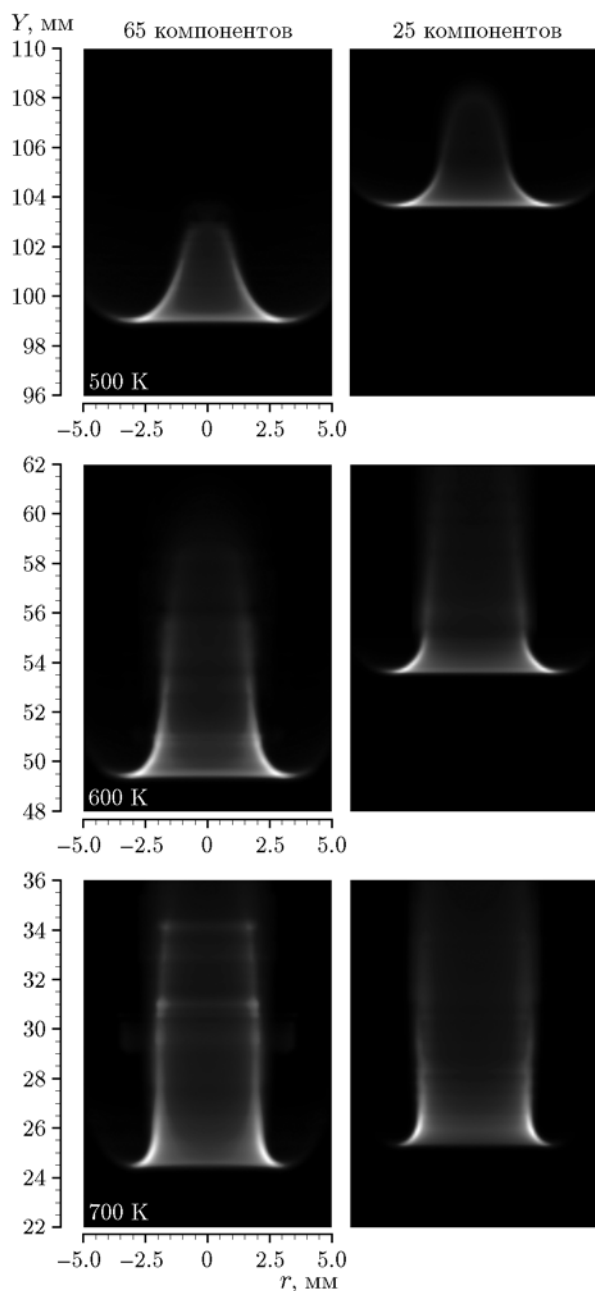


Рис. 11. Свернутые изображения концентрации CH^* , рассчитанные с использованием эталонного (65 компонентов) и сокращенного (25 компонентов) механизмов при $T_0 = 500, 600$ и 700 K (скорость струи 1.5 м/с, скорость спутного потока 0.4 м/с, молярная доля n -гептана 0.035)

ВЫВОДЫ И ОБОБЩЕНИЯ

В настоящей работе предпринята попытка разработать сокращенный химический механизм высокотемпературного окисления n -гептана при атмосферном давлении. Предложен

