

ДЕТАЛЬНЫЙ КИНЕТИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ МНОГОСТАДИЙНОГО
ОКИСЛЕНИЯ И ГОРЕНИЯ ИЗОПЕНТАНА И ИЗОГЕКСАНА

© 2015 г. В. Я. Басевич, А. А. Беляев*, С. Н. Медведев, В. С. Посвянский, С. М. Фролов

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

*E-mail: belyaev@center.chph.ras.ru

Поступила в редакцию 11.03.2015

Разработан детальный кинетический механизм окисления и горения изопентана (2-метилбутана) и изогексана (2-метилпентана), описывающий как высокотемпературные реакции, так и многостадийный процесс в области низких температур. Эти углеводороды выбраны потому, что они вместе с изобутаном являются первыми в гомологическом ряду изомеризованных алканов, а для более высокого члена этого ряда – изооктана (2,2,4-триметилпентана) – в экспериментах наблюдалось многостадийное самовоспламенение, при котором указанные изомеры могут быть важными промежуточными продуктами. Процесс многостадийного самовоспламенения названных углеводородов при определенных условиях протекает в три последовательные стадии (в виде холодного и голубого пламени и горячего взрыва), характерные для нормальных алканов. По разработанному механизму выполнены расчеты самовоспламенения и распространения пламени, проведено сравнение результатов расчетов с экспериментальными данными и получено их удовлетворительное качественное и количественное согласие.

Ключевые слова: изопентан, изогексан, моторное топливо, кинетические механизмы, самовоспламенение, многостадийность, распространение пламени.

DOI: 10.7868/S0207401X15120031

ВВЕДЕНИЕ

В монографии [1] на основе обзора большого экспериментального материала сделано обобщение и введено понятие многостадийного самовоспламенения углеводородов с разделенными стадиями “холодного” и “голубого” пламени и горячего взрыва. Такая многостадийность обнаруживается в экспериментах при окислении многих углеводородов [1, 2]. В литературе предлагаются детальные кинетические механизмы (ДКМ) окисления и горения различных углеводородов, как нормальных, так и изомеризованных, в том числе рассматриваемых здесь (см., например, работы [3–5]). Однако ни в одной из известных работ не показано, что эти механизмы адекватно описывают многостадийное самовоспламенение с тремя названными стадиями. Исключение составляет лишь работа [6], авторы которой, рассматривая феноменологию самовоспламенения эталонных топлив (н-гептана и изооктана), 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 индивидуальным углеводородам нормального строения и к их изомерам.

Нами ранее предложено кинетическое объяснение возникновения голубого пламени, которое применимо к алканам нормального строения вплоть до цетана [7], а также для изобутана [8]. Цель данной работы – разработка ДКМ для изопентана $i\text{-C}_5\text{H}_{12}$ (2-метилбутана) и изогексана $i\text{-C}_6\text{H}_{14}$ (2-метилпентана (MP)), который бы адекватно, насколько это возможно, описывал не только высокотемпературные реакции, но и реакции многостадийного окисления и горения в области низких температур, как это ранее было сделано для изобутана. Предположительно, эти углеводороды являются промежуточными продуктами при окислении изооктана – одного из эталонных индивидуальных углеводородов, моделирующих поведение реальных моторных топлив в поршневых двигателях внутреннего сгорания и в камерах сгорания прямоточных реактивных двигателей с управляемым детонационным горением [9]. Еще один важный аспект исследования изомеризованных углеводородов – их причастность к проблеме антидетонационной стойкости моторных топлив в поршневых двигателях внутреннего сгорания: в бензинах может содержаться до трети изопарафинов.

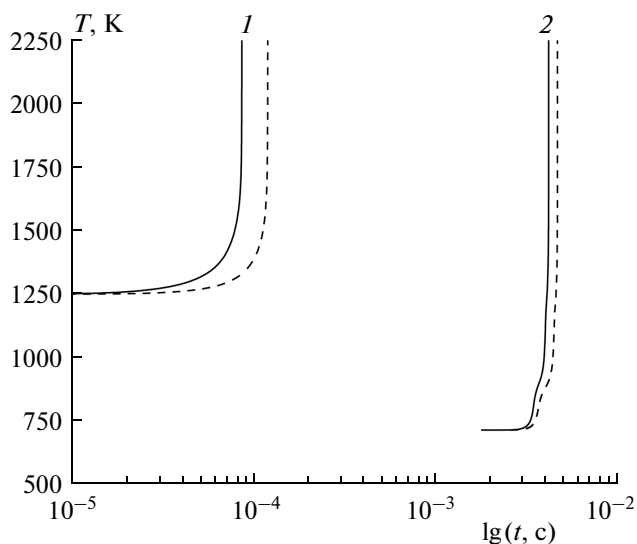


Рис. 1. Расчетные зависимости температуры от времени при самовоспламенении стехиометрических воздушных смесей $i\text{-C}_5\text{H}_{12}$ (штриховые кривые) и $i\text{-C}_6\text{H}_{14}$ (сплошные). Начальные температуры $T_0 = 1250$ (1) и 714 К (2), начальное давление $P = 36$ ата.

