

## ДЕТАЛЬНЫЙ КИНЕТИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ МНОГОСТАДИЙНОГО ОКИСЛЕНИЯ И ГОРЕНИЯ ОКТАНОВ

© 2018 г. В. Я. Басевич<sup>1</sup>, А. А. Беляев<sup>1</sup>, С. Н. Медведев<sup>1</sup>, С. М. Фролов<sup>1,2,3\*</sup>,  
Ф. С. Фролов<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва

<sup>2</sup>Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва

<sup>3</sup>Научно-исследовательский институт системных исследований Российской академии наук, Москва

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

Поступила в редакцию 16.08.2017

Цель работы – построение обобщенного детального кинетического механизма окисления и горения изогептана и изооктанов – 2-метилгексана, 2-метилгептана, 2,2-диметилгексана и 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 механизму выполнено численное моделирование процессов самовоспламенения и распространения пламени в гомогенных топливно-воздушных смесях и горения жидких капель, проведено сравнение результатов расчетов с экспериментальными данными. Получено удовлетворительное качественное и количественное согласие расчетов с экспериментами.

**Ключевые слова:** алканы, изогептан, изооктаны, кинетические механизмы, изобарическое самовоспламенение, самовоспламенение от сжатия, многостадийность, распространение пламени, горение капли.

DOI: 10.7868/S0207401X18060067

### ВВЕДЕНИЕ

В монографии [1] на основе обзора большого экспериментального материала сделаны обобщения и введено понятие многостадийного самовоспламенения углеводородов с разделенными стадиями “холодного”, “голубого” и “горячего” пламен. Многостадийность обнаруживается в экспериментах при окислении многих углеводородов, включая одно из эталонных моторных топлив – изооктан. Интересно, что у изооктана за пределами границ самовоспламенения при сжатии наблюдается и отдельная область существования голубого пламени [2]. В литературе предлагались детальные кинетические механизмы (ДКМ) окисления и горения изомеризованных алканов – 2-метилалканов от C<sub>7</sub> до C<sub>20</sub> [3], изооктана (2,2,4-триметилпентана) [4] и др. Однако ни в одной из указанных работ не отмечено, что эти механизмы так или иначе описывают многостадийность с тремя названными стадиями. Исключение составляет работа [5], авторы которой, рассматривая феноменологию самовоспламенения эталонных моторных топлив – изооктана и н-гептана, дают голубому пламени новое название: “предвоспламенение” (preignition), и предлагают для него сложное кинетическое объяснение (через реакции с ароматическими структурами),

неприменимое 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), изогексану (2-метилпентану) [8], изогептану (2,2-диметилпентану) и изооктану (2,2,4-триметилпентану) [9]. Цель настоящей работы – получение обобщенного ДКМ окисления и горения изогептана и изооктанов – 2-метилгексана, 2-метилгептана, 2,2-диметилгексана и 2,2,4-триметилпентана, которые адекватно, насколько это возможно, описывают не только высокотемпературные реакции, но и реакции многостадийного окисления и горения в области низких температур. Выбор перечисленных углеводородов вызван повышением требований к точности численного моделирования окисления и горения моторных топлив в двигателях внутреннего сгорания [10].

### ПОСТРОЕНИЕ МЕХАНИЗМА

Как и в работах [6–9], при выборе важнейших реакций для описания многостадийного окисления и горения изооктанов используется методика аналогий. Построение ДКМ основано на принципе

Таблица 1. Новые реагенты механизма окисления и горения

№ п/п	Название компонента	Формула
1	Углеводород 2-метилгексан	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_4\text{H}_9$
2	Углеводородный радикал	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_4\text{H}_8$
3	Перекисный радикал	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$
4	Гидроперекись	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{H}$
5	Оксирадикал	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$
6	Альдегид	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_3\text{H}_6\text{CHO}$
7	Альдегидный радикал	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_3\text{H}_6\text{CO}$
8	Непредельный углеводород	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_4\text{H}_7$
9	Радикал непредельного углеводорода	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_4\text{H}_6$
10	Углеводород 2-метилгептан	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_5\text{H}_{11}$
11	Углеводородный радикал	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_5\text{H}_{10}$
12	Перекисный радикал	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$
13	Гидроперекись	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{H}$
14	Оксирадикал	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$
15	Альдегид	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_4\text{H}_8\text{CHO}$
16	Альдегидный радикал	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_4\text{H}_8\text{CO}$
17	Непредельный углеводород	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_5\text{H}_9$
18	Радикал непредельного углеводорода	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_5\text{H}_8$
19	Углеводород 2,2-диметилгексан	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_4\text{H}_9$
20	Углеводородный радикал	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_4\text{H}_8$
21	Перекисный радикал	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$
22	Гидроперекись	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{H}$
23	Оксирадикал	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$
24	Альдегид	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_3\text{H}_6\text{CHO}$
25	Альдегидный радикал	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_3\text{H}_6\text{CO}$
26	Непредельный углеводород	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_4\text{H}_7$
27	Радикал непредельного углеводорода	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_4\text{H}_6$

неэкстенсивности, предполагающем, что низкотемпературное разветвление можно описать с помощью 1) группы реакций с одним присоединением кислорода к линейной части молекулы и 2) ограниченного числа новых компонентов: по одному главному изомеризованному компоненту, соответствующему каждому компоненту нормального строения и представляющему весь набор компонентов разного строения, но с одинаковой брутто-формулой.

