

# ХИМИЯ ВОЛН ГОРЕНИЯ ВЕЩЕСТВ СО СЛОЖНЫМ СТРОЕНИЕМ МОЛЕКУЛ РЕАГЕНТОВ. 1. СТРУКТУРА ФРОНТА БОГАТОГО ПЛАМЕНИ ИЗОПЕНТАНА

Г. И. Ксандопуло<sup>1,2</sup>, Л. И. Копылова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем горения, 480012 Алматы, Казахстан, ksand@nursat.kz

<sup>2</sup>НПО «Пламя», 480012 Алматы, Казахстан

Представлены результаты исследования структуры низкотемпературной реакционной зоны фронта ламинарного бунзеновского пламени *изо*-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> (2-метилбутан), горящего при атмосферном давлении. Методом масс-спектрального зондирования изучено пламя предварительно перемешанной смеси *изо*-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>+O<sub>2</sub>+Ar с коэффициентами избытка топлива 1,7. На основе экспериментально полученных профилей концентраций и температур рассчитаны профили потока массы, суммарные скорости реакций потребления и расходования веществ, баланс по веществу, профили объемных скоростей тепловыделения. Полученные результаты свидетельствуют о наличии во фронте пламени обширной зоны низкотемпературной конверсии изопентана. Установлено, что среди продуктов, отобранных микропробником из различных точек фронта, лишь часть является результатом превращений в низкотемпературной зоне, а именно: кислород, изопентан, вода, монооксид углерода, пропан, метан, метанол. Этилен, пропилен, диоксид водорода и формальдегид присутствуют в низкотемпературной зоне в незначительном количестве и являются вторичными продуктами превращения метильного и пропильного радикалов. Высказано предположение, что установленная закономерность — результат конкурирующего взаимодействия двух механизмов конверсии топливной смеси: автокатализа и теплового автоускорения. На основе предложенного ранее механизма окислительного пиролиза по схеме внутримолекулярной квадратичной гибели показана наблюдаемая в эксперименте фрагментация молекулы изопентана. В отличие от *n*-пентана в продуктах конверсии изопентана обнаружено образование метилового спирта.

Ключевые слова: монофронт, бифронт, наислороженные молекулы топлива.

## ВВЕДЕНИЕ

Воспламенение горючих смесей со сложным строением молекул топлива характеризуется двустадийностью конверсии топлива. В результате многих исследований показано, что причиной этого служит конкурирующее взаимодействие двух механизмов потребления топлива — низкотемпературного (500 ÷ 700 К) и высокотемпературного [1], которые проявляются, как правило, при атмосферном и более высоких давлениях.

Настоящая работа продолжает исследования [2–11], посвященные изучению структуры фронта углеводородных пламен с параметрами их горючих смесей, соответствующих диаграммам самовоспламенения. В этих работах было установлено, что не все смеси, характеризующиеся двустадийностью на диаграмме самовоспламенения, дают стационарные стадийные

пламена с разделенными фронтами холодного и горячего пламен. Однако в структуре единого фронта пламени были установлены низкотемпературные зоны ( $\Delta T \approx 0 \div 200$  К), в пределах которых топливо на 25 ÷ 50 % конвертируется в промежуточные продукты, типичные для механизма цепного автокатализа. Доля конвертируемого топлива в зоне низких температур при соответствующих начальных значениях концентрации ( $C_0$ ), температуры ( $T_0$ ) и давления ( $p_0$ ) может быть пренебрежимо мала либо может достигать 45 ÷ 50 %. При этом на профиле концентрации атомов водорода и радикалов гидроксида в пределах низкотемпературной зоны наблюдались горизонтальные участки [10, 11], свидетельствующие о возникновении сателлитного процесса (по отношению к высокотемпературному) разветвления цепи. С использованием метода замораживания отобранных проб, а также полярографии были зарегистрированы [8, 9] различные по форме сигналы электронного парамагнитного резонан-

Работа выполнена по заказу Ливерморской национальной лаборатории США (контракт № В307951).

са, идентифицированные как различные пероксидные радикалы и пероксидные соединения. В рассматриваемой зоне фронта наблюдался отрицательный температурный коэффициент скорости убыли топлива и кислорода, скорости накопления пропилена, пропана и других веществ.

