

ДЕТАЛЬНЫЙ КИНЕТИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ
МНОГОСТАДИЙНОГО ОКИСЛЕНИЯ И ГОРЕНИЯ
ИЗОБУТАНАВ. Я. Басевич¹, А. А. Беляев¹, В. С. Посвянский¹, С. М. Фролов^{1,2}¹ИХФ РАН

г. Москва, Россия

²НИЯУ МИФИ

г. Москва, Россия

В монографии [1] на основе обзора большого экспериментального материала сделано обобщение и вводится понятие многостадийного самовоспламенения углеводородов с разделенными стадиями «холодного», «голубого» и горячего пламени. Многостадийность обнаруживается в экспериментах при окислении многих углеводородов. В литературе предлагаются детальные кинетические механизмы (ДКМ) окисления и горения различных углеводородов, в том числе изомеризованных (см., например, [2]), однако ни в одной из известных работ не показано, что эти механизмы адекватно описывают многостадийность с тремя названными стадиями. Исключение составляет работа [3]. Авторы этой работы, рассматривая феноменологию самовоспламенения эталонных топлив, дают голубому пламени новое название — «предвоспламенение» (preignition) — и предлагают для него сложное кинетическое объяснение (через реакции с ароматическими структурами), которое не может быть применено к алканам.

Авторами настоящей статьи ранее предложено кинетическое объяснение возникновения голубого пламени, которое применимо к алканам нормального строения вплоть до цетана [4]. Целью настоящей работы является получение ДКМ изобутана, адекватно, насколько это возможно, описывающего не только высокотемпературные реакции, но и реакции многостадийного окисления и горения в области низких температур. Изобутан выбран потому, что он является первым изомеризованным алканом, и поэтому важно именно для него построить многостадийный механизм окисления и горения с учетом этой особенности.

Известна большая общность в феноменологии углеводородов [1]. Для построения многостадийного ДКМ изобутана применили методику аналогий в избрании важных для многостадийности реакций, оправдавшую себя при разработке ДКМ нормальных алканов [4]. Для получения ДКМ введено ограниченное число дополнительных частиц (по одной изомеризованной — для каждой компоненты нормального строения). Всего же в механизм окисления и горения изобутана включены 69 частиц и 409 реакций (каждая реак-

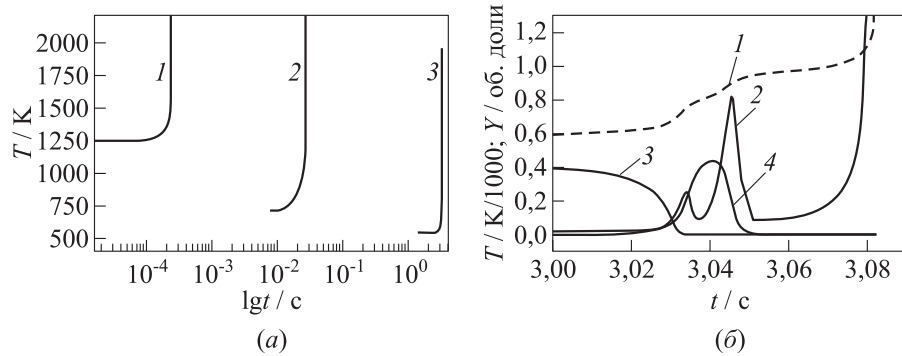


Рис. 1 Типичные расчетные зависимости температуры и концентраций при самовоспламенении изобутановоздушной стехиометрической смеси от времени: (а) начальные температуры $T_0 = 1250$ (1), 714 (2) и 550 К (3); (б) температура (1) и концентрации гидроксила $Y(\text{OH}) \cdot 10^7$ (2), алкилгидроперекиси $Y(i\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{H}) \cdot 100$ (3) и перекиси водорода $Y(\text{H}_2\text{O}_2) \cdot 100$ (4) при температуре $T_0 = 550$ К. Начальное давление $P_0 = 19$ ата

ция учитывается в прямом и обратном направлении). Проверка механизма осуществлялась сравнением расчетных параметров процессов самовоспламенения с опытными. Для расчетов применялась стандартная 0-мерная кинетическая программа.

Типичные расчетные зависимости температуры от времени при самовоспламенении изобутановоздушных стехиометрических смесей, характерные для высоких, средних и низких начальных температур, показаны на рис. 1, а. При высоких температурах выше 1000 К самовоспламенение протекает как одностадийное. При средней температуре самовоспламенение воспринимается как двухстадийное, хотя фактически при этой и более низких температурах самовоспламенение является *многостадийным* (рис. 1, б).

Первый ступенчатый подъем температуры (кривая 1 на рис. 1, б) при начальной температуре $T_0 = 550$ К возникает при $t \sim 3,03$ с и обязан возникновению холодного пламени. По истечении $\sim 0,01$ с возникает голубое, а затем — при $\sim 3,08$ с — горячее пламя. Так проявляется многостадийность самовоспламенения — последовательное появление холодного, голубого и горячего пламен. Ускорение реакции в холодном пламени является следствием разветвления при распаде алкилгидроперекиси $i\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{H}$ с образованием гидроксила и оксирадикала. Возникновение голубого пламени обязано разветвлению вследствие распада перекиси водорода H_2O_2 . Это отчетливо фиксируется поведением расчетных кривых перекисей и двумя пиками концентрации гидроксила на рис. 1, б. В экспериментах из-за возможной неоднородности по температуре такое четкое разделение стадий не всегда может проявиться, но в действительности локально реализуется.

