

ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ

УДК 541.126

ДЕТАЛЬНЫЙ КИНЕТИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ МНОГОСТАДИЙНОГО ОКИСЛЕНИЯ И ГОРЕНИЯ ИЗООКТАНА

© 2016 г. В. Я. Басевич^{1,2}, А. А. Беляев^{1,2}, С. Н. Медведев^{1,2}, В. С. Посвянский¹,
Ф. С. Фролов^{1,2}, С. М. Фролов^{1,2,3*}

¹Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва

²Центр импульсно-детонационного горения

³Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва

*E-mail: smfrol@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 23.10.2015

Цель работы – построение детального кинетического механизма окисления и горения изооктана (2,2,4-триметилпентана), описывающего как высокотемпературные реакции, так и многостадийный процесс в области низких температур с разделенными стадиями “холодного”, “голубого” и горячего пламен. По предложенному в работе механизму выполнены расчеты изобарического самовоспламенения, самовоспламенения от сжатия и распространения пламени, а также проведено сравнение результатов расчетов с экспериментальными данными. Получено удовлетворительное качественное и количественное согласие результатов расчетов с экспериментом.

Ключевые слова: алканы, изооктан, кинетические механизмы, самовоспламенение, многостадийность, распространение пламени, горение капли.

DOI: 10.7868/S0207401X16100034

ВВЕДЕНИЕ

В монографии [1] на основе обобщения большого экспериментального материала введено понятие многостадийного самовоспламенения углеводородов с разделенными стадиями “холодного”, “голубого” и горячего пламен. Многостадийность обнаруживается в экспериментах при окислении многих углеводородов, включая изооктан (и-С₈H₁₈) [1]. У изооктана наблюдали и отдельную область голубого пламени, расположенную за пределами границ самовоспламенения [2]. В литературе уже предлагались детальные кинетические механизмы (ДКМ) окисления и горения изооктана (см., например, [3, 4] и более поздние работы). Однако ни в одной из этих работ не доказано, что эти ДКМ адекватно описывают многостадийное самовоспламенение изооктана с тремя названными стадиями. Исключением служит, пожалуй, лишь работа [5]. 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 индивидуальным углеводородам нормального строения и их изомерам.

Нами ранее предложено кинетическое объяснение возникновения голубого пламени применительно к алканам нормального строения вплоть до цетана [6], а также к изобутану [7], изопентану (2-метилбутану) и изогексану (2-метилпентану) [8]. Цель данной работы – построение детального кинетического механизма окисления и горения изооктана (2,2,4-триметилпентана), который адекватно, насколько это возможно, описывал бы не только высокотемпературные реакции, но и реакции многостадийного окисления и горения в области низких температур.

ПОСТРОЕНИЕ МЕХАНИЗМА

Известна большая общность в феноменологии окисления и горения углеводородов [1]. Для построения многостадийного ДКМ окисления и горения и-С₈H₁₈ применили принцип неэкстенсивности и методику аналогий [6–8]. Принцип неэкстенсивности предполагает, что низкотемпературное разветвление связано с группой реакций с одним присоединением атома 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

Новые реагенты механизма окисления и горения

№	Название компонента	Формула
1.	Углеводород 2,2-диметилпентан	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_3\text{H}_7$
2.	Углеводородный радикал	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_3\text{H}_6$
3.	Перекисный радикал	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$
4.	Гидроперекись	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2\text{H}$
5.	Оксирадикал	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$
6.	Альдегид	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_4\text{CHO}$
7.	Альдегидный радикал	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_4\text{CO}$
8.	Непредельный углеводород	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_3\text{H}_5$
9.	Радикал непредельного углеводорода	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_3\text{H}_4$
10.	Углеводород 2,2,4-триметилпентан	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$
11.	Углеводородный радикал	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$
12.	Перекисный радикал	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}_2$
13.	Гидроперекись	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}_2\text{H}$
14.	Оксирадикал	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}$
15.	Альдегид	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHO}$
16.	Альдегидный радикал	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}$
17.	Непредельный углеводород	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$
18.	Радикал непредельного углеводорода	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}$

(предполагается, что канал окисления с его участием наиболее вероятен). Методика аналогий используется при выборе реакций, важных для описания многостадийности, и оправдала себя при рассмотрении упомянутых выше нормальных алканов и их изомеров.

Для получения нового механизма к компонентам ДКМ окисления и горения нормального алкана – н-октана C_8H_{18} и изомеризованных алканов – изобутана (2-метилпропана $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_3$), изопентана (2-метилбутана $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3$) и изогексана (2-метилпентана $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) [8] – добавлены (см. таблицу) по девять изомеризованных производных двух углеводородов: изогептана (2,2-диметилпентана $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_3\text{H}_7$) и изооктана (2,2,4-триметилпентана $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$), и их реакции между собой и с другими компонентами ДКМ. При этом принято допущение, что в большом числе всевозможных реакций ведущая роль принадлежит тем реакциям, которые идут по пути уменьшения числа присоединенных метильных групп – реакциям деизомеризации – с образованием в качестве промежуточных стабильных изомеризованных углеводородных молекул 2,2-диметилпентана $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_3\text{H}_7$, 2-метилпентана $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_3\text{H}_7$, 2-метилбутана $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$, 2-метилпропана $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$ и соответствующих углеводородов нормального

строения вплоть до метана. При таком допущении все другие элементарные акты, увеличивающие “линейную” пятичленную часть молекулы изооктана (углеродную цепочку), не влияют на скорость процесса окисления изооктана. В результате получен ДКМ, содержащий 763 реакции с участием компонентов нормального строения и 987 реакций с участием изомеризованных компонентов. Всего же в механизме из 1750 обратимых реакций участвуют 144 компонента.