Анализ этих экспериментальных фактов позволил заключить, что главной особенностью механизма конверсии топлива в этой зоне является цепной автокатализ. К сожалению, в обширной литературе по структуре фронта представлены преимущественно пламена, горящие при низких давлениях [2, 3]. Параметры горючих смесей таких пламен остаются за пределами диаграмм стадийного самовоспламенения, и в структуре их фронта практически исключена возможность наблюдения низкотемпературной конверсии топлива. Тем не менее следует указать на работу Прескотта и Авери (см. [2, с. 55]) по структуре фронта пропановоздушного пламени, выполненную при давлении, близком к атмосферному ( $p = 2,5 \cdot 10^{-2}$  МПа), в которой наблюдался фронт шириной 2 мм, причем ширина зоны свечения составляла 0,2 мм. Спад концентрации пропана и кислорода и небольшое нарастание концентрации диоксида углерода авторы наблюдали начиная с 2 мм до зоны свечения, т. е. при  $\Delta T \approx 0 \div 200$  К.

Давление оказывает первостепенное влияние как на стадийность при самовоспламенении, так и на структуру фронта волны горения. В связи с практической значимостью таких пламен представляется необходимым детальное изучение механизма конверсии топлива во фронте пламени в части автокаталитической компоненты этого механизма.

В зонах сжигания жидкого топлива с окислителем в различных камерах горения при смешении топливных компонентов возможно возникновение локальных объемов с переменной концентрацией топлива и температуры при некотором давлении в камере, соответствующем значениям на диаграммах самовоспламенения. Представляет интерес исследование возможности возникновения стационарной стадийности, которая может обусловить акустический резонанс по какой-либо моде камеры горения вследствие мгновенного возникновения раздвоенного фронта. Отсутствие детальных представлений о механизме «уширения» низкотемпературной зоны, ведущем к критиче-

скому моменту: отрыву этого участка фронта, образованию холодного пламени и потере пламенем устойчивости, определяет актуальность всестороннего изучения структуры фронта стадийных пламен.

В ряде работ, посвященных численному анализу кинетических схем общего механизма конверсии и топлива в пламенах, низкотемпературные превращения не учитываются. Это оправдано лишь для узкого диапазона значений  $C_0$ ,  $T_0$ ,  $p_0$ , не входящих в пределы диаграммы самовоспламенения.

В исследованиях [12–17] рассмотрены детальные кинетические схемы низкотемпературной конверсии углеводородов с участием кислородонасыщенных молекул таких, как пероксигидропероксиды и различные продукты их распада в карбонилсодержащие молекулы.

Авторы работы [12], посвященной разработке сокращенной кинетической схемы окисления длинноцепочных молекул, выделили блок реакций первичного окисления *n*-гептана через гидропероксиалкилпероксидные радикалы и карбонилгидропероксиды, распад которых с низкотемпературным разветвлением или изомеризация приводят к производным тетрагидрафурана и изомеров гептана, соединениям с эпоксигруппами, к гетероциклам и циклическим эфирам. Опубликован также ряд работ [13–17], в которых начальные низкотемпературные процессы включены в расчетные кинетические схемы. Использование механизма первичного окисления позволило описать низкотемпературное воспламенение при повышенных давлениях. К примеру, в работе [12] установлено, что 80 % *n*-гептана при  $p_0 = 10$  атм и низких температурах ( $\approx 620$  К) окисляется через кетогидропероксиды в диапазоне температур до 600 К. В работе [14] представлены экспериментальные данные по окислению додекана; авторы указывают на образование молекул, содержащих две-три гидропероксидные группировки, а также пять и более карбонильных групп при возрастании температуры смеси не более чем на 200 К.

Исследование роли низкотемпературной компоненты в общем механизме окисления углеводородов проведено, однако, в экспериментах по самовоспламенению с использованием проточных и других реакторов.

В условиях же фронта пламени смесей, охватываемых диаграммой двустадийного самовоспламенения, благодаря диффузии атомов

водорода в свежую смесь скорость зарождения углеводородных радикалов и скорость реакции низкотемпературных превращений углеводородов возрастают на  $8 \div 9$  порядков. При этом температура начала превращения горючей смеси такого состава снижается на  $150 \div 200$  К по сравнению с данными диаграммы самовоспламенения.

Настоящая работа посвящена исследованию особенности структуры фронта пламени сложных молекул топлив с третичным атомом углерода на примере изопентана.