ПОСТРОЕНИЕ МЕХАНИЗМА

Известна большая общность в феноменологии окисления и горения углеводородов [1]. Для построения многостадийного ДКМ окисления и горения $i\text{-C}_5\text{H}_{12}$ и $i\text{-C}_6\text{H}_{14}$ применили методику аналогий при выборе важных для многостадийности реакций, оправдавшую себя при рассмотрении нормальных алканов и изобутана. За основу взяли ДКМ окисления нормального октана, включающий элементарные реакции для нормального пентана и гексана, а также ДКМ окисления изобутана и использовали принцип неэкстенсивного построения механизма. Этот принцип основан на предположении, что низкотемпературное разветвление связано с группой реакций с одним присоединением кислорода (к линейной части молекулы) и ограниченным числом дополнительных компонентов — по одному главному изомеризованному компоненту, соответствующему каждому компоненту нормального строения и представляющему всю группу частиц разного строения, но с данной брутто-формулой.

Для получения нового механизма к компонентам названных ДКМ добавлены 18 изомеризованных компонентов ($i\text{-C}_5\text{H}_{12}$, $i\text{-C}_5\text{H}_{11}$, $i\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2$, $i\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{H}$, $i\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{O}$, $i\text{-C}_4\text{H}_9\text{CHO}$, $i\text{-C}_4\text{H}_9\text{CO}$, $i\text{-C}_5\text{H}_{10}$, $i\text{-C}_5\text{H}_9$, $i\text{-C}_6\text{H}_{14}$, $i\text{-C}_6\text{H}_{13}$, $i\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{O}_2$, $i\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{O}_2\text{H}$, $i\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{O}$, $i\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{CHO}$, $i\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{CO}$, $i\text{-C}_6\text{H}_{12}$ и $i\text{-C}_6\text{H}_{11}$) и 1078 реакций, аналогичных изобутановым. Термодинамические параметры компонентов — энтальпию ΔH_f° , энтропию S_{298}^0 и коэффициенты c_0 , c_1 , c_2 , c_3 и c_4 в формуле для

теплоемкости при постоянном давлении: $c_p = c_0 + c_1T/10^3 + c_2T^2/10^6 + c_3T^3/10^9 + c_4T^4/10^{12}$, вычисляли на основе известных рекомендаций и правил аддитивности для двух интервалов температуры — низкотемпературного и высокотемпературного. В конечном итоге в механизм включено 126 компонентов и 1487 пар реакций (каждая реакция протекает в прямом и обратном направлениях).

Выбор аррениусовских параметров констант скоростей реакций достаточно затруднителен вследствие недостаточности экспериментальных данных. Поэтому кинетические параметры рассчитывали по методике работы [8] на основании массива констант реакций с участием компонентов нормального строения, используя двухпараметрическую форму константы скорости с предэкспоненциальным множителем A и энергией активации E :

$$A_{i(i)} = A_{i(n)} \exp[(\Delta S_{i(i)} - \Delta S_{i(n)})/R],$$

$$E_{i(i)} = E_{i(n)} - 0.25[\Delta H_{i(i)} - \Delta H_{i(n)}] \text{ для экзотермических реакций,}$$

$$E_{i(i)} = E_{i(n)} + 0.75[\Delta H_{i(i)} - \Delta H_{i(n)}] \text{ для эндотермических реакций,}$$

где $A_{i(i)}$ и $A_{i(n)}$ — предэкспоненциальные множители скорости i -той реакции с участием компонентов изомеризованного (i) и нормального (n) строения, соответственно; $E_{i(i)}$ и $E_{i(n)}$ — энергии активации i -той реакции с участием компонентов изомеризованного (i) и нормального (n) строения, соответственно; T — температура; R — газовая постоянная; $\Delta S_{i(i)}$ и $\Delta S_{i(n)}$ — соответствующие изменения энтропии реакций; $\Delta H_{i(i)}$ и $\Delta H_{i(n)}$ — соответствующие изменения энтальпии реакций. Как и в [7, 8], для ограниченного числа реакций (менее десяти) проводили корректировку полученных таким образом аррениусовских параметров. Файл с данными кинетического механизма будет размещен на сайте www.combex.ru.