Термохимические параметры компонентов – энтальпию ΔH_{f298}° , энтропию S_{298}° и коэффициенты c_0 , c_1 , c_2 , c_3 и c_4 в формуле теплоемкости при постоянном давлении $c_p = c_0 + c_1T/10^3 + c_2T^2/10^6 + c_3T^3/10^9 + c_4T^4/10^{12}$ для низко- и высокотемпературного интервалов вычисляли на основе известных рекомендаций и правил аддитивности [9].

Выбор аррениусовских параметров констант скоростей многих реакций в полученном ДКМ затруднителен вследствие недостаточности экспериментальных данных. Поэтому кинетические параметры рассчитывали по методике из работы [7] на основании массива констант реакций компонентов нормального строения с использованием двухпараметрической формы константы скорости элементарного акта с предэкспоненциальным множителем A и энергией активации E :

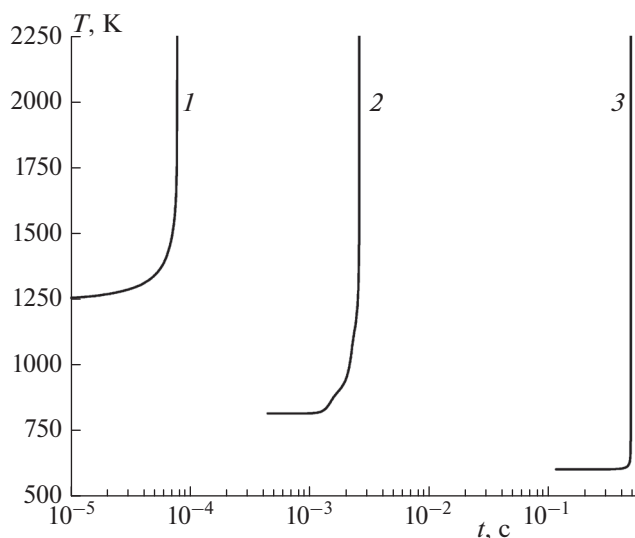


Рис. 1. Расчетные зависимости температуры от времени при самовоспламенении стехиометрических ($f = 1.0$) воздушных смесей изооктана: начальные температуры $T_0 = 1250, 813$ и 600 К – кривые 1–3, соответственно; начальное давление $P = 36$ ата.

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

$$E_{i(i)} = E_{i(n)} - 0.25[\Delta H_{i(i)} - \Delta H_{i(n)}]$$

– для экзотермических реакций,

$$E_{i(i)} = E_{i(n)} + 0.75[\Delta H_{i(i)} - \Delta H_{i(n)}]$$

– для эндотермических реакций, где $A_{i(i)}$ и $E_{i(i)}$ – предэкспоненциальный множитель и энергия активации в выражении для скорости i -той реакции с участием изомеризованных компонентов (i), $\Delta S_{i(i)}$ и $\Delta S_{i(n)}$ – соответствующие изменения энтропии в i -той реакции, $A_{i(n)}$ и $E_{i(n)}$ – предэкспоненциальный множитель и энергия активации в выражении для скорости i -той реакции с участием только компонентов нормального строения (n), $\Delta H_{i(i)}$ и $\Delta H_{i(n)}$ – соответствующие изменения энтальпии в i -той реакции, T – температура, R – газовая постоянная. Полученные таким образом аррениусовские параметры корректировались лишь для ограниченного числа реакций (менее десяти).

ПРОВЕРКА МЕХАНИЗМА

Самовоспламенение газовых смесей

Разработанный ДКМ проверили, сравнив расчетные параметры самовоспламенения изооктана с результатами опытов. Расчеты проводились по кинетической программе, разработанной в ИХФ РАН М.Г. Нейгауз. Диапазон начальных данных в расчетах: температура $T_0 = 600$ – 1850 К, давление $P = 0.8$ – 36 ата, состав смеси, определяемый коэффициентом избытка горючего f , – от

обедненного до обогащенного горючим с аргонном и азотом в качестве разбавителя.

На рис. 1 представлены типичные расчетные зависимости температуры от времени при самовоспламенении стехиометрических смесей изооктана с воздухом, характерные для высоких, умеренных и низких начальных температур. При высоких температурах (>1000 К) самовоспламенение протекает как одностадийное. При умеренных температурах (813 К на рис. 1) самовоспламенение выглядит как двухстадийное, хотя фактически при этой и более низких температурах оно происходит в три стадии (многостадийное). Это отчетливо видно на рис. 2 для $T_0 = 813$ К. Здесь первый ступенчатый подъем температуры возникает при $t \sim 1.2$ мс и связан с возникновением холодного пламени. По истечении ~ 2.1 мс возникает голубое пламя, а затем (при ~ 2.7 мс) – горячее пламя. Так проявляется многостадийность самовоспламенения – последовательное появление холодного, голубого и горячего пламен. Ускорение реакции в холодном пламени – следствие разветвления при распаде изомеризованной алкилгидроперекиси $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}_2\text{H}$ с образованием гидроксила и оксирадикала. Голубое пламя возникает вследствие разветвления, вызванного распадом перекиси водорода H_2O_2 . Об этом свидетельствуют поведение расчетных кривых для перекисей и два пика концентрации гидроксила. На записях давления, полученных в экспериментах, такое четкое разделение стадий может не наблюдаться вследствие температурных неоднородностей в реакционном объеме, однако в действительности оно локально реализуется.

Нами проведено сравнение результатов расчетов с экспериментальными данными по самовоспламенению изооктана, описанными в литературе. На рис. 3 представлены задержки самовоспламенения воздушных смесей изооктана при разных температурах для давлений 13 и 36 ата. Точки соответствуют опытным данным [10], а кривые – расчету.