### ЭКСПЕРИМЕНТ

Ламинарное пламя  $изо-C_5H_{12} + O_2 + Ar$  (5,25 %  $C_5H_{12}$ , 24,75 %  $O_2$ , 70 %  $Ar$ ), соответствующее коэффициенту избытка окислителя  $\alpha = 1,7$ , стабилизировалось на конической горелке из пирекса или кварца с внутренним диаметром 8 мм.

Подача кислорода и аргона регулировалась с помощью игольчатых вентиля и контролировалась манометрами с калиброванными на определенный расход капиллярами. Топливо в жидкой фазе переводилось в предварительно вакуумированный баллон, который помещался в термостатированный блок. Дозирующим вентиляем регулировался поток топлива, который, смешиваясь с аргоном и кислородом, поступал в горелку.

Длина пути газов от смесителя до горелки составляла более 2 м, на этом участке горючая смесь гомогенизировалась и ее течение приобретало ламинарный характер. Коническое сопло на выходе из горелки обеспечивало равномерный профиль скоростей горючей смеси. Для дополнительной стабилизации газового потока в нижней части горелки помещали навивку из стеклянных нитей.

Состав исходной горючей смеси контролировался в режиме непрерывного напуска с использованием конического пробоотборника с углом раствора  $15^\circ$  и масс-спектрометра МХ-1304, на котором развертка спектра управлялась программным устройством и системой, осуществляющей идентификацию и анализ пробы. В экспериментах использовался  $изо-C_5H_{12}$ , произведенный компанией «Fluka». Содержание примесей в аргоне высшего сорта 0,008 %. Состав кислорода также контролировался с помощью масс-спектрометра. Основной примесью в кислороде является азот, содержание последнего в баллоне достигало 1 %. Давле-

ние атмосферного воздуха 91 кПа, температура окружающей среды 293 К.

Измерения температур во фронте исследуемых пламен проводились, как и в [1, 2], термодарами Pt/Rh (6 %)-Pt/Rh (30 %) прямоугольной формы с диаметром проводов  $30 \div 35$  мкм и длиной плеча, равной  $2 \div 3$  диаметрам спая. Для исключения каталитических эффектов поверхность термодар покрывалась слоем проплавленного диоксида кремния толщиной  $3 \div 5$  мкм. Термодара вводилась в пламя со стороны холодной топливной смеси с помощью специального устройства [2, 3].

Отбор проб из пламени проводился, как и в [2, 3], с помощью широко используемых в практике современных исследований кварцевых неохлаждаемых микрозондов с диаметром отверстия  $20 \div 30$  мкм и внешним диаметром 100 мкм. За начало отсчета по нормали к фронту принята внутренняя граница зоны свечения ( $z = 0$ );  $z = -\infty$  — сторона поступающего топлива.

На основе полученных в эксперименте профилей концентраций и температур рассчитаны профили массовых потоков стабильных веществ, вычислен баланс сохранения элементов С, Н, О, суммарные скорости веществ, объемная скорость тепловыделения. Все вычисления выполнены по стандартной методике, достаточно подробно изложенной в работах [2, 3, 18].

Для нахождения суммарной скорости реакции какого-либо компонента следует учесть градиент его концентрации, обусловленный диффузией. Поскольку рассматривается реакция в потоке, задача сводится к нахождению доли общего потока массы  $i$ -го компонента через единицу площади фронта:

$$G_{i,n} = \frac{M_i}{M_n} \left( X_{i,n} - \frac{D_{i,n}}{\bar{V}_n} \frac{dX_{i,n}}{dz} \right).$$

Здесь  $n$  — номер точки по фронту пламени,  $M_i$  — молекулярная масса соединения,  $\bar{M}_n$  — средняя молекулярная масса реагирующей смеси в точке  $n$ ,  $X_{i,n}$  — мольная доля  $i$ -го соединения в точке  $n$ ,  $D_{i,n}$  — коэффициент бинарной диффузии  $i$ -го соединения в точке  $n$ ,

$$D_{i,n} = \frac{U_{D,i}^T + XT_n}{K_{i,T}} \frac{dz}{dT},$$

$\bar{V}_i$  — средняя массовая скорость потока,  $U_{D,i}^T$  — линейная скорость диффузии и термодиффузии,  $d/dz$  — градиент по фронту,  $z$  —