В табл. 1 представлен список дополнительных 27 компонентов, включенных в новый ДКМ окисления и горения изооктанов: по девять изомеризованных компонентов для трех углеводородов и их производных – изогептана (2-метилгексана  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_4\text{H}_9$ ), 2-метилгептана (изооктана  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_5\text{H}_{11}$ ) и 2,2-диметилгексана (изооктана  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_4\text{H}_9$ ). Новый ДКМ получен на основе механизмов-аналогов для нормального октана  $\text{C}_8\text{H}_{18}$ , изобутана ( $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$ ), изопентана (2-метилбутана  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$ ), изогексана

(2-метилпентана  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_3\text{H}_7$ ), 2,2-диметилпентана ( $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_3\text{H}_7$ ) и 2,2,4-триметилпентана (изооктана  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$ ) [9] путем добавления реакций между указанными 27 дополнительными компонентами и всеми компонентами названных механизмов-аналогов. Как и в работе [9], предполагали, что при окислении изомеризованных молекул важны только те элементарные акты, которые приводят к деизомеризации, т.е. к уменьшению числа присоединенных метильных групп с образованием стабильных промежуточных изомеризованных и нормальных молекул. Это означает, что в новом ДКМ не учитываются элементарные акты, в результате которых “линейная” часть молекулы увеличивается. Суммарно новый ДКМ включает 171 компонент и 2589 пар элементарных реакций (каждая реакция протекает в прямом и обратном направлении).

Вследствие недостаточности экспериментальных данных возникает проблема определения аррениусовских параметров – предэкспоненциального

множителя  $A$  и энергии активации  $E$  – в константах скоростей дополнительных реакций. Эта проблема решается с помощью методики, предложенной в работе [7]: недостающие параметры определяются по имеющимся значениям  $A$  и  $E$  для реакций с участием компонентов нормального строения на основе двухпараметрических соотношений:

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

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

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

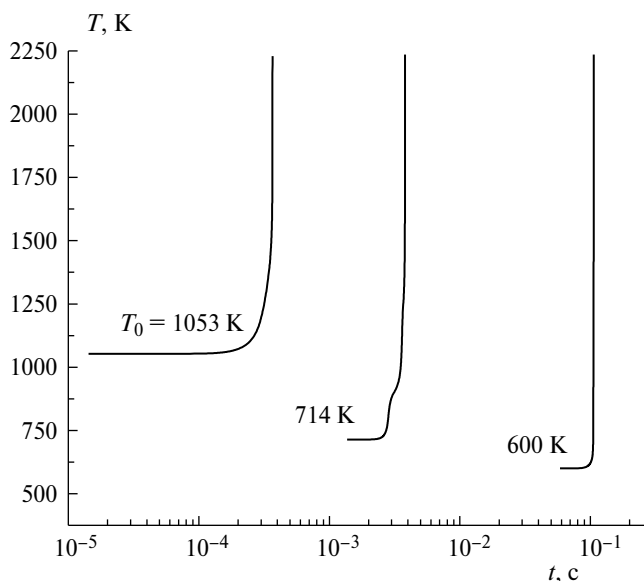
где  $A_{i(i)}$  – предэкспоненциальный множитель в выражении для скорости  $i$ -той реакции с участием изомеризованных (индекс “ $i$ ” компонентов,  $A_{i(n)}$  – предэкспоненциальный множитель в выражении для скорости  $i$ -той реакции с участием только компонентов нормального (индекс “ $n$ ”) строения,  $E_{i(i)}$  – энергия активации  $i$ -той реакции с участием изомеризованных компонентов,  $E_{i(n)}$  – энергия активации  $i$ -той реакции с участием компонентов только нормального строения,  $\Delta S_{i(i)}$  и  $\Delta S_{i(n)}$  – соответствующие изменения энтропии реакций,  $\Delta H_{i(i)}$  и  $\Delta H_{i(n)}$  – соответствующие изменения энтальпии реакций,  $T$  – температура,  $R$  – газовая постоянная. Следует отметить, что в соответствии с [7] для полученных таким образом аррениусовских параметров некоторых реакций с участием изомеризованных компонентов может потребоваться корректировка, поскольку такие критические явления, как возникновение холодного и голубого пламени при многостадийном самовоспламенении, проявляются лишь при определенном соотношении скоростей разных элементарных актов. Разумеется, такая корректировка проводится в допустимом теорией диапазоне значений, не превосходящих экспериментальные погрешности.

Термохимические параметры дополнительных компонентов, вошедших в ДКМ – энтальпия образования  $\Delta H_{f298}^0$ , энтропия  $S_{298}^0$  и коэффициенты  $c_0, c_1, c_2, c_3$  и  $c_4$  в формуле для теплоемкости при постоянном давлении:  $c_p = c_0 + c_1 T/10^3 + c_2 T^2/10^6 + c_3 T^3/10^9 + c_4 T^4/10^{12}$ , вычисляются на основе известных рекомендаций и правил аддитивности [11].

## ПРОВЕРКА МЕХАНИЗМА

### Изобарическое самовоспламенение газовых смесей

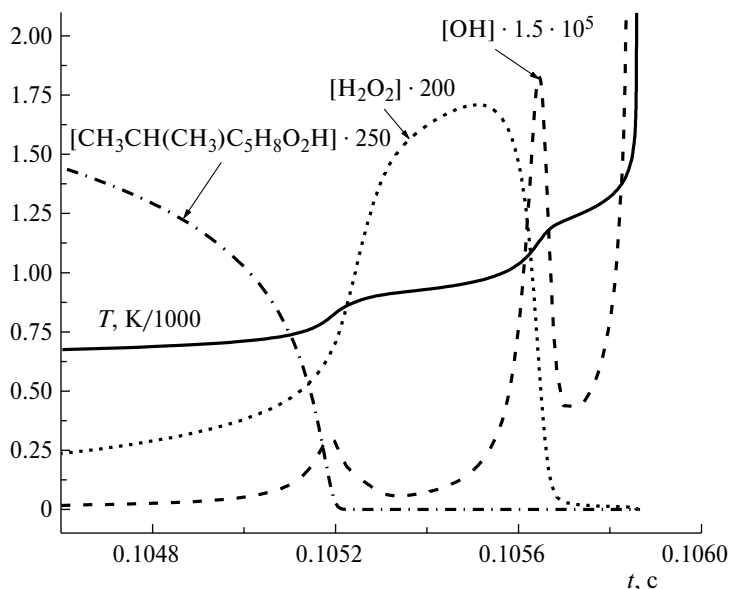
Новый ДКМ проверили, сравнив расчетные и измеренные характеристики изобарического самовоспламенения воздушных смесей изооктана в интервалах начальной температуры  $T_0 = 600$ – $1850$  К и давления  $P = 10$ – $20$  ата при составах реагирующей смеси от обедненного до