Возникновение холодных и голубых пламен при окислении и самовоспламенении изооктана ранее описано в работе [11]. Опытные регистрации давления, полученные в [11] для начальной температуры 643 К и разных начальных давлений, воспроизведены на рис. 4. На рис. 5 приведены результаты расчетов для тех же условий с учетом теплоотдачи, но без реакций на стенках реакционного сосуда, которые при этих давлениях и температурах могут повлиять на химический процесс, но которые трудно моделировать из-за недостатка кинетических данных. На обоих рисунках можно видеть, что при начальных давлениях от $P = 0.8$ до 1.4 атм окисление изооктана происходит с возникновением только холодных пламен,

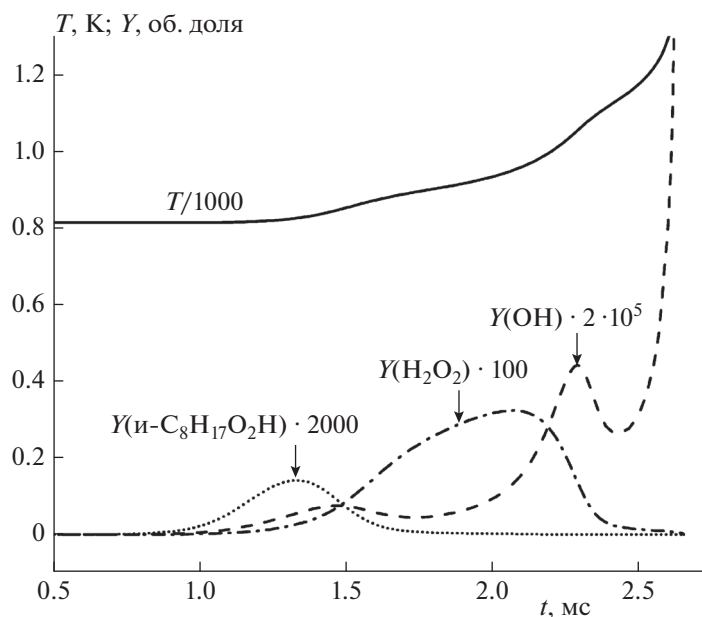


Рис. 2. Расчетные зависимости температуры T и объемных долей гидроксила и пероксидов, Y , от времени при самовоспламенении стехиометрической ($f = 1.0$) воздушной смеси изооктана при начальном давлении $P = 36$ ата и начальной температуре $T_0 = 813$ К.

тогда как при давлениях 2.3 (в опыте) и 1.9 атм (в расчете) самовоспламенение многостадийное.

На рис. 6а представлена опытная зависимость (линия) концентрации гидроксила от времени для смеси 0.05% и- C_8H_{18} + 0.625% O_2 + Ar, полученная в работе [12] при $T_0 = 1511$ К и $P = 1.51$ ата, а на рис. 6б — соответствующая расчетная зависимость, полученная при использовании разработанного нами ДКМ.

На рис. 7 представлены расчетные зависимости задержки самовоспламенения от температуры для стехиометрических смесей н-пентана н- C_5H_{12} , изогексана $(CH_3)_2C_5H_{11}$, изогептана $(CH_3)_2C_5H_{10}$ и изооктана $(CH_3)_3C_5H_9$ при давлении $P = 36$ ата. Здесь же для сравнения приведены опытные точки [10] для изооктана и н-гептана н- C_7H_{16} , причем точки для н-гептана относятся к давлению $P = 42$ ата. Проведенное сравнение расчетных и опытных данных можно в целом считать удовлетворительным.

Распространение ламинарного пламени

Дополнительно проведены расчеты по определению скорости распространения ламинарного пламени u_n в воздушных смесях изооктана разного состава. Расчеты проводили по методике, описанной в работе [13]. На рис. 8 проведено сравнение расчетных значений u_n с результатами опытов из работ [14–17] при начальной температуре $T_0 = 298$ К и атмосферном давлении.

Самовоспламенение капель

Полученный ДКМ применили также к расчету самовоспламенения и горения жидких капель. В основе расчета — нестационарные одномерные (сферическая симметрия) уравнения сохранения массы, химических компонент и энергии для газовой и конденсированной фаз с сопряжением решений на поверхности капли. Детальное описание математической модели и методики расчета приведено в работе [18]. Вокруг капли задавали постоянную начальную температуру воздуха T_{g0} , а начальную температуру жидкости T_{l0} всегда принимали равной 293 К. Начальный радиус расчетной области R_0 вокруг капли выбирали много большим начального радиуса капли r_0 . В соответствии с [18] любому выбранному значению R_0 соответствует определенное значение коэффициента избытка горючего f в однородной монодисперсной капельной газозвеси. По истечении некоторого времени — периода индукции самовоспламенения — в газе на некотором расстоянии от центра капли происходило самовоспламенение.

На рис. 9 представлены результаты расчетов самовоспламенения одиночной капли изооктана в воздухе в виде зависимостей максимальной температуры газа $T_{g,max}$ и квадрата диаметра капли d^2 от времени при начальной температуре воздуха $T_{g0} = 1220$ К и начальном давлении $P = 1$ атм. Расчет проведен для капли с начальным диаметром $d_0 = 2r_0 = 300$ мкм. Видно, что квадрат диаметра