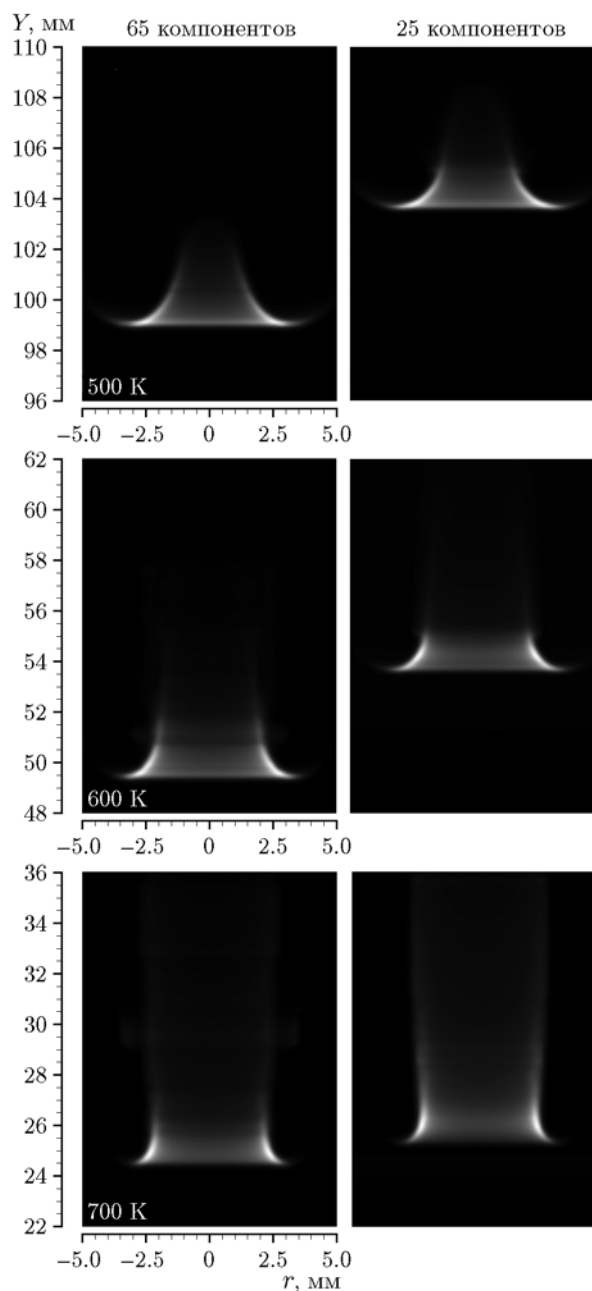


Рис. 12. Свернутые изображения концентрации OH^* , рассчитанные с использованием эталонного (65 компонентов) и сокращенного (25 компонентов) механизмов при $T_0 = 500, 600$ и 700 K (скорость струи 1.5 м/с, скорость спутного потока 0.4 м/с, молярная доля n -гептана 0.035)

краткий скелетный механизм, состоящий из 69 реакций с участием 25 соединений. Механизм включает в себя пути окисления углеводородов C_1 и C_2 , значимые и необходимые промежуточные продукты, основные и второстепен-

ные радикалы, а также детальный подмеханизм окисления $\text{CO}/\text{H}_2/\text{O}_2$. При разработке сокращенной модели мы ставили себе целью избежать выражения параметров скорости реакций в виде линейных алгебраических комбинаций из скоростей исключенных элементарных стадий.

Константы скоростей специально выбранных реакций в сокращенных механизмах имеют вид простых выражений Аррениуса, а процесс оптимизации нацелен на точную настройку предэкспоненциальных множителей констант скорости. Все глобальные уравнения для скорости откалиброваны путем расчета в нуль- и одномерном приближениях измененных характеристик свободно распространяющихся пламен, пламен на противотоках, а также осесимметричных ламинарных спутных струйных поднятых (тройных) пламен предварительно перемешанных смесей.

Общая работоспособность сокращенного механизма, как было показано, обнадеживает и дает возможность улучшения, такого как, например, добавление подмеханизма NO_x . Механизм может быть надлежащим образом использован в крупномасштабном трехмерном моделировании турбулентного горения в зависимости от доступных вычислительных ресурсов.

Несмотря на то, что упрощенные кинетические модели, по общему признанию, не позволяют получить химическую информацию в том объеме, который предоставляют детальные многостадийные механизмы, они тем не менее адекватно предсказывают важные характеристики пламени. Процедура может быть систематически расширена до более тяжелых углеводородов, например толуола, или альтернативных, технологически интересных видов топлива.