ПРОВЕРКА МЕХАНИЗМА

Самовоспламенение газовых смесей

Разработанный ДКМ проверяли, сравнивая расчетные параметры процессов самовоспламенения $i\text{-C}_5\text{H}_{12}$ и $i\text{-C}_6\text{H}_{14}$ с опытными данными. Для расчетов самовоспламенения при постоянном давлении использовали стандартную кинетическую программу, разработанную М.Г. Нейгауз в ИХФ РАН. Расчеты проводили в следующих интервалах начальных температур и давлений: $T_0 = 550\text{--}1850$ К и $P = 1\text{--}36$ ата. Состав смесей изменялся от сильно обедненного до сильно обогащенного горючим с разбавлением аргоном и азотом.

На рис. 1 в качестве примера представлены типичные расчетные зависимости температуры от времени при самовоспламенении стехиометрических смесей $i\text{-C}_5\text{H}_{12}$ и $i\text{-C}_6\text{H}_{14}$ с воздухом, характер-

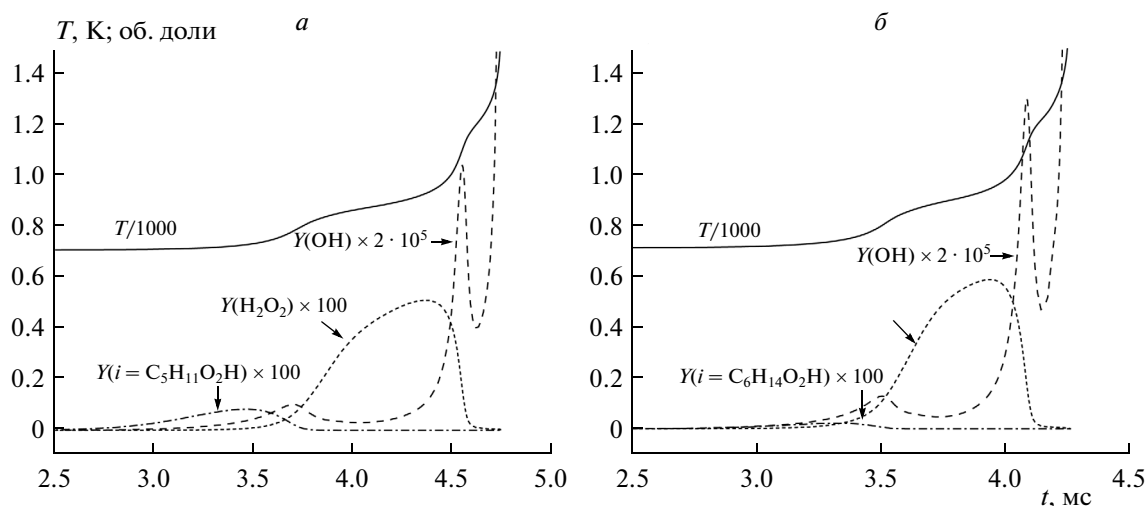


Рис. 2. Расчетные зависимости температуры и концентраций гидроксила, алкилгидроперекиси и перекиси водорода от времени при самовосплавлении стехиометрических воздушных смесей $i\text{-C}_5\text{H}_{12}$ (а) и $i\text{-C}_6\text{H}_{14}$ (б). Начальное давление $P = 36$ ата, начальная температура $T_0 = 714$ К.

ные для высоких и низких начальных температур. При высоких температурах выше 1000 К самовоспламенение протекает как одностадийное. При относительно низкой температуре (здесь 714 К) самовоспламенение выглядит как двухстадийное, хотя фактически при этой и более низких температурах самовоспламенение, на самом деле, многостадийное (рис. 2). Первый ступенчатый подъем температуры при самовосплавлении $i\text{-C}_5\text{H}_{12}$ (рис. 2а) и при $T_0 = 714$ К происходит в момент времени $t \sim 3.6$ мс и связан с возникновением холодного пламени. По истечении ~ 4.5 мс возникает голубое пламя, а затем, при ~ 4.8 мс, происходит горячий взрыв. Так проявляется многостадийность самовосплавления – в виде последовательного возникновения холодного и голубого пламени и горячего взрыва. Ускорение реакции в холодном пламени является следствием разветвления при распаде алкилгидроперекиси $i\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{H}$ с образованием гидроксила и оксирадикала. Возникновение голубого пламени вызвано разветвлением вследствие распада перекиси водорода H_2O_2 . На это отчетливо указывают и поведение расчетных кривых для концентраций перекисей, и два пика на кривой для концентрации гидроксила. Несмотря на то, что в экспериментах такое четкое разделение стадий не всегда проявляется ввиду температурных неоднородностей, в действительности оно локально реализуется. Процесс самовосплавления $i\text{-C}_6\text{H}_{14}$ протекает аналогично (рис. 2б).

На рис. 3 представлено сравнение расчетных (кривые) и измеренных (точки [5]) задержек самовосплавления стехиометрических воздушных смесей $i\text{-C}_5\text{H}_{12}$ при различных температурах, причем сравнение проведено по задержкам холодного пламени и по задержкам горячего взрыва. Отметим,

что в работе [5] не указано давление в процессе самовосплавления. Поэтому в расчете давление принималось постоянным и равным $P_0 = 11$ ата, что соответствовало давлению конца сжатия. Тепловые потери в расчете не учитывались.