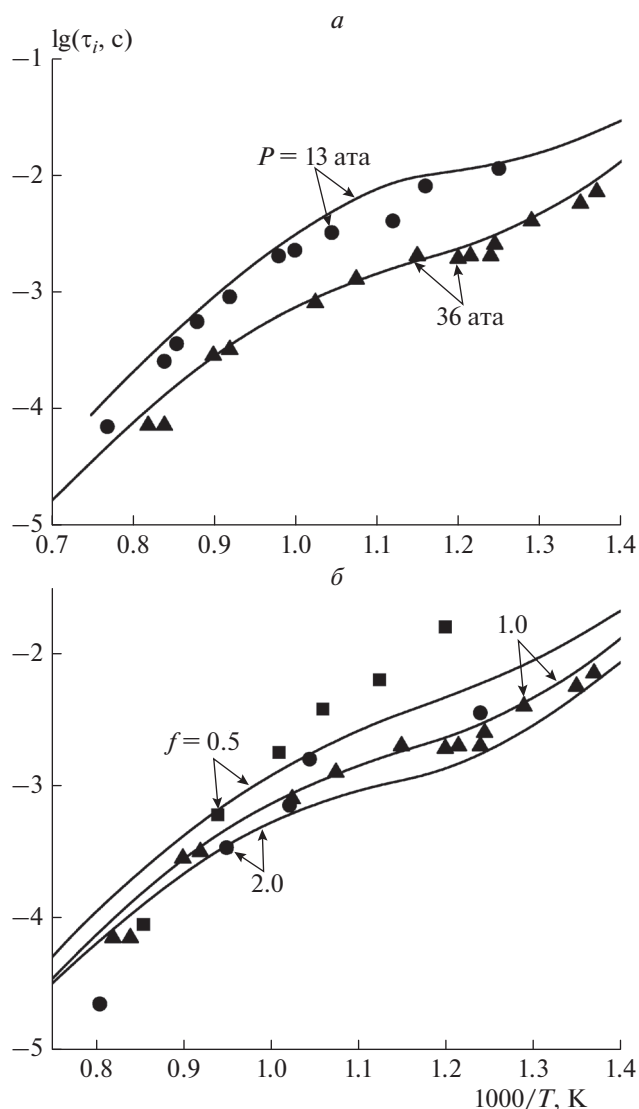


Рис. 3. Задержки самовоспламенения воздушных смесей изооктана при различных температурах, давлениях и составах: а – $f=1.0$, $P=13$ и 36 атм ; б – $f=0.5$, 1.0 и 2.0 , $P=36 \text{ атм}$. Точки – опытные данные [10], линии – расчет.

капли сначала возрастает, затем (с началом роста кривой $T_{g,max}(t)$) начинает ступенчато уменьшаться, и спустя некоторое время кривая $d^2(t)$ приобретает почти постоянный (отрицательный) наклон. Начальный рост размера капли вызван тепловым расширением жидкости в процессе ее нагрева. По ходу кривой $d^2(t)$ на ее последнем, почти линейном участке можно судить о константе скорости горения капли, которая в данном случае равна $k=0.00797 \text{ см}^2/\text{с}$. Этот результат согласуется с экспериментальными значениями k , полученными в работе [19] для крупных капель изооктана.

На рис. 10 проведено сравнение расчетной (кривая) и измеренной (точки [20]) зависимостей задержки самовоспламенения τ_i одиночных ка-

пель изооктана в воздухе от начального диаметра капли d_0 при $T_{g0}=1220 \text{ К}$ и $P=1 \text{ атм}$. Полученное согласие результатов можно рассматривать как удовлетворительное.

Самовоспламенение от сжатия в условиях ДВС

Важный аспект исследования углеводородов – их свойства, проявляющиеся при самовоспламенении от сжатия в условиях ДВС, а именно, их антидетонационная стойкость. С помощью имеющихся программ [21, 22] можно приблизительно рассчитать основную характеристику антидетонационной стойкости углеводородов – их склонность к самовоспламенению. Для определения склонности к самовоспламенению строится так называемая индикаторная диаграмма, представ-

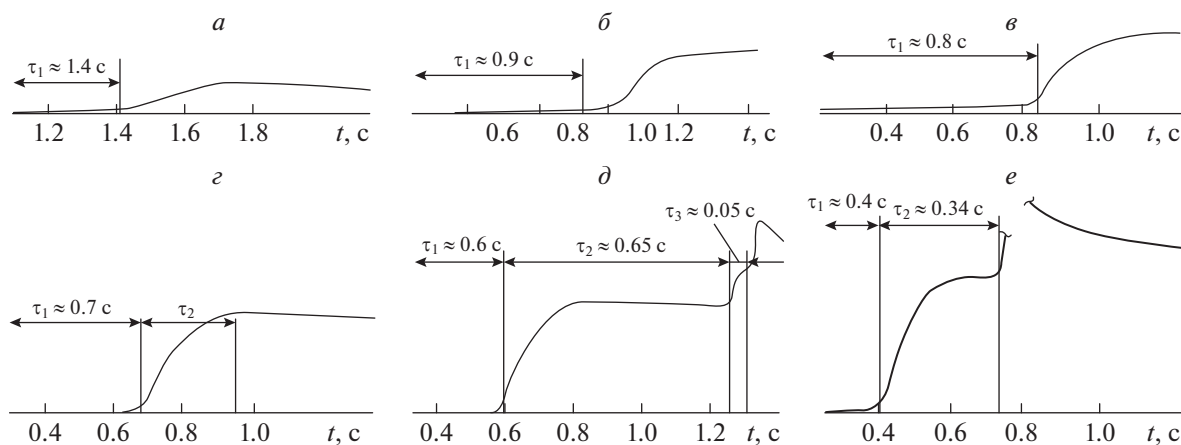


Рис. 4. Записи давления при окислении и самовоспламенении богатой воздушной смеси изооктана $cf = 1.25$ (коэффициент избытка воздуха $\alpha = 0.8$) при $T_0 = 643$ К и разном начальном давлении P , атм: $a - 0.8$, $b - 1.05$, $v - 1.4$, $z - 1.8$, $d - 2.3$, $e - 3.2$ [11].