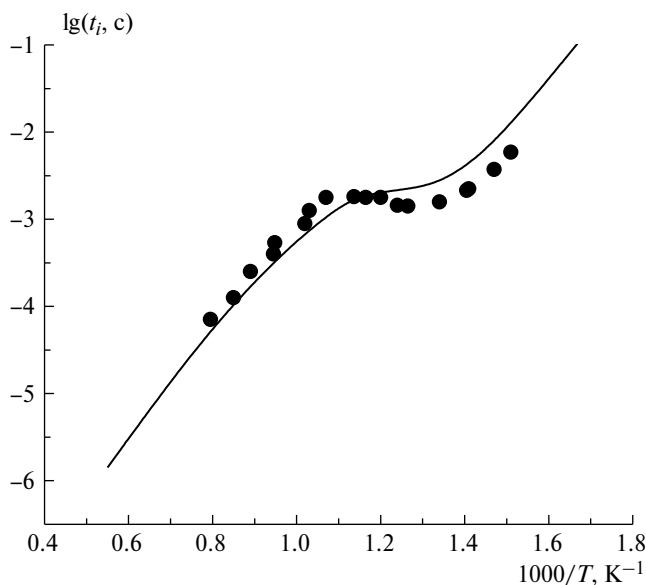
**Рис. 1.** Расчетные зависимости температуры от времени при самовоспламенении стехиометрических смесей изооктана  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_5\text{H}_{11}$  с воздухом при начальных температурах  $T_0 = 1053, 714$  и  $600$  К. Давление  $P = 20$  ата.

обогащенного горючим. Расчеты проводили по стандартной 0-мерной кинетической программе “КИНЕТ”, разработанной в ИХФ РАН [12] и по программе CHEMKIN [13].

На рис. 1 представлены типичные расчетные зависимости температуры от времени при самовоспламенении стехиометрической смеси изооктана  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_5\text{H}_{11}$  с воздухом, характерные для высокой, средней и низкой начальных температур. При высокой температуре (выше  $1000$  К) самовоспламенение протекает как одностадийное. При умеренной температуре ( $714$  К) самовоспламенение выглядит как двухстадийное, хотя на самом деле при такой и более низкой ( $600$  К) температурах самовоспламенение многостадийное. Это отчетливо видно на рис. 2, где представлены фрагменты температурной и кинетических кривых, полученных в расчете с низкой температурой  $T_0 = 600$  К. Первый ступенчатый подъем температуры на рис. 2 возникает при  $t \sim 0.1052$  с и соответствует возникновению холодного пламени. По истечении интервала времени, равного  $\sim 0.4$  мс, возникает голубое пламя (второй ступенчатый подъем температуры), а затем при  $t \sim 0.1058$  с возникает горячее пламя (третий подъем температуры). Именно так проявляется многостадийность самовоспламенения – последовательное появление холодного, голубого и горячего пламен. Ускорение реакции в холодном пламени – это следствие разветвления при распаде изомеризованного алкилгидропероксида  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2\text{H}$



**Рис. 2.** Расчетные зависимости температуры  $T$  и концентраций изомеризованного алкилгидропероксида  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2\text{H}$ , пероксида водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  и гидроксила  $\text{OH}$  от времени при самовоспламенении стехиометрической воздушной смеси изооктана  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_5\text{H}_{11}$ . Начальная температура  $T_0 = 600$  К, давление  $P = 20$  ата.



**Рис. 3.** Сравнение расчетных (кривая) и измеренных (точки [3]) зависимостей задержек самовоспламенения стехиометрических воздушных смесей изооктана  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_5\text{H}_{11}$  от температуры при давлении  $P = 20$  ата.

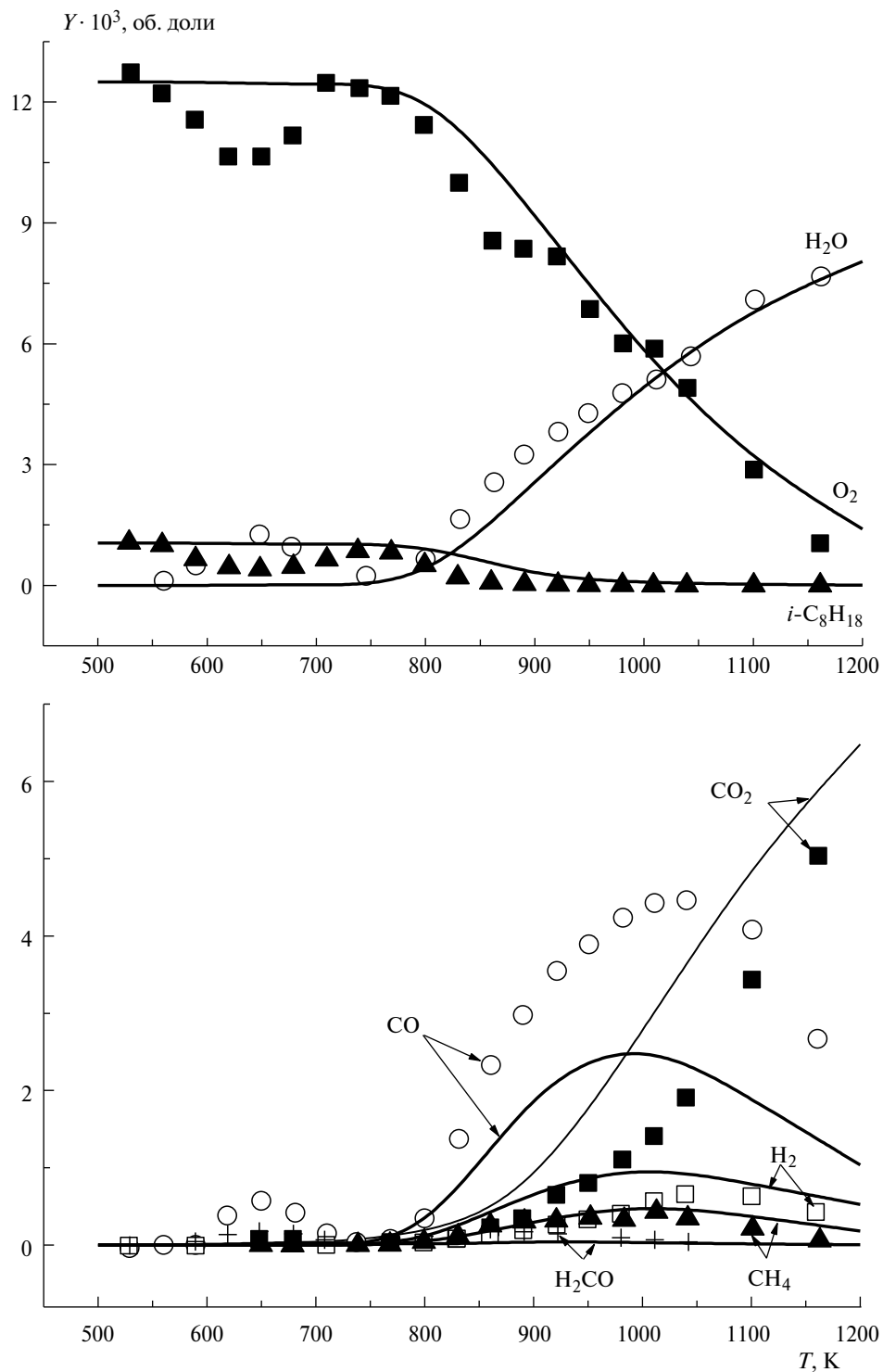
с образованием гидроксила и оксирадикала. Голубое пламя возникает благодаря разветвлению, вызванному распадом пероксида водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Это подтверждается поведением кинетических кривых для указанных пероксидов, а также двумя пиками на кинетической кривой для гидроксила. Подчеркнем, что в эксперименте вследствие возможных