ЛИТЕРАТУРА

1. Luo K., Pitsch H., Pai M. G., Desjardins O. Direct numerical simulations and analysis of three-dimensional *n*-heptane spray flames in a model swirl combustor // Proc. Combust. Inst. — 2011. — V. 33, N 2. — P. 2143–2152. — DOI: 10.1016/j.proci.2010.06.077.
2. Larabi H., Lartigue G., Moureau V. LES study of an *n*-heptane/air turbulent spray jet flame // 2018 AIAA Aerospace Sciences Meeting. — DOI: 10.2514/6.2018-0500.
3. Li Z., Evans M. J., Ye J., Medwell P. R., Parente A. Numerical and experimental investigation of turbulent *n*-heptane jet-in-hot-coflow flames // Fuel. — 2021. — V. 283. — 118748. — DOI: 10.1016/j.fuel.2020.118748.
4. Gallot-Lavallée S., Jones W. P. Large eddy simulation of spray auto-ignition under EGR conditions // Flow, Turbul. Combust. — 2016. — V. 96, N 2. — P. 513–534.
5. Sacomano Filho F. L., Kuenne G., Chrigui M., Sadiki A., Janicka J. A consistent Artificially Thickened Flame approach for spray combustion using LES and the FGM chemistry reduction method: Validation in lean partially pre-vaporized flames // Combust. Flame. — 2017. — V. 184. — P. 68–89. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2017.05.031.
6. Lu T., Law C. K. Strategies for mechanism reduction for large hydrocarbons: *n*-heptane // Combust. Flame. — 2008. — V. 154, N 1-2. — P. 153–163. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2007.11.013.
7. Seidel L., Moshhammer K., Wang X., Zeuch T., Kohse-Höinghaus K., Mauss F. Comprehensive kinetic modeling and experimental study of a fuel-rich, premixed *n*-heptane flame // Combust. Flame. — 2015. — V. 162, N 5. — P. 2045–2058. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2015.01.002.
8. Voglsam S., Winter F. A global combustion model for simulation of *n*-heptane and iso-octane self ignition // Chem. Eng. J. — 2012. — V. 203. — P. 357–369. — DOI: 10.1016/j.cej.2012.06.086.
9. Niemeyer K. E., Sung C.-J., Raju M. P. Skeletal mechanism generation for surrogate fuels using directed relation graph with error propagation and sensitivity analysis // Combust. Flame. — 2010. — V. 157, N 9. — P. 1760–1770. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2009.12.022.
10. Wang H., You X., Joshi A. V., Davis S. G., Laskin A., Egolfopoulos F., Law C. K. USC Mech Version II. High-Temperature Combustion Reaction Model of $\text{H}_2/\text{CO}/\text{C}_1\text{--C}_4$ Compounds. — 2007. — [http://ignis.usc.edu/USC Mech II.htm](http://ignis.usc.edu/USC_Mech_II.htm).
11. Yoo C. S., Lu T., Chen J. H., Law C. K. Direct numerical simulations of ignition of a lean *n*-heptane/air mixture with temperature inhomogeneities at constant volume: Parametric study // Combust. Flame. — 2011. — V. 158, N 9. — P. 1727–1741. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2011.01.025.
12. Peters N., Williams F. A. The asymptotic structure of stoichiometric methane-air flames // Combust. Flame. — 1987. — V. 68, N 2. — P. 185–207. — DOI: 10.1016/0010-2180(87)90057-5.
13. Arvidsson A. Development of an Automatic Reduction Tool for Chemical Mechanisms and an Optimized Sparse Matrix Solver for Systems of Differential and Algebraic Equations. — Lund Univ., 2010.