расстояние по нормали к фронту пламени,  $K_{i,T}$  — термодиффузионное отношение,

$$K_{i,T} = 0,25X_i(1 - X_i)\frac{M_i - \bar{M}}{\bar{M}}.$$

Суммарная скорость химической реакции ( $K_i$ ) представляет собой общую мольную скорость накопления и убыли веществ в единице объема в результате реакции. Она выводится из уравнения сплошности и означает сток массы за счет реакции:

$$K_i = \frac{\rho_0 U_0}{AM_i} \frac{dG}{dz}.$$

Здесь  $\rho_0$  — плотность исходной газовой смеси,  $U_0$  — скорость горения смеси,  $A$  — отношение поперечных сечений трубок тока в точках  $z = -\infty$  и  $z \leq 0$ , близкое по величине к отношению  $T_r/T_0$ ,

$$A = \left(\frac{T_0}{T}\right)^{y-1} \left[ \frac{M_0 V_0}{\varphi_{i,0}} \left( \frac{X_i}{M} - \frac{X_{i,0}}{M_0} \right) + 1 \right],$$

где  $\varphi = dX_i/dz = \text{const}$ ,  $y = 1,75X_{i,0}$  — концентрация инертного компонента при  $z = 0$  и в произвольной точке.

Объемная скорость тепловыделения  $F$  во фронте пламени рассчитывалась с использованием значений  $K_i$  и соответствующих энтальпий  $H_i$ :

$$F = \sum H_i K_i.$$

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно установленным в [2, 3, 18] соотношениям, определяющим безразмерный параметр мощности дискового стока, состав отбираемой пробы соответствует точке, которая в невозмущенном потоке находится от плоскости отверстия ( $d = 20$  мкм) зонда на расстоянии  $\approx 0,100$  мм вверх по потоку. Такая величина сдвига относится к высокотемпературной зоне фронта. В низкотемпературной зоне, где изменение скорости потока определяется в основном отношением  $T_z/T_0$ , это расстояние несколько меньше. Кроме того, следует учесть, что на этом участке доля вещества, вошедшего в состав отбираемой пробы из отдаленных слоев, существенно уменьшается по мере удаления от

плоскости отверстия зонда в сторону невозмущенного потока. Но так как эта часть пробы относится к составу реакционной смеси с меньшей долей превращения, наблюдаемая в экспериментах низкотемпературная конверсия горючей смеси отражает несколько заниженную степень превращения по сравнению с той, которая относится к месту положения зонда. Пусть доля объекта пробы, отобранной на расстоянии 0,1 мкм от зонда, составляет 10 % от общего объема пробы, тогда соответствующая погрешность, которая возникает на кривой баланса, окажется не более  $4 \div 5$  %, так как концентрация аргона в смеси составляет 70 %.

Кроме требования о соотношении между параметрами потока, размерами зонда и скоростью отбора пробы необходимо также выполнение еще двух условий:

1) введение зонда в реагирующий поток не должно вносить существенных изменений в профиль распределения веществ в потоке и в профиль температуры;

2) после отбора пробы дальнейшее протекание реакции в пределах пробоотборника должно быть заторможено или, лучше, остановлено.

Достаточно полно эти стороны влияния зонда обсуждались в работах [2, 3, 18], где сопоставлены результаты исследований, из которых следует, что пробоотборник с углом раствора  $15^\circ$  не меняет профиля температуры, но сдвигает его вниз по потоку. При внешнем диаметре зонда в 5–6 раз больше используемого и с углом раствора  $\approx 40^\circ$  (молекулярный напуск) величина сдвига при давлении  $\approx 6$  кПа составляет 0,5 мм, что с поправкой на атмосферное давление сократится в 20 раз. Кроме того, так как угол раствора использованного нами конуса и размер его отверстия меньше, то наблюдаемый сдвиг составляет  $\approx 20$  мкм. Направление сдвига из-за формы зонда противоположно направлению сдвига, который возможен при стоке в зонд. Поэтому сдвиг в той или иной мере компенсируется. Величина вводимого зондом возмущения в потоке газовой смеси не видна на теневых фотографиях при 25-кратном увеличении [2].