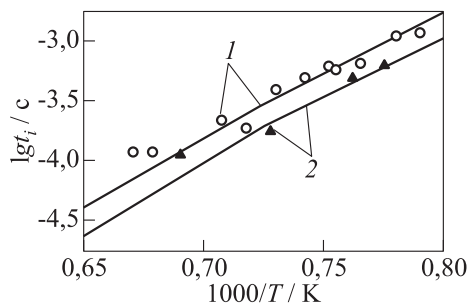


Рис. 2 Задержки самовоспламенения iC_4H_{10} (1) и nC_4H_{10} (2) при различных температурах. Состав смеси стехиометрический: 3,11% топлива – воздух; начальное давление $P_0 = 1$ (1) и 2 ата (2). Значки — опытные данные согласно [3]; линии — расчет

Сравнение механизма с данными эксперимента может быть сделано для процесса самовоспламенения iC_4H_{10} и nC_4H_{10} , описанного в литературе. При средних и низких температурах проявляется многостадийность, и она приводит к явлению отрицательного (или нулевого) температурного коэффициента скорости реакции, когда при более высокой начальной температуре суммарные задержки оказываются большими, чем при низкой, или такими же. Здесь следует подчеркнуть, что многостадийность часто связывают с существованием отрицательного температурного коэффициента (ОТК) для скорости реакции. Это правильно, но не всегда. Часто в опытах вместо ОТК появляется почти нулевое или слабо положительное значение температурного коэффициента. В предлагаемом механизме при низких температурах обнаруживается именно слабо положительное значение температурного коэффициента, а стадийность визуально видна на температурном профиле при температуре 714 К (рис. 1, а) и температурном и концентрационных профилях при температуре 550 К (рис. 1, б). Нам представляется это доказательством стадийности в предлагаемом ДКМ.

На рис. 2 представлены задержки самовоспламенения при различных температурах для стехиометрических смесей iC_4H_{10} и nC_4H_{10} при начальном давлении $P_0 = 1$ и 2 ата соответственно. Значки — опытные данные согласно [3], линии — расчет.

В [5] представлены опытные данные по задержкам самовоспламенения iC_4H_{10} , приведенные к атмосферному давлению. Они практически совпадают с данными [3]. Однако там же даются измеренные в опытах концентрации гидроксила (рис. 3, а). Расчетные данные представленного здесь механизма для этих же условий приведены на рис. 3, б. Полученное соответствие между опытами и расчетами представляется удовлетворительным.

Дополнительно провели расчеты по определению ламинарной скорости распространения пламени u_n в смесях nC_4H_{10} и iC_4H_{10} с воздухом в зави-

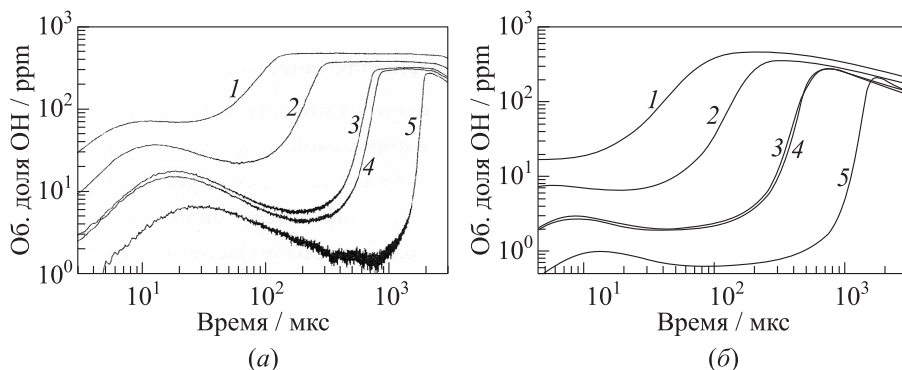


Рис. 3 Зависимость концентрации гидроксила OH от времени при самовоспламенении iC_4H_{10} при различных начальных температурах и давлениях: 1 — 1720 К, 1,41 атм; 2 — 1593 К, 1,46 атм; 3 — 1491 К, 1,50 атм; 4 — 1488 К, 1,57 атм; 5 — 1411 К, 1,55 атм. Состав смеси: 0,1% iC_4H_{10} –0,65% O_2 , остальное Ar; (а) опытные данные согласно [5]; (б) расчет

симости от состава f . Сопоставление расчетных значений u_n и опытных данных дает удовлетворительные результаты.

Важным аспектом исследования изобутана является его антидетонационная стойкость при самовоспламенении в поршневых двигателях внутреннего сгорания с искровым зажиганием. Такое исследование также было сделано, но здесь не приведено для краткости изложения.

Таким образом, разработан ДКМ окисления и горения изобутана, который удовлетворительно описывает высокотемпературное и низкотемпературное (многостадийное) самовоспламенение и распространение ламинарного пламени в смесях изобутана с воздухом разного состава.

Литература

1. Соколик А. С. Самовоспламенение, пламя и детонация в газах. — М.: Изд-во АН СССР, 1960. 422 с.
2. Healy, D., N. S. Donato, C. J. Aul, *et al.* 2010. Isobutane ignition delay time measurements at high pressure and detailed chemical kinetic simulations. *Combust. Flame* 157(8):1540–1551.
3. Machrafi, H., and S. Cavadias. 2008. Three-stage autoignition of gasoline in an HCCI engine: An experimental and chemical kinetic modeling investigation. *Combust. Flame* 155(4):557–570.
4. Басевич В. Я., Беляев А. А., Посвянский В. С., Фролов С. М. Механизмы окисления и горения нормальных парафиновых углеводородов: переход от C_1 – C_{10} к C_{11} – C_{16} // Хим. физика, 2013. Т. 32. №4. С. 87.
5. Oehlschlaeger, M. A., D. F. Davidson, J. T. Herbon, and R. K. Hanson. 2004. Shock tube measurements of branched alkane ignition times and OH concentration time histories. *Int. J. Chem. Kinet.* 36(2):67–78.