пространственных неоднородностей поля температуры такое четкое разделение стадий по кривым осредненных параметров проявляется не всегда, однако в действительности оно локально реализуется.

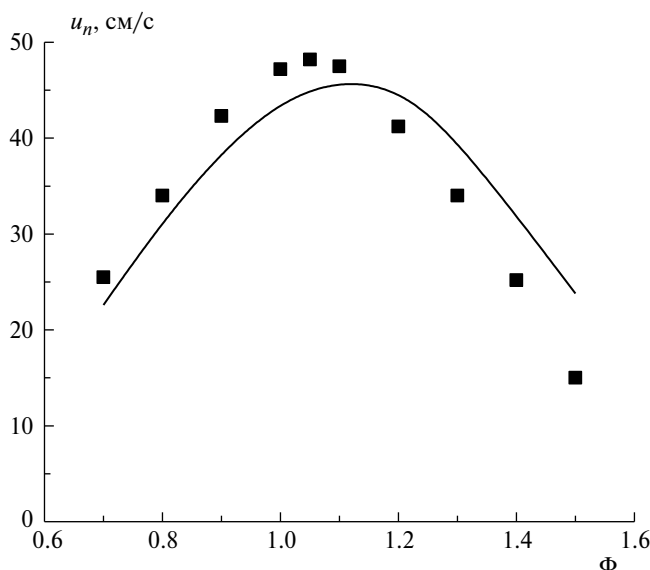
В качестве примеров на рис. 3 представлено сравнение расчетных (кривая) и измеренных (точки [3]) задержек самовоспламенения для стехиометрической воздушной смеси изооктана  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_5\text{H}_{11}$  при разной начальной температуре и давлении 20 ата, а на рис. 4 – сравнение расчетных (кривые) и измеренных (точки [3]) концентраций продуктов реакций при самовоспламенении изооктана  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_5\text{H}_{11}$  в струйном реакторе быстрого смешения при давлении 10 ата и времени пребывания 0.7 с. Полученное соответствие между расчетными и измеренными данными представляется удовлетворительным.

### *Распространение ламинарного пламени*

Новый ДКМ дополнительно проверили, сравнив на рис. 5 расчетную (кривая) и измеренную (точки [3]) зависимости скорости распространения ламинарного пламени  $u_n$  от коэффициента избытка горючего  $\Phi$  для воздушных смесей изооктана  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_5\text{H}_{11}$  при атмосферном давлении и начальной температуре  $T_0 = 353$  К. Расчет структуры и скорости одномерного ламинарного пламени проводили по программе, разработанной в [14].



**Рис. 4.** Сравнение расчетных (кривые) и измеренных (точки [3]) зависимостей концентраций исходных веществ ( $i-C_8H_{18}$  и  $O_2$ ) и продуктов реакции ( $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CH_2O$ ) при самовоспламенении стехиометрической воздушной смеси изооктана  $CH_3CH(CH_3)C_3H_7$  в струйном реакторе быстрого смешения. Давление  $P = 10$  ата, время пребывания – 0.7 с.



**Рис. 5.** Зависимость ламинарной скорости распространения пламени  $u_n$  от состава  $f$  для воздушных смесей изооктана  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_5\text{H}_{11}$  при атмосферном давлении и начальной температуре  $T_0 = 353$  К. Символы — опытные данные [3], линия — расчет.

#### Самовоспламенение от сжатия в условиях двигателя внутреннего сгорания

Самовоспламенение изооктана и других углеводородов от сжатия в условиях двигателя внутреннего сгорания (ДВС) исследовалось в ряде работ [2, 15, 16] еще в начале 1950-х годов. Обнаружено [2], что в этих условиях к области самовоспламенения на плоскости “степень сжатия — коэффициент избытка окислителя” (диаграмма в правой части рис. 6) вплотную примыкают зоны предпламенного свечения голубых и холодных пламен. В этих зонах происходит частичное реагирование вещества: убывают концентрации горючего и кислорода, возрастают давление и температура и появляются в некотором количестве промежуточные и конечные продукты реакции. Свечение в холодном пламени вызвано электронно-возбужденным формальдегидом  $\text{H}_2\text{CO}^*$ , а в голубом пламени — электронно-возбужденным формилом  $\text{HCO}^*$  [1, 17].