14. **Pichler C., Nilsson E. J. K.** Analysis of important chemical pathways of *n*-heptane combustion in small skeletal mechanisms // *Energy Fuels*. — 2020. — V. 34, N 1. — P. 758–768. — DOI: 10.1021/acs.energyfuels.9b03263.
15. **Zheng J., Miller D., Cernansky N. P.** A global reaction model for the HCCI combustion process // *SAE Tech. Papers*. — 2004. — DOI: 10.4271/2004-01-2950.
16. **Smallbone A. J., Liu W., Law C. K., You X. Q., Wang H.** Experimental and modeling study of laminar flame speed and non-premixed counterflow ignition of *n*-heptane // *Proc. Combust. Inst.* — 2009. — V. 32, N 1. — P. 1245–1252. — DOI: 10.1016/j.proci.2008.06.213.
17. **Mehl M., Pitz W. J., Westbrook C. K., Curran H. J.** Kinetic modeling of gasoline surrogate components and mixtures under engine conditions // *Proc. Combust. Inst.* — 2011. — V. 33, N 1. — P. 193–200. — DOI: 10.1016/j.proci.2010.05.027.
18. **Sarathy M., Atef N., Alfazazi A., Badra J., Zhang Y., Tzanetakis T., Pei Y.** Reduced gasoline surrogate (toluene/*n*-heptane/isooctane) chemical kinetic model for compression ignition simulations // *SAE Int.* — 2018. — DOI: 10.4271/2018-01-0191.
19. **Paterakis G., Politi E., Koutmos P.** Experimental investigation of isothermal scalar mixing fields downstream of axisymmetric baffles under fully premixed or stratified inlet mixture conditions // *Exp. Therm. Fluid Sci.* — 2019. — V. 108. — P. 1–15. — DOI: 10.1016/j.expthermflusci.2019.05.018.
20. **Souflas K., Perrakis K., Koutmos P.** On the turbulent flow and pollutant emission characteristics of disk stabilized propane-air flames, under inlet mixture stratification and preheat // *Fuel*. — 2020. — V. 260. — P. 116333. — DOI: 10.1016/j.fuel.2019.116333.
21. **Chemkin 19.0**, Reaction Design. — 2018.
22. **Lytras I., Mitsopoulos E. P., Dogkas E., Koutmos P.** Алгебраическая модель для описания хемилуминесценции в моделях турбулентного горения пропана // *Физика горения и взрыва*. — 2020. — Т. 56, № 3. — С. 36–50. — DOI: 10.15372/FGV20200304.
23. **Dunn M. J.** Finite-rate chemistry effects in turbulent premixed combustion. — Univ. of Sydney, 2008.
24. **Mitsopoulos E. P., Lytras I., Koutmos P.** Large eddy simulations of premixed CH₄ bluff-body flames operating close to the lean limit using quasi-global chemistry and an algebraic chemiluminescence model // *Theor. Comput. Fluid Dyn.* — 2019. — V. 33, N 3. — P. 325–340.
25. **Gokulakrishnan P., Kwon S., Hamer A. J., Klassen M. S., Roby R. J.** Reduced kinetic mechanism for reactive flow simulation of syn-gas/methane combustion at gas turbine conditions // *ASME Turbo Expo 2006: Power for Land, Sea, and Air*. — 2006. — P. 513–521. — DOI: 10.1115/GT2006-90573.
26. **ANSYS®Academic Research**, Release 19. — 2018.
27. **Toma M., Bisetti F., Sarathy S. M., Choi S. K., Al-Noman S., Chung S. H.** Numerical simulation of lifted tribrachial *n*-heptane laminar flames in heated coflow // *Proc. of the 6th Eur. Combust. Meeting*, Sweden, 2013.
28. **Ciezeki H. K., Adomeit G.** Shock-tube investigation of self-ignition of *n*-heptane — air mixtures under engine relevant conditions // *Combust. Flame*. — 1993. — V. 93, N 4. — P. 421–433. — DOI: 10.1016/0010-2180(93)90142-P.
29. **Ji C., Dames E., Wang Y. L., Wang H., Egolfopoulos F. N.** Propagation and extinction of premixed C₅–C₁₂ *n*-alkane flames // *Combust. Flame*. — 2010. — V. 157, N 2. — P. 277–287. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2009.06.011.
30. **Cheng Z., Pitz R. W., Wehrmeyer J. A.** Lean and ultralean stretched propane — air counterflow flames // *Combust. Flame*. — 2006. — V. 145, N 4. — P. 647–662. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2006.02.006.
31. **Dogkas E., Lytras I., Koutmos P., Kontogouris G.** Редуцированные кинетические схемы для моделирования турбулентного горения смесей пропан — воздух // *Физика горения и взрыва*. — 2020. — Т. 56, № 1. — С. 27–41. — DOI: 10.15372/FGV20200103.
32. **Hossain A., Nakamura Y.** A numerical study on the ability to predict the heat release rate using CH* chemiluminescence in non-sooting counterflow diffusion flames // *Combust. Flame*. — 2014. — V. 161, N 1. — P. 162–172. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2013.08.021.
33. **Martin K. M.** Acoustic modification of sooting combustion. — Univ. of Texas at Austin, 2002.