Переходя к анализу влияния второго фактора на состав анализируемой пробы, прежде всего отметим, что проба, отобранная из атмосферных пламен, замораживается существенно глубже, чем проба из пламен, горящих при давлениях  $15 \div 60$  кПа, так как давление на выхо-

де из зонда (в первой ступени системы непрерывного напуска в масс-спектрометр) составляет  $\approx 3,86$  Па. В наших условиях давление изменяется с 100 кПа до 40 Па. Однако это не обеспечивает полной остановки реакций, в которых участвует радикал. Например, при отборе пробы метильный, этильный, пропильный и другие радикалы способны дать на стенке пробоотборника углеводород, пероксид, гидропероксид либо олефин. При соударении этих же радикалов с молекулярным кислородом также возможно образование олефинов и др. Поэтому, если в реагирующей смеси, отобранной из низкотемпературной зоны, обнаружены олефины, то их происхождение можно трактовать как распад пероксидных и гидропероксидных радикалов после отбора. Эти опасения (о последующем превращении радикалов в системе отбора) в действительности малозначимы, так как концентрация любых углеводородных радикалов в этой зоне пламени не превышает  $10^{-10} \div 10^{-12}$  моль/см<sup>-3</sup>, что приблизительно в  $10^4 \div 10^5$  раз меньше измеряемых концентраций исходных, промежуточных и конечных веществ.

Главное опасение, касающееся остановки химических процессов в пределах зонда, связано с тем, что при отборе проб из низкотемпературной зоны зонд пересекает высокотемпературную зону. При этом верхняя часть зонда диаметром  $4 \div 6$  мм разогревается с внешней стороны горячими газами равновесной зоны пламени. Разогрев стенок с внутренней стороны не превышает 800 К. Протяженность этой зоны  $0,2 \div 0,3$  см. Время контакта пробы при  $p \approx 10^{-2}$  Па с разогретой стенкой не более  $10^{-3}$  с, что, как следует из литературы, существенно меньше характерных времен реакций пиролиза либо окисления в этих условиях ( $0,2 \div 1$  с). Кроме того, в экспериментах с вводом зонда в пламя с холодной стороны [2, 4] убедительно показано, что до точки, где температура возрастает до  $\approx 350$  К, наблюдается удовлетворительная сходимости кривых распределения мольных долей потоков веществ с данными, полученными при введении зонда с горячей стороны пламени. Более глубокое продвижение зонда с холодной стороны вызывает заметное возмущение потока.

Рассмотрим возможные погрешности при измерении профиля температуры. Выше было отмечено, что термопара, в отличие от пробоотборника, вводится в пламя с холодной сторо-

ны фронта (см. [2, с. 55]). Поэтому она оказывает на поток противоположное (сдвиг) по сравнению с зондом влияние. Проанализируем два фактора, обуславливающие погрешности измерений:

- 1) аэродинамические возмущения, вызываемые обтеканием термопары газовым потоком;
- 2) теплообмен термопары со средой.

В [2] рассмотрена возможность турбулизации потока при обтекании термопары диаметром  $d \approx 30 \div 60$  мкм. Показано, что при  $T = 1000$  К (плотность воздуха  $\rho = 0,35$  кг·м<sup>-3</sup>, вязкость  $\eta = 4,17 \cdot 10^{-5}$  кг·м<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>) и скорости потока 1 м/с число Рейнольдса составит  $Re = \rho V d / \eta \approx 5$ , что значительно меньше критического значения.

В данной работе  $d = 60 \div 70$  мкм и погрешность из-за турбулизации потока существенно не влияет на форму и положение профиля температуры во фронте. К более заметным погрешностям приводит теплоотвод вдоль проволоки в случае, когда спай расположен на вершине острого угла, образуемого проволоками. Термопара П-образной формы и с довольно длинным плечом ( $\approx 10$  диаметров спая) практически свободна от данного рода погрешности. Однако при зондировании конических пламен это возможно лишь при толщине спая  $10 \div 15$  мкм. В [2, с. 115] показано, что разность температур газа и спая ( $d = 50$  мкм) платиноплатинородиевой термопары около 8 К. В настоящей работе при диаметре спая  $60 \div 70$  мкм длина плеча составляет  $3d$ , т. е.  $180 \div 210$  мкм.