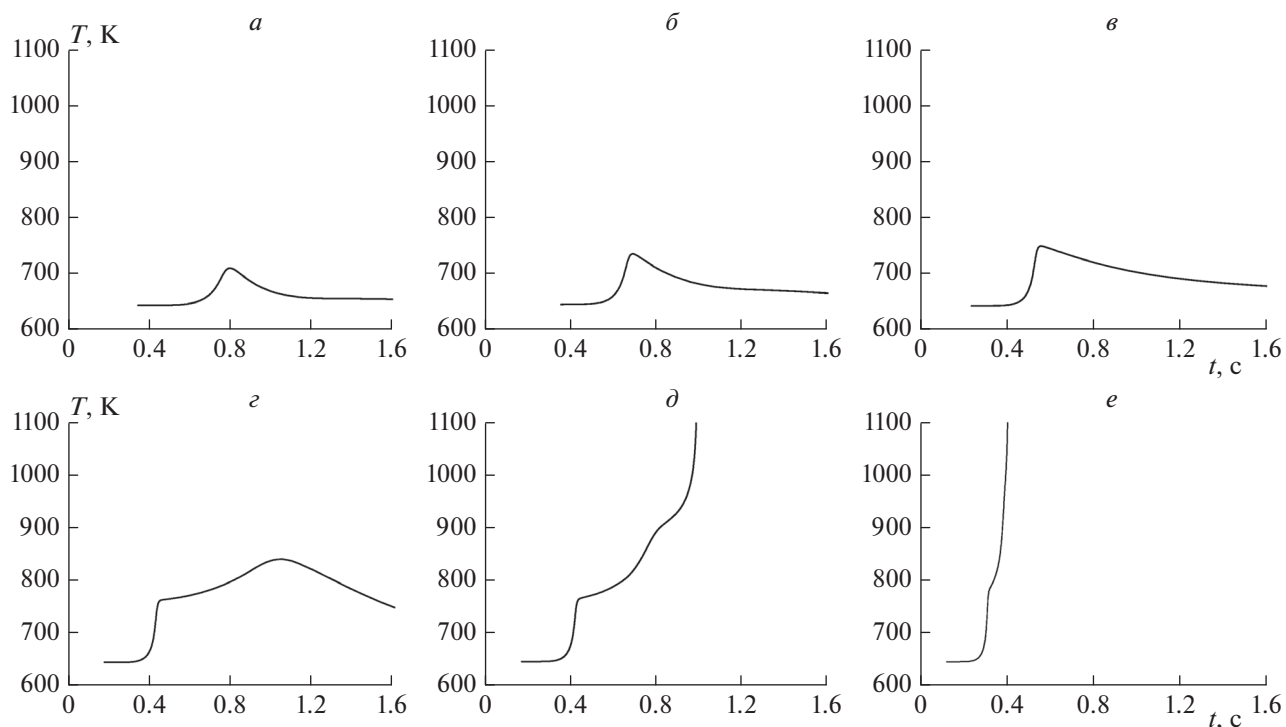


Рис. 5. Расчетные зависимости температуры от времени при окислении и самовоспламенении богатой воздушной смеси изооктана $cf = 1.25$ (коэффициент избытка воздуха $\alpha = 0.8$) при $T_0 = 643$ К и разном начальном давлении P , атм: $a - 0.8$, $b - 1.05$, $v - 1.4$, $z - 1.8$, $d - 1.9$, $e - 3.2$.

ляющая зависимость давления в цилиндре двигателя от угла поворота коленчатого вала (ПКВ) при перемещении поршня. На рис. 11 приведен пример расчетной индикаторной диаграммы с самовоспламенением топливно-воздушной смеси. Расчет сделан без учета теплообмена газов со стенками цилиндра ДВС. Сжатие гомогенной топливно-воздушной смеси начинается при по-

ложении поршня в нижней мертвой точке (НМТ, -180° ПКВ), когда объем цилиндра достигает своего максимального значения, и заканчивается в верхней мертвой точке (ВМТ, 0° ПКВ), когда объем цилиндра достигает своего минимального значения. В данном примере при скорости вращения вала двигателя $n = 600$ мин $^{-1}$ время сжатия составляет $t = 0.05$ с (1° ПКВ соответствует време-

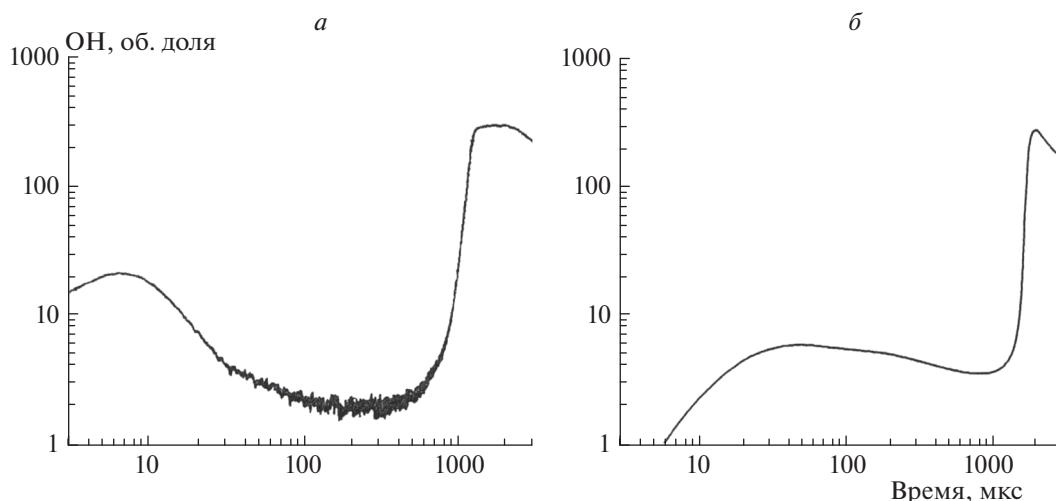


Рис. 6. Зависимости концентрации гидроксила (в ppm) от времени при самовоспламенении смеси 0.05% и-С₈H₁₈ + 0.625%O₂ + Ar при $T_0 = 1511$ К и $P = 1.51$ ата: а – опытные данные [12] (жирная линия), б – расчет.