ПРИЛОЖЕНИЕ

25-компонентная модель

ELEMENTS

O H C N

SPECIES

H O OH HO₂ H₂ H₂O O₂ CH₂ CH₂* CH₃ CH₄ HCO CH₂O CO CO₂C₂H₂ C₂H₃ C₂H₄ C₂H₅ *a*-C₃H₅ C₃H₆ *p*-C₄H₉ NC₇H₁₆ SXC₇H₁₅ N₂

№ п/п	Реакция	A, см ³ , моль, с	b	E _a , кал/моль
1	H + O ₂ = O + OH	2.64 · 10 ¹⁶	-0.671	1.70 · 10 ⁴
2	O + H ₂ = H + OH	4.59 · 10 ⁴	2.7	6.26 · 10 ³
3	OH + H ₂ = H + H ₂ O	1.73 · 10 ⁸	1.51	3.43 · 10 ³
4	2OH = O + H ₂ O	3.97 · 10 ⁴	2.4	-2.11 · 10 ³
5	2H + M = H ₂ + M	1.78 · 10 ¹⁸	-1	0 · 10 ⁰
	H ₂ /0/H ₂ O/0/CO ₂ /0/			
6	2H + H ₂ O = H ₂ + H ₂ O	5.62 · 10 ¹⁹	-1.25	0 · 10 ⁰
7	H + OH + M = H ₂ O + M	4.40 · 10 ²²	-2	0 · 10 ⁰
	H ₂ /2.0/H ₂ O/6.3/CO/1.75/CO ₂ /3.6/			
8	O + H + M = OH + M	9.43 · 10 ¹⁸	-1	0 · 10 ⁰
	H ₂ /2.0/H ₂ O/12.0/CO/1.75/CO ₂ /3.6/			
9	H + O ₂ (+M) = HO ₂ (+M)	5.12 · 10 ¹²	0.44	0 · 10 ⁰
	H ₂ O/11.89/O ₂ /0.85/CO/1.09/CO ₂ /2.18/ LOW / 6.328 · 10 ¹⁹ -1.40 · 10 ⁰ 0 · 10 ⁰ / TROE / 5.0 · 10 ⁻¹ 1.00 · 10 ⁻³⁰ 1.0 · 10 ³⁰ /			
10	H ₂ + O ₂ = HO ₂ + H	5.92 · 10 ⁵	2.433	5.35 · 10 ⁴
11	HO ₂ + H = O + H ₂ O	3.97 · 10 ¹²	0	6.71 · 10 ²
12	HO ₂ + H = 2OH	7.49 · 10 ¹³	0	2.95 · 10 ²
13	HO ₂ + O = OH + O ₂	4.00 · 10 ¹³	0	0 · 10 ⁰
14	HO ₂ + OH = O ₂ + H ₂ O	2.38 · 10 ¹³	0	-5.00 · 10 ²
15	CO + O(+M) = CO ₂ (+M)	1.36 · 10 ¹⁰	0	2.38 · 10 ³
	H ₂ /2.0/H ₂ O/12.0/CO/1.75/CO ₂ /3.6/ LOW / 1.173 · 10 ²⁴ -2.79 · 10 ⁰ 4.191 · 10 ³ /			
16	CO + OH = CO ₂ + H	8.00 · 10 ¹¹	0.14	7.35 · 10 ³
17	HCO + H = CO + H ₂	1.20 · 10 ¹⁴	0	0 · 10 ⁰
18	HCO + OH = CO + H ₂ O	3.02 · 10 ¹³	0	0 · 10 ⁰
19	HCO + M = CO + H + M	6.50 · 10 ¹⁷	-1	1.70 · 10 ⁴
	H ₂ /2.0/H ₂ O/0/CO/1.75/CO ₂ /3.6/			
20	HCO + H ₂ O = CO + H + H ₂ O	2.24 · 10 ¹⁸	-1	1.70 · 10 ⁴