Как отмечено выше, а также в работах [6–9, 17], моделирование самовоспламенения углеводородов с использованием ДКМ показывает, что холодное пламя инициируется распадом алкилгидропероксида, при котором образуется весьма реакционноспособный радикал — гидроксил  $\text{OH}$ , а голубое пламя инициируется аналогичным распадом пероксида водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  также с образованием  $\text{OH}$ . У углеводородов, начиная с этана, эти стадии могут быть последовательно разделенными. Представляет интерес выяснить, как новый ДКМ согласуется

с известными экспериментальными данными по стадийности самовоспламенения от сжатия.

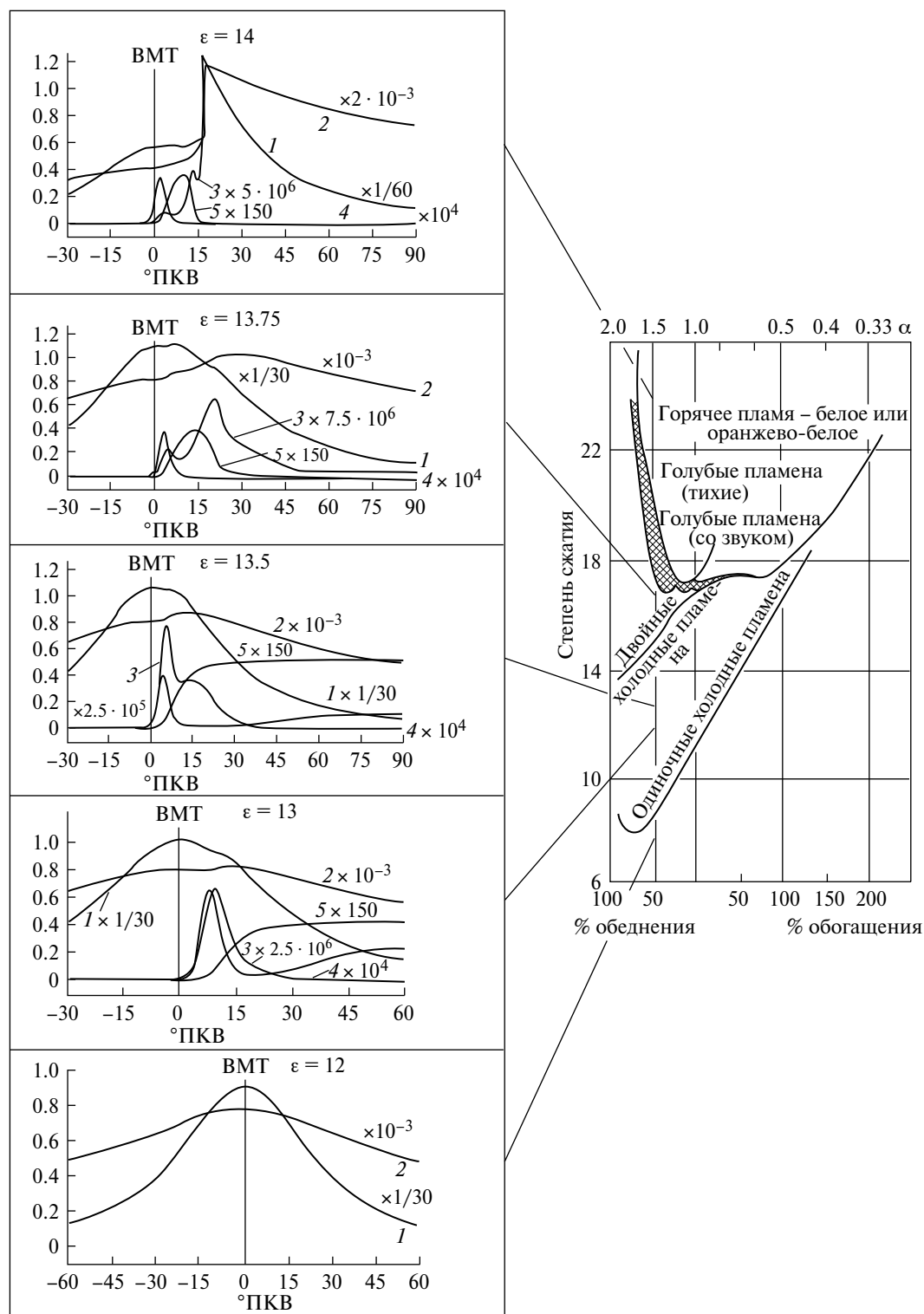
Ниже дается кинетическая идентификация стадий низкотемпературного окисления и самовоспламенения изооктана (2,2,4-триметилпентана  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$ ) в воздухе при сжатии поршнем. Для расчета химико-кинетических процессов, возникающих при сжатии газового объема движущимся поршнем, применили вычислительную программу CHEMKIN-PRO Release 15083 [13]. Стенки цилиндра ДВС считали адиабатическими, полагая, что пренебрежение теплообменом в быстром процессе сжатия не может внести заметного качественного изменения в результаты расчетов.

На рис. 6 представлены данные расчетов (слева) и эксперимента [2] (диаграмма справа). На расчетных графиках, построенных для разных степеней сжатия  $\epsilon$ , вдоль оси абсцисс отложено время в виде угла поворота коленчатого вала (ПКВ)  $\theta$  (в °ПКВ) и отмечено крайнее положение поршня (верхняя мертвая точка (ВМТ), 0° ПКВ), а вдоль оси ординат отложены: давление  $P$  в ата (кривая 1), температура  $T$  в К (2), а также объемные доли гидроксила  $\text{OH}$  (3), изооктилгидропероксида  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$  (4) и пероксида водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  (5). Все расчеты проведены для смеси с коэффициентом избытка воздуха  $\alpha = 1.5$  ( $\Phi = 0.667$ ). Для такой смеси в эксперименте получено отчетливое разделение границ одиночных холодных пламен, “двойных” холодных пламен, а также голубых и горячих пламен. Все остальные условия расчетов были такими же, как в эксперименте ( $T_0 = 343$  К,  $P_0 = 1$  ата, скорость вращения вала ДВС  $n = 1500$  об/мин).