На рис. 4 проведено сравнение расчетных (кривые) и измеренных (точки [4]) задержек самовосплавления стехиометрических смесей $i\text{-C}_5\text{H}_{12}\text{-O}_2\text{-Ar}$ при концентрации кислорода 21%, давлении $P_0 = 1$ ата и различных температу-

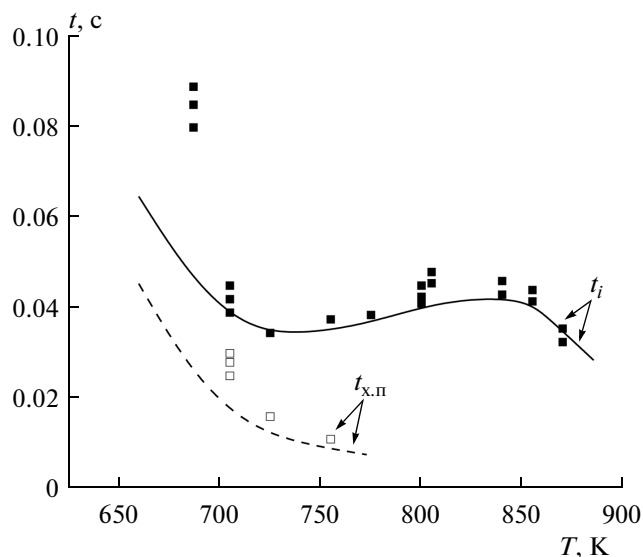


Рис. 3. Сравнение расчетных (кривые) и измеренных (точки [5]) зависимостей задержек самовосплавления стехиометрических воздушных смесей $i\text{-C}_5\text{H}_{12}$ от температуры: $t_{х.п}$ – задержка холодного пламени, t_i – задержка горячего взрыва. Давление $P = 11$ ата.

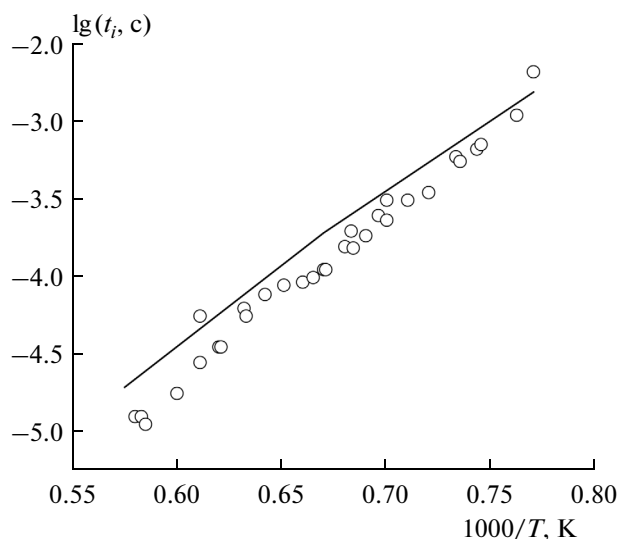


Рис. 4. Сравнение расчетных (кривая) и измеренных (точки [4]) зависимостей задержек самовоспламенения стехиометрических смесей $i\text{-C}_5\text{H}_{12}\text{-O}_2\text{-Ar}$ от температуры. Концентрация кислорода – 21%, давление $P = 1$ ата.

рах. На рис. 5а представлены опытные данные [4] по концентрации гидроксила для смеси, содержащей 0.1% $i\text{-C}_5\text{H}_{12}$ и 0.8% O_2 в Ar при $T_0 = 1606$ К и давлении $P = 1.68$ ата, а на рис. 5б – расчетная кривая для концентрации гидроксила.

В более ранней работе [3] представлены опытные данные по параметру β , предложенному авторами для описания задержек самовоспламенения t_i изогексана $i\text{-C}_6\text{H}_{14}$:

$$\lg \beta = \lg \{t_i / ([2\text{MP}]^{0.69} [\text{O}_2]^{-1.27} [\text{Ar}]^{0.38})\},$$

где $[2\text{MP}]$, $[\text{O}_2]$ и $[\text{Ar}]$ – концентрации изогексана, кислорода и аргона соответственно. Эксперименты проведены с различными смесями при разных давлениях и температурах. На рис. 6 представлено сравнение измеренного [3] (рис. 6а) и полученного в расчете параметра β (рис. 6б) для тех же условий, что и в опытах. Сплошная кривая на обоих рисунках, соответствует опытным среднеквадратичным значениям $\lg \beta$. Полученное на рис. 3–6 согласие между опытами и расчетами представляется удовлетворительным.