При  $0,02 < Re < 44$  разность температур газа и спая мало изменяется ( $\Delta K \approx 8$  К) с возрастанием мощности теплового стока до  $\approx 40$  мкВт, происходящего посредством излучения и теплоотвода через поверхность площадью  $S = 3,9 \cdot 10^{-9}$  м<sup>2</sup> при  $d = 50$  мкм и коэффициенте теплообмена  $\approx 1,3 \cdot 10^3$  Вт·м<sup>-2</sup>·К<sup>-1</sup>. Длина плеча 210 мкм составляет незначительную долю от половины высоты конуса, равной  $\approx 15$  см. Форма термопары позволяет располагать ее с помощью передвижного устройства с холодной стороны фронта параллельно образующей конуса пламени в заданную точку  $z$ . Шаг перемещения в горячей зоне  $(0,3 \div 0,6)d$ , а в холодной  $(2 \div 3)d$ .

Приведенные выше оценки погрешности измерений дополняются данными профилей температуры и материального баланса в пределах фронта.

В исследованном пламени заметное уве-

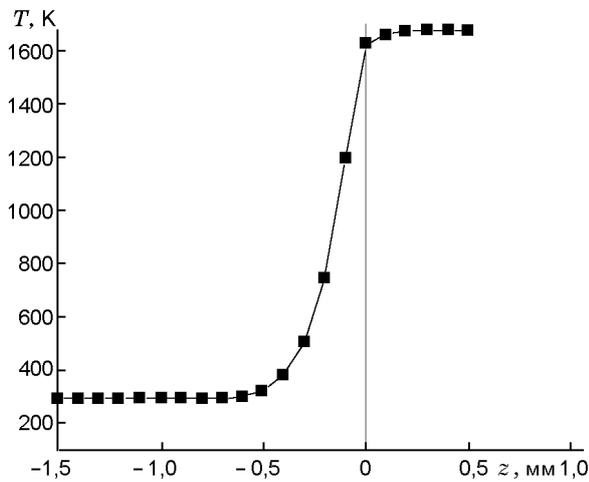


Рис. 1. Профиль температуры во фронте пламени смеси изопентан — кислород — аргон

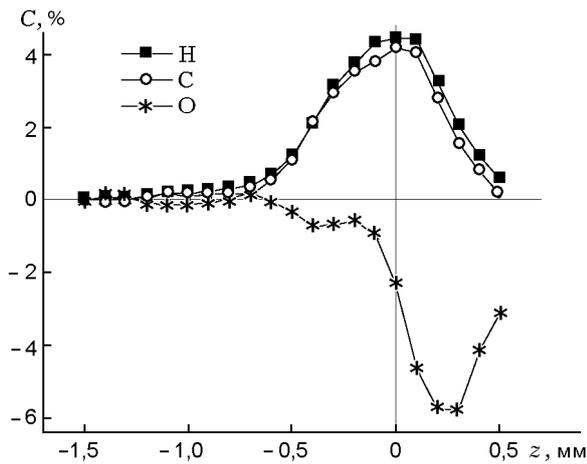


Рис. 2. Баланс элементов в пламени изопентана

личение температуры наблюдается в предпламенной зоне на расстоянии  $z = 0,6$  мм от внутренней границы зоны свечения (рис. 1). Наибольшая температура 1660 К зарегистрирована в светящейся зоне.

В отобранной пробе кроме исходных компонентов (изопентан, кислород и аргон) зарегистрированы  $C_3H_8$ ,  $C_3H_6$ ,  $HCNO$ ,  $C_2H_4$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $C_2H_2$ ,  $CH_3OH$ ,  $H_2O$ ,  $CH_4$ ,  $H_2$ . Результаты вычисления баланса по элементам С, Н и О представлены на рис. 2. Максимальное отклонение баланса концентраций Н, С и О наблюдается в горячей части фронта, где в точке  $z = 0$  превращение по компонентам С и Н достигает 4,5 %, отклонение (недостаток) по кислороду составляет 2,5 %, что в абсолютном