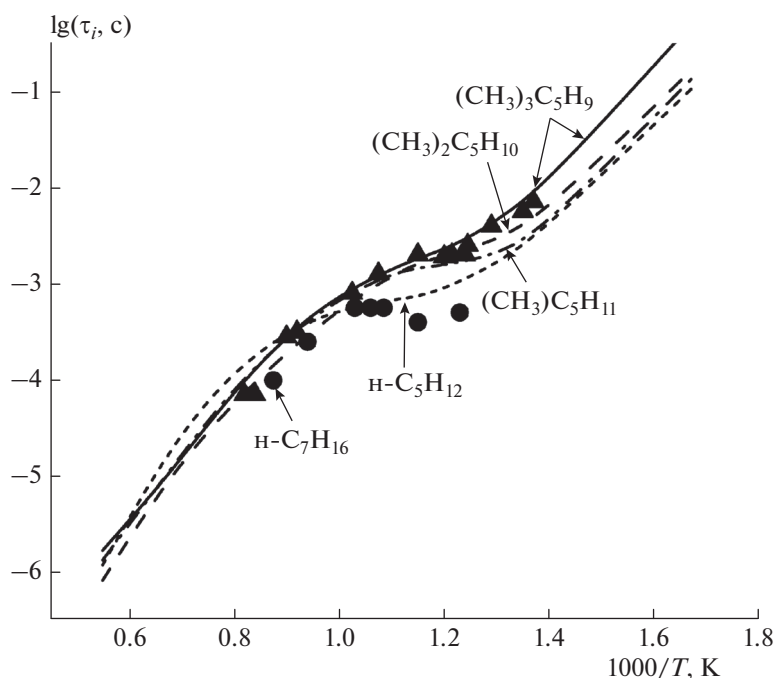


Рис. 7. Сравнение расчетных задержек самовоспламенения стехиометрических воздушных смесей н-пентана, изогексана, изогептана и изооктана (кривые) с измеренными значениями для изооктана и н-гептана (точки [10]).

ни ~ 0.278 мс), а степень сжатия $\varepsilon = 13$ (отношение максимального объема цилиндра к минимальному). По рис. 11 можно судить о начинающемся в ВМТ самовоспламенении смеси и последующем ее сгорании на стадии расширения (максимум давления и температуры достигается при $\sim 5^\circ$ ПКВ).

На рис. 12 показаны расчетные зависимости температуры газа в цилиндре ДВС от угла ПКВ для стехиометрических воздушных смесей нор-

мального пентана н-С₅H₁₂, изогексана и-С₆H₁₄, изогептана и-С₇H₁₆ и изооктана и-С₈H₁₈ – углеводородов, имеющих одинаковую по числу атомов углерода “линейную” пятичленную цепочку. Из рис. 12 следует, что антидетонационные свойства в представленном ряду углеводородов повышаются слева направо. На практике антидетонационную стойкость топлива оценивают по специальной методике величиной так называемого ок-

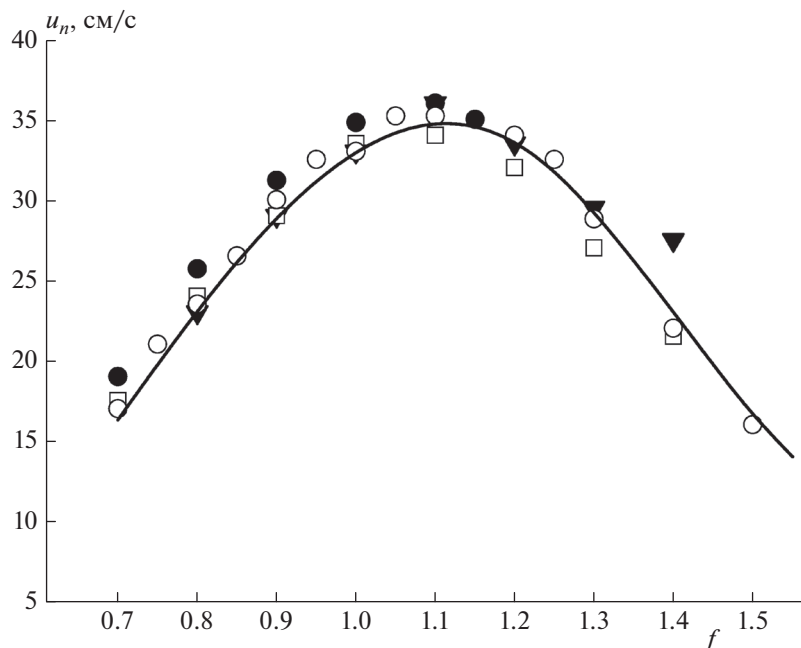


Рис. 8. Зависимость скорости распространения ламинарного пламени u_n в воздушных смесях изооктана от коэффициента избытка горючего f (давление атмосферное, $T_0 = 298$ К): ● – [14], □ – [15], ○ – [16], ▼ – [17]; кривая – расчет.

танового числа (ОЧ): чем больше ОЧ, тем продолжительнее задержка самовоспламенения. По справочным данным ОЧ у $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$, $i\text{-C}_6\text{H}_{14}$ ($((\text{CH}_3)_5\text{C}_5\text{H}_{11})$), $i\text{-C}_7\text{H}_{16}$ ($((\text{CH}_3)_2\text{C}_5\text{H}_{10})$) и $i\text{-C}_8\text{H}_{18}$ ($((\text{CH}_3)_3\text{C}_5\text{H}_9)$) соответственно равно 61, 73, 85 и 100. Таким образом, расчетные данные на рис. 12 качественно согласуются с опытом. Этот вывод

относится к взаимному расположению расчетных линий и опытных точек на рис. 7.