Распространение ламинарного пламени

Дополнительно провели расчеты по определению скорости распространения ламинарного пламени, u_n , в смесях $i\text{-C}_5\text{H}_{12}$ и $i\text{-C}_6\text{H}_{14}$ с воздухом в зависимости от коэффициента избытка горючего f . Методика расчета подробно описана в работе [10].

На рис. 7 приведено сравнение расчетных (кривая) и опытных (точки) значений u_n для воздушных смесей $i\text{-C}_5\text{H}_{12}$ при разных давлениях и температурах. Измеренное в [13] значение u_n для воздушной смеси $i\text{-C}_6\text{H}_{14}$ при $f = 1.15$ и нормальных начальных условиях равно 36.8 см/с, тогда как расчет для этих условий дает значение, равное 32.5 см/с.

На рис. 8 показано сравнение расчетной (кривая) и опытной (точки [14]) зависимостей u_n для воздушных смесей $i\text{-C}_6\text{H}_{14}$ от коэффициента избытка горючего f при начальной температуре 680 К и начальном давлении 18.5 ата.

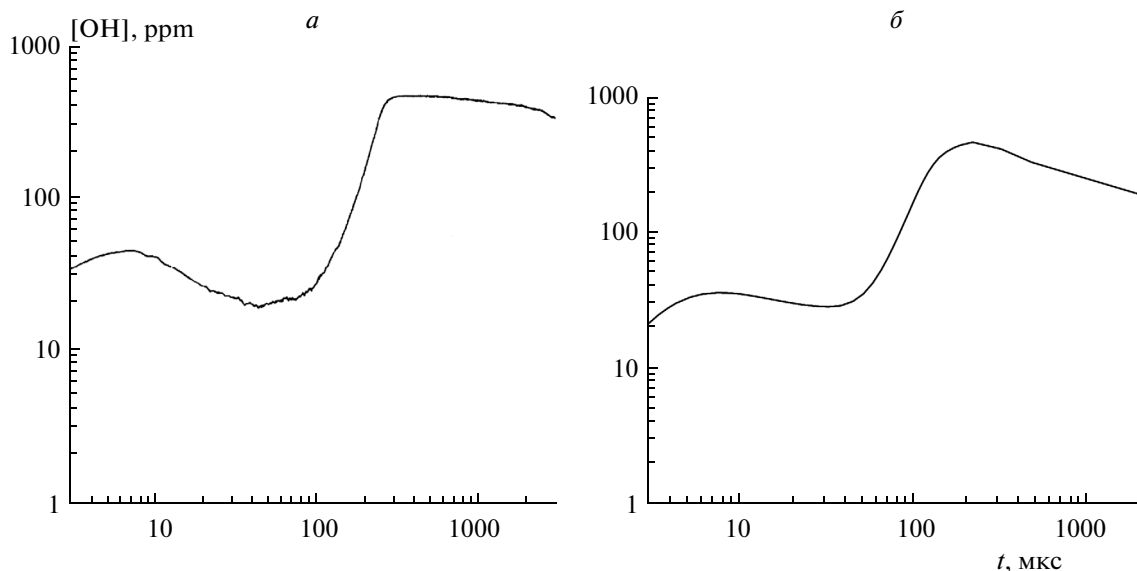


Рис. 5. Зависимости концентрации гидроксила от времени при самовоспламенении смеси 0.1% $i\text{-C}_5\text{H}_{12}\text{-0.8\% O}_2\text{-Ar}$ при $T_0 = 1606$ К, $P = 1.68$ ата: а – опыт [4] (сплошная линия), б – расчет.