При  $\epsilon \leq 12$  в расчете признаков протекания реакции практически нет. Так, при  $\epsilon = 12$  кривые давления и температуры почти симметричны относительно оси, отмечающей положение ВМТ. Такому поведению горючей смеси с  $\alpha = 1.5$  в эксперименте соответствует  $\epsilon \approx 9$ .

При  $\epsilon = 13$  на расчетных кривых давления и температуры при  $\theta \approx 7^\circ$  ПКВ наблюдается начало подъема, соответствующего тепловыделению от одиночного холодного пламени. Действительно, объемная доля  $\text{OH}$  достигает максимального значения при  $\theta \approx 9^\circ$  ПКВ, т.е. именно тогда, когда скорость распада изооктилгидропероксида максимальна. Что касается объемной доли  $\text{H}_2\text{O}_2$ , то она только возрастает. Появлению одиночного холодного пламени в горючей смеси с  $\alpha = 1.5$  в эксперименте соответствуют значения  $\epsilon \approx 9-15$ .

При более высоких значениях степени сжатия  $\epsilon$  в эксперименте [2], как полагают авторы этой работы, наблюдались “двойные” холодные пламена. По нашему мнению, на самом деле в их эксперименте



**Рис. 6.** Справа: границы одиночных холодных пламен и “двойных” холодных, голубых и горячих пламен при самовоспламенении изооктановоздушных смесей от сжатия в ДВС. Начальная температура  $T_0 = 343$  К, начальное давление  $P_0 = 1$  ата, скорость вращения вала  $n = 1500$  об/мин [2]. Слева: расчетные зависимости давления  $P$  (1), температуры  $T$  (2) и объемных долей гидроксила  $\text{OH}$  (3), изооктилгидропероксида  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_2$  (4) и пероксида водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  (5) от угла ПКВ для изооктановоздушной смеси с коэффициентом избытка воздуха  $\alpha = 1.5$ .

Таблица 2. Расчетные значения степени сжатия  $\epsilon$  и температуры конца сжатия  $T_c$  при  $T_0 = 343$  К,  $P_0 = 1$  ата,  $n = 1500$  об/мин,  $\alpha = 1.5$ 

Тип реакции	$\epsilon$	$T_c$ , К	Опытный диапазон $T_c$ , К [2]*
Видимой реакции нет	12	<786	<703
Одинокое холодное пламя	13	808	703–838
“Двойные” холодные пламена	13.5	816	838–882
Голубое пламя	13.75	820	882–914
Горячее пламя	14	>826	>914

\* Приближенная оценка по степени сжатия.

наблюдались разделенные холодное и голубое пламена, а не последовательно возникающие два холодных пламени. Другими словами, здесь проявлялась многостадийность самовоспламенения, характерная для низкотемпературного окисления углеводородов. Известно [1], что в лабораторных условиях периодические (или кратные) холодные пламена возникают лишь при незначительной глубине реакции и при наличии сильного охлаждения газа стенками сосуда: только тогда могут быть воссозданы условия для повторного начала холодно-пламенной реакции. Такие условия в ДВС не реализуются.

Судя по двойному пику объемной доли ОН, возникающему в процессе расширения газового объема после ВМТ, отдельные холодное и голубое пламена наблюдаются в расчете, начиная с  $\epsilon = 13.5$ . При этом на кривых давления и температуры второй пик практически не виден. Первый большой пик на кривой ОН соответствует максимальной скорости распада изооктилгидропероксида при  $\theta \approx 6^\circ$  ПКВ, а небольшой второй пик начинает формироваться при  $\theta \approx 7-8^\circ$  ПКВ и полностью формируется при  $\theta \approx 14^\circ$  ПКВ, когда изооктилгидропероксид еще продолжает распадаться. Хотя в этих условиях пероксид водорода  $H_2O_2$  только накапливается, процесс его распада протекает уже с заметной скоростью.

При  $\epsilon = 13.75$  в расчете наблюдается отчетливое разделение холодного и голубого пламен. В этом случае также наблюдается двойной пик ОН, однако объемная доля ОН здесь значительно выше, чем при  $\epsilon = 13.5$ . Как и ранее, первый пик соответствует распаду изооктилгидропероксида, причем максимальная скорость распада достигается при  $\theta \approx 4.2^\circ$  ПКВ. Второй пик, больший по амплитуде, соответствует распаду накопившегося пероксида водорода при  $\theta \approx 20^\circ$  ПКВ, когда скорость распада  $H_2O_2$  максимальна. Давление и температура здесь выше, чем в предыдущих расчетах, но имеют тот же порядок величины (сохранен масштабный

множитель). Горячее самовоспламенение в этих условиях не возникает.

С возрастанием степени сжатия интенсивность свечения голубого пламени увеличивается, перекрывая слабое свечение холодного пламени. В таких условиях общее свечение выглядит как свечение исключительно голубого пламени. По-видимому, именно поэтому нижнюю размытую границу области голубых пламен авторы [2] обозначили штриховой кривой. Появлению “двойных” холодных пламен (на самом деле разделенных холодного и голубого пламен) в горючей смеси с  $\alpha = 1.5$  в эксперименте соответствуют значения  $\epsilon \approx 15-17$ , а появлению исключительно голубых пламен – значения  $\epsilon \approx 17-19.5$ .