25-компонентная модель. Продолжение

№ п/п	Реакция	A, см ³ , моль, с	b	E _a , кал/моль
21	НСО + O ₂ = СО + НО ₂	1.20 · 10 ⁹	0.807	-7.27 · 10 ²
22	СН ₂ + О = НСО + Н	8.00 · 10 ¹³	0	0 · 10 ⁰
23	СН ₂ + ОН = СН ₂ О + Н	2.00 · 10 ¹³	0	0 · 10 ⁰
24	СН ₂ + О ₂ = НСО + ОН	1.06 · 10 ¹³	0	1.50 · 10 ³
25	СН ₂ + О ₂ = СО ₂ + 2Н	2.64 · 10 ¹²	0	1.50 · 10 ³
26	СН ₂ * + N ₂ = СН ₂ + N ₂	1.50 · 10 ¹³	0	6.00 · 10 ²
27	СН ₂ * + О ₂ = Н + ОН + СО	2.80 · 10 ¹³	0	0 · 10 ⁰
28	СН ₂ * + О ₂ = СО + Н ₂ О	1.20 · 10 ¹³	0	0 · 10 ⁰
29	СН ₂ * + Н ₂ О = СН ₂ + Н ₂ О	3.00 · 10 ¹³	0	0 · 10 ⁰
30	СН ₂ * + СО = СН ₂ + СО	9.00 · 10 ¹²	0	0 · 10 ⁰
31	СН ₂ О + Н = НСО + Н ₂	2.30 · 10 ⁹	1.05	3.28 · 10 ³
32	СН ₂ О + О = НСО + ОН	3.90 · 10 ¹³	0	3.54 · 10 ³
33	СН ₂ О + ОН = НСО + Н ₂ О	3.43 · 10 ⁹	1.18	-4.47 · 10 ²
34	СН ₃ + Н(+М) = СН ₄ (+М)	1.27 · 10 ¹⁶	-0.63	3.83 · 10 ²
	H ₂ /2.0/H ₂ O/6.0/CH ₄ /2.0/CO/1.5/CO ₂ /2.0/ LOW / 2.477 · 10 ³³ -4.76 · 10 ⁰ 2.44 · 10 ³ / TROE / 7.83 · 10 ⁻¹ 7.40 · 10 ¹ 2.94 · 10 ³			
35	СН ₃ + О = СН ₂ О + Н	8.43 · 10 ¹³	0	0 · 10 ⁰
36	СН ₃ + ОН = СН ₂ + Н ₂ О	5.60 · 10 ⁷	1.6	5.42 · 10 ³
37	СН ₃ + ОН = СН ₂ * + Н ₂ О	2.50 · 10 ¹³	0	0 · 10 ⁰
38	2СН ₃ = Н + С ₂ Н ₅	4.99 · 10 ¹²	0.1	1.06 · 10 ⁴
39	СН ₄ + О = СН ₃ + ОН	1.02 · 10 ⁹	1.5	8.60 · 10 ³
40	СН ₄ + ОН = СН ₃ + Н ₂ О	8.50 · 10 ⁸	1.6	3.12 · 10 ³
41	С ₂ Н ₃ (+М) = С ₂ Н ₂ + Н(+М)	3.86 · 10 ⁸	1.62	3.70 · 10 ⁴
	H ₂ /2.0/H ₂ O/6.0/CH ₄ /2.0/CO/1.5/CO ₂ /2.0/C ₂ H ₂ /3.0/C ₂ H ₄ /3.0/ LOW / 2.565 · 10 ²⁷ -3.40 · 10 ⁰ 3.579872 · 10 ⁴ / TROE / 1.9816 · 10 ⁰ 5.38 · 10 ³ 4.30 · 10 ⁰			
42	С ₂ Н ₂ + О = СН ₂ + СО	7.50 · 10 ⁷	2	1.90 · 10 ³
43	С ₂ Н ₃ + Н = С ₂ Н ₂ + Н ₂	7.00 · 10 ¹⁴	0	0 · 10 ⁰
44	С ₂ Н ₃ + О = СН ₃ + СО	4.80 · 10 ¹³	0	0 · 10 ⁰
45	С ₂ Н ₃ + ОН = С ₂ Н ₂ + Н ₂ О	3.01 · 10 ¹³	0	0 · 10 ⁰
46	С ₂ Н ₃ + О ₂ = НСО + СН ₂ О	4.60 · 10 ¹⁶	-1.39	1.01 · 10 ³
47	С ₂ Н ₄ + Н(+М) = С ₂ Н ₅ (+М)	1.37 · 10 ⁹	1.463	1.36 · 10 ³
	LOW / 2.027 · 10 ³⁹ -6.64 · 10 ⁰ 5.769 · 10 ³ / TROE / -5.69 · 10 ⁻¹ 2.99 · 10 ² 9.15 · 10 ³			