На основе полученных результатов можно заключить, что разработанный нами ДКМ позволяет качественно правильно описать кинетическое поведение углеводородных топлив парафинового

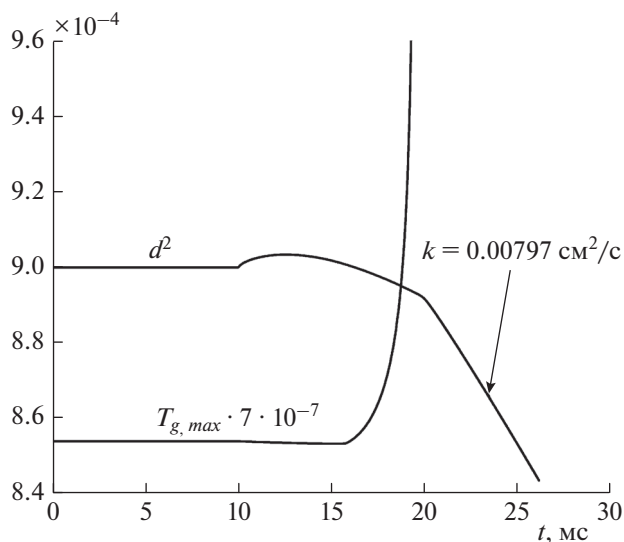


Рис. 9. Расчетные зависимости максимальной температуры газа $T_{g,max}$ [К] и квадрата диаметра капли изооктана d^2 [cm^2] от времени при самовоспламенении последней; $d_0 = 300$ мкм, $T_{g0} = 1220$ К, $P = 1$ ата.

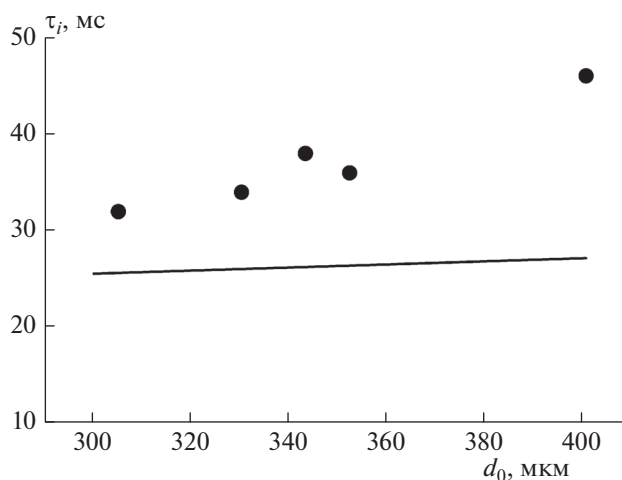


Рис. 10. Сравнение расчетной (кривая) и измеренной (точки [20]) зависимостей периода индукции самовоспламенения τ_i от начального диаметра капли изооктана d_0 при $T_{g0} = 1220$ К, $P = 1$ ата.

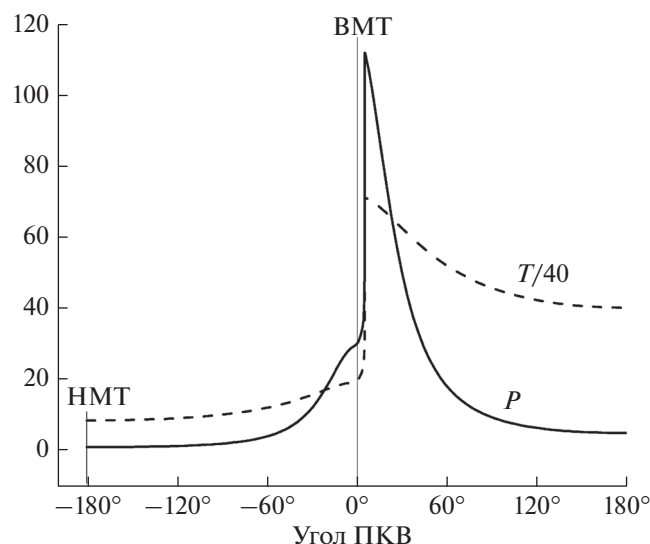


Рис. 11. Расчетные зависимости давления P [ата] и температуры T [К] от времени (в углах ПКВ) для стехиометрической воздушной смеси и- C_8H_{18} в ДВС. Начальное давление $P = 1$ ата, начальная температура $T_0 = 340$ К, степень сжатия $\epsilon = 13$, скорость вращения вала ДВС $n = 600$ мин $^{-1}$.

ряда во всем диапазоне изменения ОЧ (от 0 до 100) путем изменения содержания н-гептана н- C_7H_{16} (ОЧ равно нулю) и изооктана и- C_8H_{18} (ОЧ равно 100) в двухкомпонентной смеси. На рис. 13 представлены зависимости задержек самовоспламенения от температуры для таких двухкомпонентных смесей с разным ОЧ.

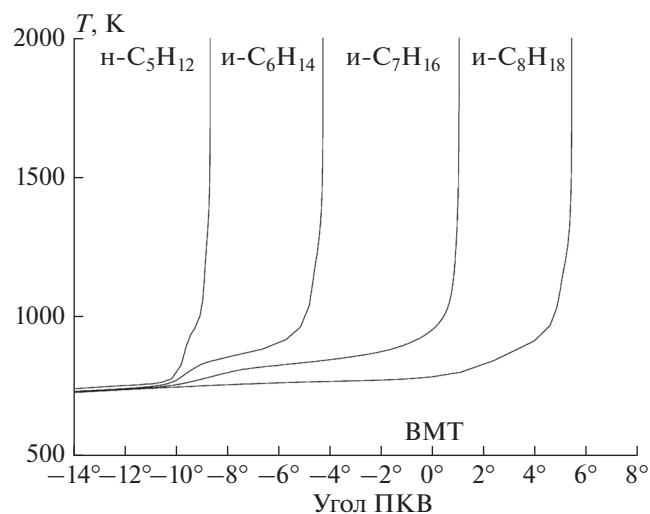


Рис. 12. Зависимость температуры T от времени (в углах ПКВ) для стехиометрических воздушных смесей н- C_5H_{12} , и- C_6H_{14} , и- C_7H_{16} и и- C_8H_{18} . Степень сжатия $\epsilon = 13$, $P = 1$ ата, $T_0 = 340$ К, $n = 600$ мин $^{-1}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе предложен ДКМ окисления и горения изооктана. Механизм включает главные процессы, определяющие скорость реакции и образование основных промежуточных и конечных продуктов и имеет статус неэмпирического детального механизма, поскольку все входящие в него элементарные реакции имеют кинетическое обоснование. Механизм построен на принципе неэкстенсивности, где главным считается не многообразие продуктов и реакций, а универсальность основных каналов процессов и важных типов элементарных актов. При переходе от детального механизма окисления изобутана к окислению изооктана использовали следующие упрощения: 1) не применяли схемы с так называемым двойным присоединением кислорода (сначала к перекисному радикалу, а затем к его изомеризованной форме), так как считали достаточным первое присоединение; 2) ограничивали многообразие продуктов и реакций, но сохраняли основные каналы процесса и принципиально важные типы элементарных актов.