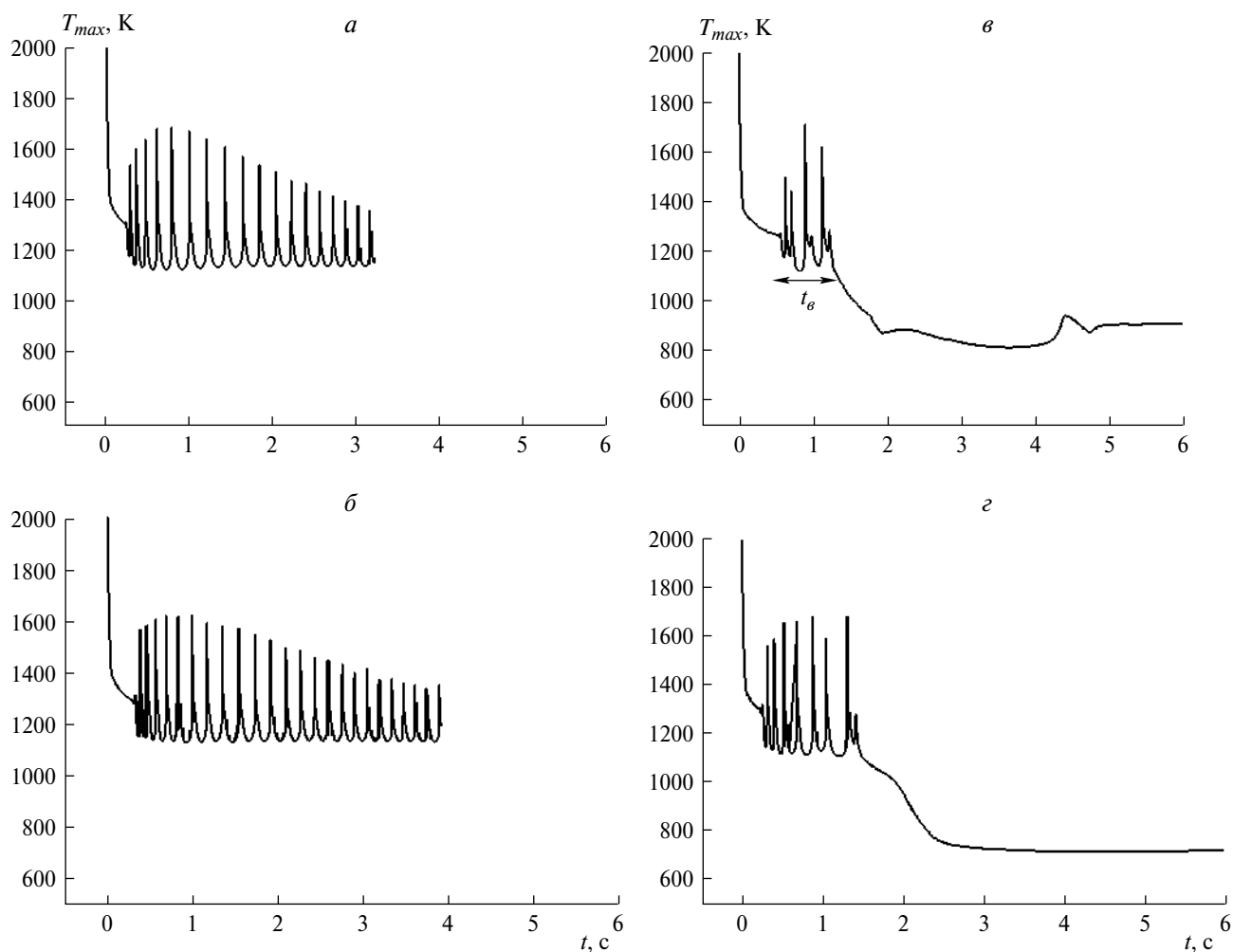
Наконец, при  $\epsilon = 14$  в расчете наблюдается горячее самовоспламенение. При этом амплитуда пиков давления и температуры увеличивается вдвое, а пик объемной доли гидроксила увеличивается на несколько порядков (максимум выходит за пределы графика). Появлению горячего самовоспламенения в горючей смеси с  $\alpha = 1.5$  в эксперименте соответствуют значения  $\epsilon > 19.5$ .

В табл. 2 проведено дополнительное сравнение результатов расчетов и экспериментов при разных температурах конца сжатия,  $T_c$  (значение температуры в ВМТ), соответствующих выбранным значениям степени сжатия  $\epsilon$ . В целом, сравнение результатов расчетов с экспериментальными данными позволяет сделать вывод, что расчеты качественно согласуются с данными эксперимента и дают возможность идентифицировать наблюдаемые явления.

#### *Горение капель октанов в условиях микрогравитации*

В [18–20] и более поздних работах тех же авторов сообщалось о новом, не наблюдавшемся ранее явлении радиационного затухания сферического горячего пламени вокруг одиночных капель индивидуальных углеводородных горючих (метанол





**Рис. 7.** Расчетные зависимости максимальной температуры газа  $T_{max}$  в окрестности капле четырех октанов – *n*-октана (*a*), 2-метилгептана (*б*), 2,2-метилгексана (*в*) и 2,2,4-триметилпентана (*г*) – при горении в воздухе в условиях микрогравитации. Давление  $P = 0.1$  МПа, начальный диаметр капли  $D_0 = 2.8$  мм, толщина зажигающего слоя  $L = 0.525$  см.

и *n*-гептан) с их последующим низкотемпературным “холоднопламенным” (по терминологии из [18–20]) горением в условиях микрогравитации на Международной космической станции, а также о расчетных исследованиях этого явления. Такое низкотемпературное горение капле без видимого пламени, т.е. беспламенное горение, иногда сопровождалось многократными вспышками горячего пламени.

В работе [21] на основе математической модели горения капли [22], дополненной учетом излучения сажи, и ДКМ окисления и горения *n*-гептана [23], дополненного полуэмпирическим механизмом сажеобразования [24], воспроизведены все основные особенности обнаруженного явления и предсказано существование новых режимов беспламенного горения капле. В работе [25] аналогичные результаты получены для капле

*n*-додекана. Выполненные расчеты показали, что после радиационного погасания горячего пламени капля может продолжать испаряться благодаря экзотермическому низкотемпературному окислению паров горючего с многократными вспышками голубого (а не холодного) пламени при характерной температуре 980–1000 К. Детальный анализ результатов расчета показывает, что регулярные всплески температуры возникают вследствие термического распада пероксида водорода – разветвления с выходом гидроксильных радикалов.