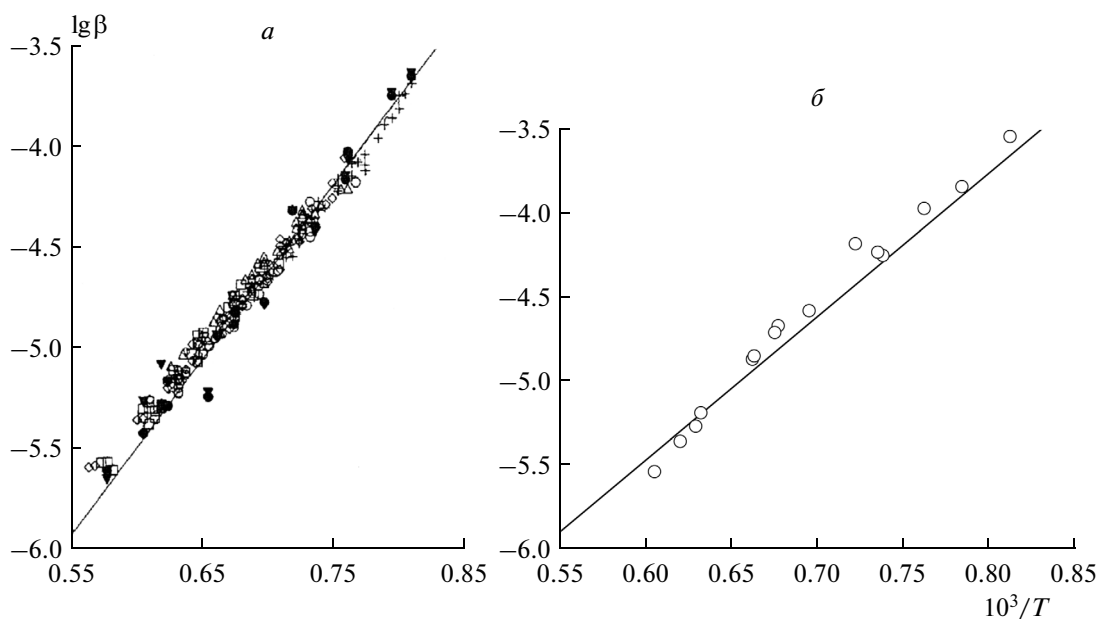


Рис. 6. Сравнение измеренных в [3] (а) и расчетных (б) зависимостей параметра β для задержек самовоспламенения смесей $i\text{-C}_6\text{H}_{14}\text{-O}_2\text{-Ar}$. Содержание $i\text{-C}_6\text{H}_{14}$ – 0.5–2.0%, O_2 – 4.75–19.3%, температура $T_0 = 1231\text{--}1651$ К, давление $P = 2.82\text{--}4.069$ ата.

Учитывая возможные ошибки измерений и приближенные значения констант реакций в разработанном ДКМ, полученное согласие между опытами и расчетами можно в целом считать удовлетворительным. Следует отметить, что, изменяя константы некоторых реакций (в пределах их

неопределенности), можно добиться очень хорошего согласия с теми или иными экспериментальными данными, однако в данной работе расчеты проведены с использованием фиксированных значений кинетических параметров всех элементарных реакций, входящих в ДКМ.

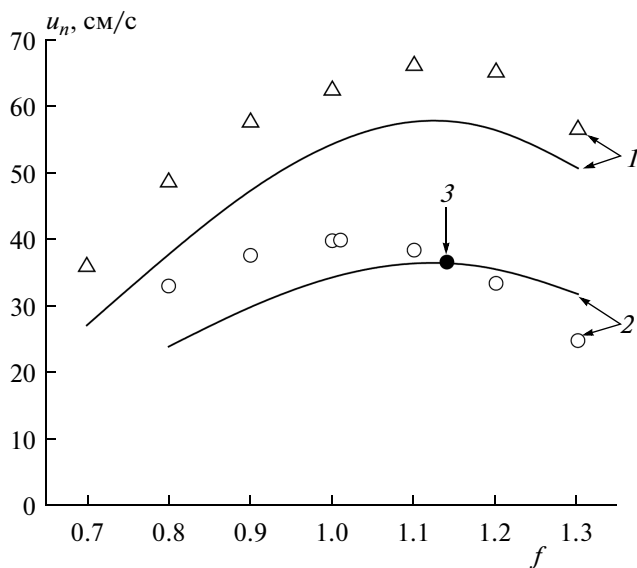


Рис. 7. Сравнение расчетных (кривые) и измеренных (точки) зависимостей скорости распространения ламинарного пламени u_n от коэффициента избытка горючего f для воздушных смесей $i\text{-C}_5\text{H}_{12}$ при давлении $P = 3.04$ ата и начальной температуре $T_0 = 450$ К (кривая 1 и @ [11]) и при атмосферном давлении и начальной температуре $T_0 = 298$ К (кривая 2, @ [12] и @ [13]).

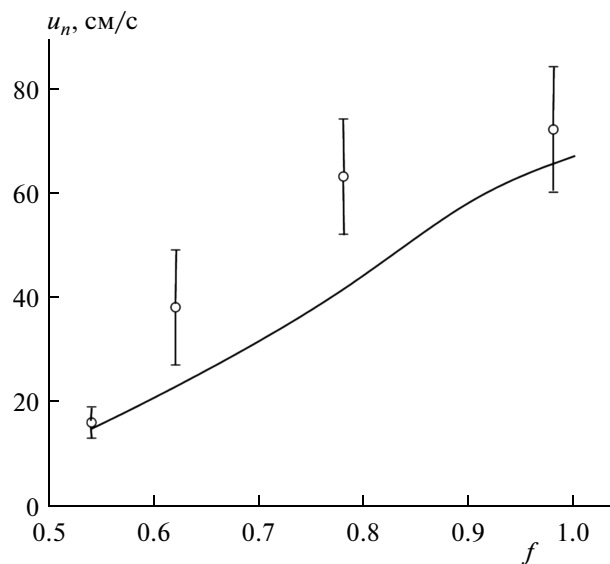


Рис. 8. Сравнение расчетной (кривая) и измеренной (точки [14]) зависимостей скорости распространения ламинарного пламени u_n от коэффициента избытка горючего f для воздушной смеси $i\text{-C}_6\text{H}_{14}$ при давлении $P = 18.5$ ата и начальной температуре $T_0 = 680$ К.