25-компонентная модель. Продолжение

№ п/п	Реакция	A , см ³ , моль, с	b	E_a , кал/моль
48	$C_2H_4 + H = C_2H_3 + H_2$	$5.07 \cdot 10^7$	1.9	$1.30 \cdot 10^4$
49	$C_2H_4 + O = C_2H_3 + OH$	$1.51 \cdot 10^7$	1.9	$3.74 \cdot 10^3$
50	$C_2H_4 + O = CH_3 + HCO$	$8.92 \cdot 10^5$	1.83	$2.20 \cdot 10^2$
51	$C_2H_4 + O = CH_2 + CH_2O$	$3.84 \cdot 10^5$	1.83	$2.20 \cdot 10^2$
52	$C_2H_4 + OH = C_2H_3 + H_2O$	$3.60 \cdot 10^6$	2	$2.50 \cdot 10^3$
53	$C_2H_5 + H = C_2H_4 + H_2$	$2.00 \cdot 10^{13}$	0	$0 \cdot 10^0$
54	$C_2H_5 + O = CH_3 + CH_2O$	$1.60 \cdot 10^{13}$	0	$0 \cdot 10^0$
55	$C_2H_5 + O_2 = C_2H_4 + HO_2$	$2.00 \cdot 10^{10}$	0	$0 \cdot 10^0$
56	$C_2H_5 + HO_2 = CH_3 + CH_2O + OH$	$2.40 \cdot 10^{13}$	0	$0 \cdot 10^0$
57	$a-C_3H_5 + H(+M) = C_3H_6(+M)$	$2.00 \cdot 10^{14}$	0	$0 \cdot 10^0$
	H ₂ /2.0/H ₂ O/6.0/CH ₄ /2.0/CO/1.5/CO ₂ /2.0/ LOW / $1.33 \cdot 10^{60}$ $-1.20 \cdot 10^1$ $5.9678 \cdot 10^3$ / TROE / $2.0 \cdot 10^{-2}$ $1.10 \cdot 10^3$ $1.10 \cdot 10^3$			
58	$a-C_3H_5 + HO_2 = OH + C_2H_3 + CH_2O$	$6.60 \cdot 10^{12}$	0	$0 \cdot 10^0$
59	$C_3H_6 + H = C_2H_4 + CH_3$	$2.00 \cdot 10^{22}$	-2.39	$1.12 \cdot 10^4$
60	$C_3H_6 + H = a-C_3H_5 + H_2$	$8.50 \cdot 10^4$	2.5	$2.49 \cdot 10^3$
61	$C_3H_6 + O = C_2H_5 + HCO$	$3.50 \cdot 10^7$	1.65	$-9.72 \cdot 10^2$
62	$C_3H_6 + O = a-C_3H_5 + OH$	$1.80 \cdot 10^{11}$	0.7	$5.88 \cdot 10^3$
63	$C_3H_6 + OH = a-C_3H_5 + H_2O$	$9.10 \cdot 10^5$	2	$-2.98 \cdot 10^2$
64	$C_2H_4 + C_2H_5 = p-C_4H_9$	$1.50 \cdot 10^{11}$	0	$7.30 \cdot 10^3$
65	$p-C_4H_9 + C_3H_6 = SXC_7H_{15}$	$3.00 \cdot 10^{12}$	0	$7.30 \cdot 10^3$
66	$NC_7H_{16} + H = SXC_7H_{15} + H_2$	$1.25 \cdot 10^6$	2.4	$4.47 \cdot 10^3$
67	$NC_7H_{16} + O = SXC_7H_{15} + OH$	$5.52 \cdot 10^5$	2.71	$2.11 \cdot 10^3$
68	$NC_7H_{16} + OH = SXC_7H_{15} + H_2O$	$5.40 \cdot 10^4$	2.39	$3.93 \cdot 10^2$
69	$NC_7H_{16} + O_2 = SXC_7H_{15} + HO_2$	$8.00 \cdot 10^{13}$	0	$4.76 \cdot 10^4$

Поступила в редакцию 20.10.2020.

Принята к публикации 19.02.2021.