Для дополнительной проверки нового ДКМ на основе модели горения капли [21] исследовали влияние изомеризации горючего на горение капли начального диаметра  $D_0 = 2.8$  мм в воздухе в условиях микрогравитации. Эта задача – одна из задач космического эксперимента “Зареву”, проводимого Роскосмосом в 2017 г. на Международной

космической станции совместно с НАСА. В проведенных расчетах температуру и давление воздуха выбирали равными 293 К и 1 атм соответственно. Таким образом, для капель четырех исследуемых жидких октанов в расчетах использовались существенно одинаковые начальные условия. Зажигание нагретой проволокой или электрическим разрядом, применяемое в космических экспериментах, в расчетах моделировалось размещением вокруг капли сферического слоя шириной  $L$  с высокой температурой, приводящего к возникновению горячего пламени. Далее вследствие радиационного затухания горячего пламени температура газа вокруг капли снижалась, однако капля продолжала интенсивно испаряться вследствие того, что в ее окрестности продолжали протекать низкотемпературные экзотермические реакции.

На рис. 7 проведено сравнение расчетных зависимостей максимальной температуры газа  $T_{max}$  вокруг капель различных октанов от времени. Видно, что после радиационного затухания горячего пламени (начальный спад температуры) капли всех рассматриваемых октанов продолжают гореть, причем максимальная температура газа вокруг капли какое-то время  $t_b$  (см. рис. 7в) не падает ниже ~1100 К. Горение капель сопровождается всплесками температуры, которые соответствуют вспышкам голубого и горячего пламен. Амплитуда этих всплесков и продолжительность периода времени  $t_b$  максимальны для капли н-октана (рис. 7а). По мере увеличения разветвленности молекулы октана (последовательный переход от н-октана к 2-метилгептану, 2,2-метилгексану и 2,2,4-триметилпентану) амплитуда всплесков температуры и продолжительность периода  $t_b$  уменьшаются, а максимальная температура газа вокруг капли снижается (до 800 К на рис. 7в и до 700 К на рис. 7г). Оказалось, что температурные зависимости, полученные для горения капель, ведут себя качественно так же, как аналогичные зависимости при самовоспламенении гомогенных топливно-воздушных смесей. Известно, что скорости окисления и горения гомогенных воздушных смесей нормальных и изомеризованных алкановых углеводородов в низкотемпературной области отличаются друг от друга, причем у горючих с разветвленными молекулами эти скорости меньше. Из рис. 7 следует, что у жидких капель скорости окисления и горения тоже уменьшаются по мере увеличения разветвленности молекулы при переходе от н-октана к эталонному изооктану (2,2,4-триметилпентану).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен обобщенный детальный кинетический механизм окисления и горения октанов. Механизм включает главные процессы, определяющие

скорость реакции и образование основных промежуточных и конечных продуктов, и имеет статус неэмпирического ДКМ, так как все элементарные реакции имеют кинетическое обоснование.

Важнейшая отличительная особенность предложенного ДКМ – проявление стадийности в виде холодных и голубых пламен при низкотемпературном самовоспламенении октанов. В работе выполнены расчеты самовоспламенения и горения гомогенных смесей различных октанов с воздухом в широком диапазоне начальных условий, а также горения капель жидких октанов в условиях микрогравитации. Проведено сравнение результатов расчетов с экспериментальными данными.

Файл с данными кинетического механизма и соответствующими термодинамическими данными будет размещен на сайте [www.combex.ru](http://www.combex.ru).

Работа выполнена в рамках проекта Российского научного фонда (грант № 14-13-00082П) и в рамках космического эксперимента “Зарево”.

## 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. Sarathy S.M., Westbrook C.K., Mehl M. et al. // Combust. and Flame. 2011. V. 158. P. 2338.
4. Westbrook C.K., Warnatz J., Pitz W.J. // Proc. 22th Intern. sympos. on Combust. Pittsburgh: The Combust. Inst., 1988. P. 893.
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., 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. Басевич В.Я., Беляев А.А., Медведев С.Н., Посвянский В.С., Фролов С.М. // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 10. С. 32.
10. Сергеев С.С., Фролов С.М., Басара Б. // Горение и взрыв. 2017. Т. 10. № 2. С. 26.
11. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982.
12. Азатян В.В., Коган А.М., Нейгауз М.Г., Поройкова А.И., Александров Е.Н. // Кинетика и катализ. 1975. Т. 16. № 3. С. 577.
13. CHEMKIN-PRO Release 15083 (17.04.2009); <http://www.advanceduninstaller.com/CHEMKIN-PRO-Release-15083-0cb0c8b7ec35efaa87b700db705a6e1d-application.htm>

14. *Беляев А.А., Посвянский В.С.* // Алгоритмы и программы. Информ. бюлл. гос. фонда алгоритмов и программ СССР. 1985. № 3. С. 35.
15. *Egerton A.C., Moore N.P.W., Lyn W.T.* // Nature. 1951. V. 167. P. 191.
16. *Gaydon A.G., Moore N.P.W., Simonson J.P.* // Proc. Roy. Soc. 1955. V. A230. P. 1.
17. *Ohta Y., Furutani M.* // Arch. Combust. 1991. V. 11. № 1–2. P. 43.
18. *Dietrich D.L.* // AIAA Aerospace Sciences Meeting. Orlando, Florida, 2010; doi: 102514/6.2010–1110.
19. *Farouk T., Dietrich D.L.* // Combust. Theory and Modelling. 2011. V. 15. № 4. P. 87.
20. *Nayagam V., Dietrich D.L., Ferkul P.V. et al.* // Combust. and Flame. 2012. V. 159. P. 3583.
21. *Фролов С.М., Басевич В.Я., Медведев С.Н.* // ДАН. 2016. Т. 470. № 4. С. 427.
22. *Басевич В.Я., Беляев А.А., Медведев С.Н., Посвянский В.С., Фролов Ф.С., Фролов С.М.* // Хим. физика, 2010. Т. 12. № 12. С. 50.
23. *Басевич В.Я., Беляев А.А., Фролов С.М.* // Хим. физика. 2010. Т. 29. № 12. С. 41.
24. *Басевич В.Я., Медведев С.Н., Фролов С.М., Фролов Ф.С., Басара Б., Пришинг П.* // Горение и взрыв. 2016. Т. 9. № 3. С. 36.
25. *Фролов С.М., Басевич В.Я., Медведев С.Н., Фролов Ф.С.* // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 4. С. 38.