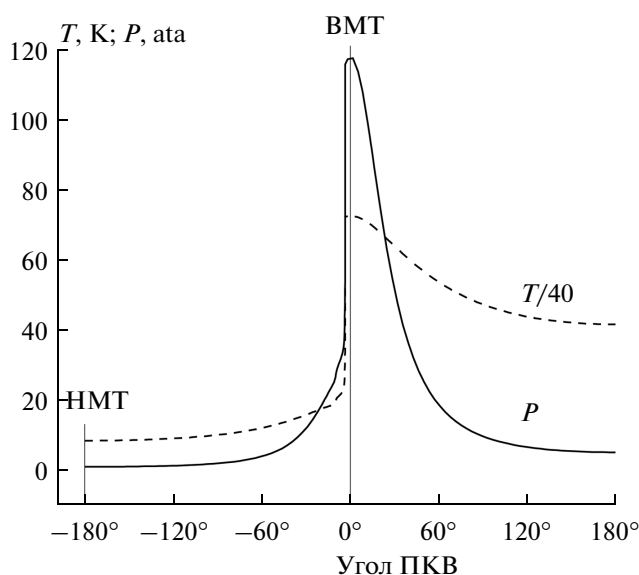


Рис. 9. Расчетная индикаторная диаграмма и расчетная зависимость температуры от угла ПКВ для стехиометрической воздушной смеси $i\text{-C}_5\text{H}_{12}$ в ДВС. Начальное давление $P_0 = 1$ ата, начальная температура $T_0 = 340$ К, степень сжатия $\varepsilon = 13$, число оборотов $n = 600$ мин $^{-1}$.

Самовоспламенение от сжатия в условиях двигателя внутреннего сгорания

Одно из важных физико-химических свойств углеводородов — их антидетонационная стойкость, проявляющаяся при самовоспламенении от сжатия в условиях двигателя внутреннего сгора-

ния. Вычислительные программы (см., например, [15, 16]), позволяют приближенно рассчитать основную характеристику антидетонационной стойкости углеводородов — их склонность к самовоспламенению. Для этого строится так называемая “индикаторная” диаграмма, представляющая собой зависимость давления в цилиндре двигателя от угла поворота коленчатого вала (ПКВ) при перемещении поршня. Пример такой расчетной диаграммы с самовоспламенением представлен на рис. 9, на котором дополнительно приведена зависимость температуры от угла ПКВ. Расчет, представленный на этом рисунке, проведен без учета теплообмена газов со стенками цилиндра ДВС.

Сжатие заряда гомогенной топливно-воздушной смеси начинается при положении поршня в нижней мертвой точке (НМТ) и максимальном объеме цилиндра (-180° угла ПКВ) и заканчивается в верхней мертвой точке (ВМТ) при 0° угла ПКВ. В примере на рис. 9 при числе оборотов двигателя $n = 600$ мин $^{-1}$ время сжатия заряда составляет $t = 50$ мс (1° угла ПКВ соответствует времени ~ 0.278 мс), а степень сжатия $\varepsilon = 13$ (отношение первоначального максимального объема смеси к минимальному при верхнем положении поршня). Видно, что самовоспламенение начинается еще до ВМТ (с проявлением стадийности), а далее происходит сгорание заряда с расширением (максимум давления и температуры при $\sim -4^\circ$ угла ПКВ).

На рис. 10 представлены зависимости температуры от угла ПКВ для воздушных смесей $i\text{-C}_5\text{H}_{12}$, $i\text{-C}_6\text{H}_{14}$, а также для $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$ и $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$.