Полученный ДКМ окисления изооктана оказался достаточно компактным (Файл с данными кинетического механизма будет размещен на сайте www.combex.ru). Важнейшая особенность механизма — проявление стадийности в виде холодных и голубых пламен при низкотемпературном самовоспламенении. Выполнены расчеты самовоспламенения и горения гомогенных смесей и жидких капель с воздухом в широком диапазоне начальных условий, проведено сравнение резуль-

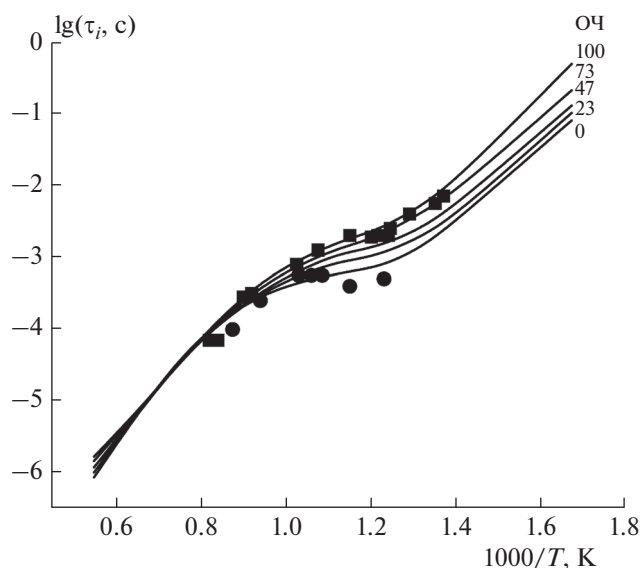


Рис. 13. Сравнение расчетных (кривые) и измеренных (квадраты — изооктан, кружки — н-гептан [13]) задержек самовоспламенения стехиометрических воздушных смесей н-гептан + изооктан с разным октановым числом при $P = 36$ ата; при ОЧ = 0 (чистый н-гептан) $P = 42$ ата.

татов расчетов с экспериментальными данными и получено их удовлетворительное согласие. Это позволяет утверждать, что принятый нами принцип построения механизма и выбор основных каналов реакций оказались, по-видимому, правильными.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Минобрнауки России по государственному контракту № 14.609.21.0001 (идентификатор контракта RFMEFI57914X0038) “Разработка технологии создания гидрореактивной тяги в водометных 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”.

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. 279.
3. Westbrook C.K., Warnatz J., Pitz W.J. // Proc. Combust. Inst. 1988. V. 22. P. 893.
4. Ranzi E., Faravelli T., Gaffuri P. et al. // Combust and Flame. 1997. V. 108. P. 24.
5. Machrafi H., Cavadias S. // Combust and Flame. 2008. V. 155. P. 557.
6. Басевич В.Я., Беляев А.А., Посвянский В.С., Фролов С.М. // Хим. физика. 2013. Т. 32. № 4. С. 87.
7. Басевич В.Я., Беляев А.А., Медведев С.Н., Посвянский В.С., Фролов С.М. // Хим. физика. 2015. Т. 34. № 4. С. 47.
8. Басевич В.Я., Беляев А.А., Медведев С.Н., Посвянский В.С., Фролов С.М. // Хим. физика. 2015. Т. 34. № 12. С. 55.
9. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. // Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982.
10. Fieweger K., Blumenthal R., Adomeit G. // Proc. Combust. Inst. 1994. V. 25. P. 1579.
11. Соколик А.С., Янтовский С.А. // ЖФХ. 1946. Т. 20. № 1, 3. С. 13.
12. Oehlschlaeger M.A., Davidson D.F., Herbon J.T., Hanson R.K. // Intern. J. Chem. Kin. 2004. V. 36. № 2. P. 67.
13. Беляев А.А., Посвянский В.С. // Алгоритмы и программы. Информ. бюлл. гос. фонда алгоритмов и программ СССР. 1985. № 3. С. 35.
14. Nilsson E.H. Combustion Kinetics of Liquid Fuels. Sweden, Lund: Lund University, 2010. P. 94.
15. Huang Y., Sung C.J., Eng J.A. // Combust. and Flame. 2004. V. 139. № 3. P. 239.
16. Davis S.G., Law C.K. // Proc. Combust. Inst. 1998. V. 27. P. 521.
17. Kumar K., Freeh J.E., Sung C.J., Huang Y. // J. Propulsion and Power. 2007. V. 23. P. 428.
18. Басевич В.Я., Беляев А.А., Медведев С.Н., Посвянский В.С., Фролов Ф.С., Фролов С.М. // Хим. физика. 2010. Т. 29. № 12. С. 50.
19. Godsave G.A.E. // Proc. Combust. Inst. 1953. V. 4. P. 819.
20. Yang J.-R., Yukao C.-Y., Whang J.-J., Wong S.-C. // Combust. and Flame. 2000. V. 123. P. 266.
21. Басевич В.Я., Беляев А.А., Гоц А.Н., Посвянский В.С., Семенов И.В., Фролов С.М., Фролов Ф.С. // Горение и взрыв / Под ред. Фролова С.М. М.: Горус Пресс, 2012. Вып. 5. С. 167.
22. CHEMKIN-PRO Release 15083 (17.04.2009).