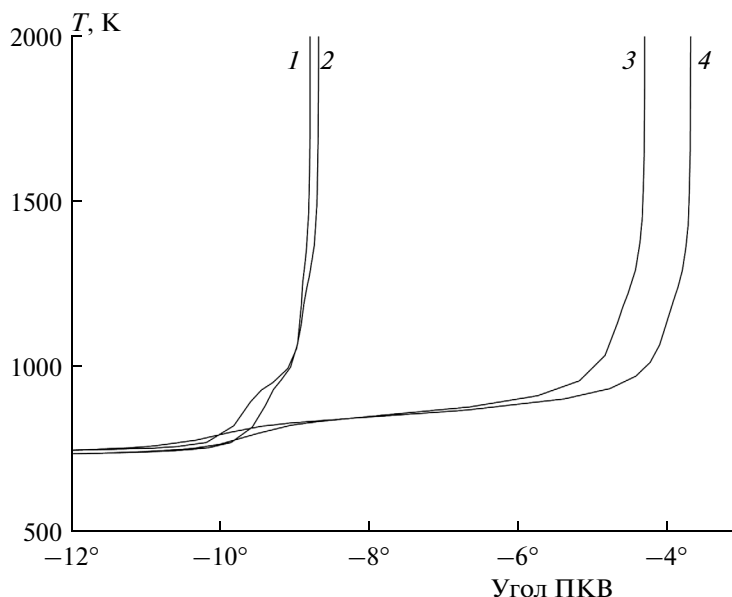


Рис. 10. Расчетная зависимость температуры T от угла ПКВ для стехиометрических воздушных смесей $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ (1), $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$ (2), $i\text{-C}_6\text{H}_{14}$ (3) и $i\text{-C}_5\text{H}_{12}$ (4). Степень сжатия $\varepsilon = 13$, $P_0 = 1$ ата, $T_0 = 340$ К, $n = 600$ мин $^{-1}$.

Видно, что антидетонационные свойства у изомеризованных углеводородов выше, чем у нормальных. На практике антидетонационная стойкость топлива оценивается по специальной методике величиной так называемого октанового числа (ОЧ): чем больше ОЧ, тем продолжительнее задержка самовоспламенения. По справочным данным ОЧ для n - C_6H_{14} и n - C_5H_{12} равны 25 и 61, а для i - C_6H_{14} и i - C_5H_{12} оно равно 73 и 81 соответственно. Таким образом, из диаграмм видно качественное соответствие между расчетными и опытными данными.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные сравнения расчетных и опытных данных по задержкам самовоспламенения и по скорости распространения ламинарного пламени позволяют сделать вывод, что разработанный ДКМ окисления и горения изопентана и изогексана в общем правильно отражает все основные закономерности процесса и, следовательно, применение принципа неэкстенсивного построения кинетического механизма в целом оправдано. Важнейшая особенность разработанного ДКМ — описание многостадийности в виде холодного и голубого пламени и горячего взрыва при низкотемпературном самовоспламенении, которая регистрируется в опытах.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Минобрнауки России по государственному контракту № 14.609.21.0001 (идентификатор контракта RFMEFI57914X0038) “Разработка технологии создания гидрореактивной тяги в водомётных двигателях высокоскоростных водных транспортных средств и создание стендового демонстрационного образца гидрореактивного импульсно-детонационного двигателя” в рамках федеральной целевой программы “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы”, а также при частичной

поддержке Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 15-08-00782) и Российским научным фондом (проект № 14-13-00082).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Соколик А.С.* Самовоспламенение, пламя и детонация в газах. М.: Изд-во АН СССР, 1960.
2. *Downs D., Street J.S., Wheeler R.W.* // *Fuel*. 1953. V. 32. P. 270.
3. *Burcat A., Olchanski E., Sokolinski C.* // *Combust. Sci & Technol*. 1999. V. 147. P. 1.
4. *Oehlschlaeger M.A., Davidson D.F., Herbon J.T., Hanson R.K.* // *Intern. J. Chem. Kinet*. 2004. V. 36. № 2. P. 67.
5. *Ribaucour M., Minetti R., Sochet L.R. et al.* // *Proc. Combust. Inst*. 2000. V. 28. P. 1671.
6. *Machraft H., Cavadias S.* // *Combust. and Flame*. 2008. V. 155. P. 557.
7. *Басевич В.Я., Беляев А.А., Посвянский В.С., Фролов С.М.* // *Хим. физика*. 2013. Т. 32. № 8. С. 87.
8. *Басевич В.Я., Беляев А.А., С.Н.Медведев, Посвянский В.С., Фролов С.М.* // Там же. 2015. Т. 34. № 4. С. 47.
9. *Фролов С.М., Барыкин А.Е., Борисов А.А.* // Там же. 2004. Т. 23. № 3. С. 17.
10. *Беляев А.А., Посвянский В.С.* // *Алгоритмы и программы. Информ. бюлл. гос. фонда алгоритмов и программ СССР*. 1985. № 3. С. 35.
11. *Farrell J.T., Johnston R.J., Androulakis I.P.* // *SAE Paper 2004-01-2936*. Society of Automotive Engineers. 2004. P. 1–22.
12. *Gibbs G.I., Calcote H.F.* // *J. Chem. and Engin. Data*. 1959. V. 4. № 3. P. 226.
13. *Gerstein M., Levine O., Wong E.L.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1951. V. 73. № 1. P. 418.
14. *Halsted M.P., Pye D.B., Quinn C.P.* // *Combust. and Flame*. 1974. V. 22. P. 89.
15. *Басевич В.Я., Беляев А.А., Гоц А.Н., Посвянский В.С., Семенов И.В., Фролов С.М., Фролов Ф.С.* // *Горение и взрыв*. 2012. Т. 5. № 5. С. 167.
16. CHEMKIN-PRO Release 15083 (17.04.2009).