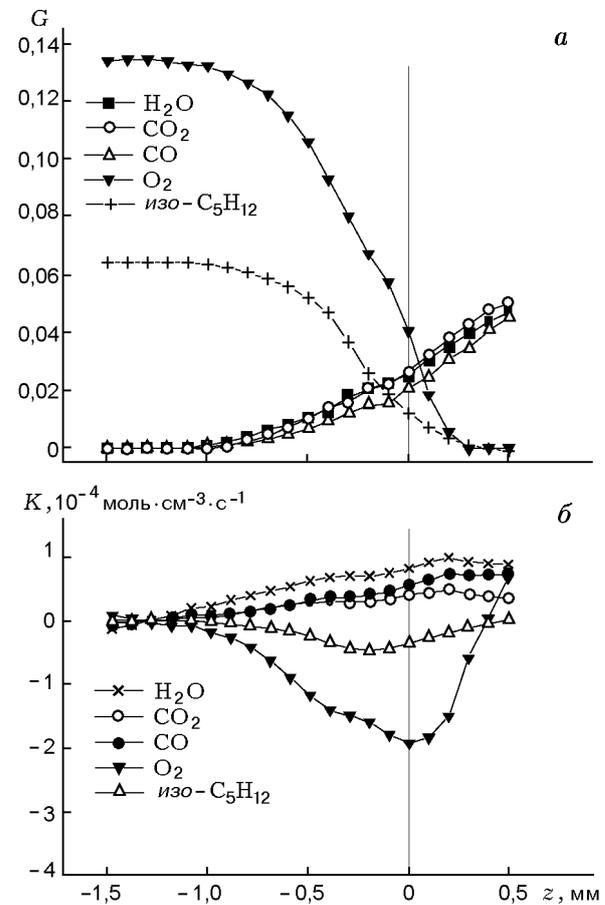


Рис. 3. Потoki массы веществ (а) и суммарные скорости реакций образования и убыли веществ в пламени изопентана (б)

значении равно  $10^{-3}$  мольной доли кислорода в данной точке, где (см. рис. 1)  $T = 1640$  К. До точки  $z = -0,3$  мм отклонение от балансной величины по всем элементам остается в пределах 1 ÷ 3 %. Подъем температуры в этой же точке достигает  $\approx 550$  К (см. рис. 1). Таким образом, точность измерений в низкотемпературной области несколько выше, чем в высокотемпературной. Сравнительно большое отклонение баланса по углероду и водороду в температурном интервале 600 ÷ 1600 К обусловлено ростом концентраций легких частиц, для которых в этих условиях коэффициент термодиффузии установлен с повышенной погрешностью. Отклонение в балансе по кислороду обусловлено потерями на стенках пробоотборника в виде  $HO_2$ ,  $OH$  или  $H_2O_2$ . Возрастание же за  $z > 0$  обусловлено поступлением окружающего кислорода в отходящие продукты горения.

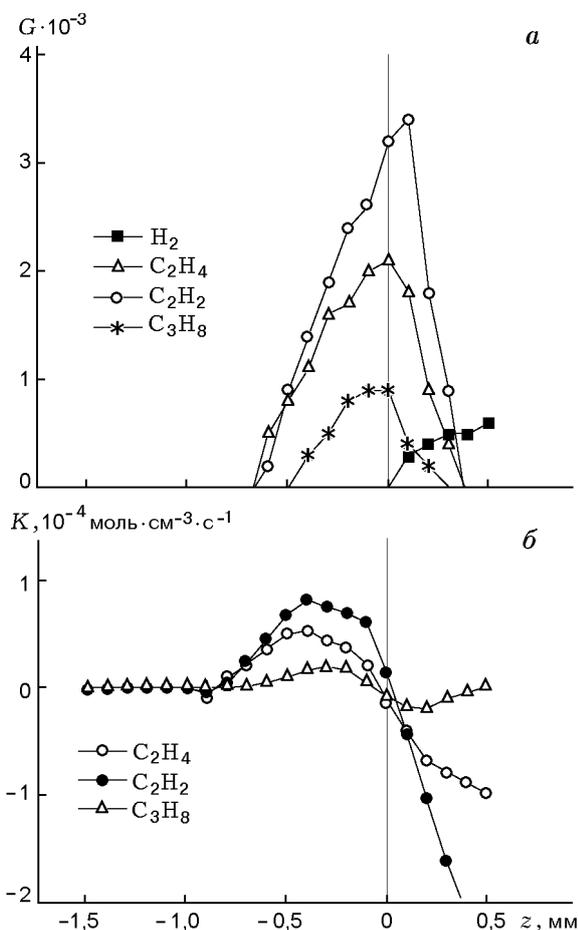


Рис. 4. Потoki массы веществ (а) и суммарные скорости реакций образования и убыли веществ в пламени изопентана (б)

Конверсия топлива в пламени (рис. 3) начинается с расстояния  $\approx 1$  мм от внутренней границы зоны свечения при незначительном возрастании температуры (см. рис. 1).

В пределах изменения температуры в горючей смеси наблюдается образование компонентов  $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_3H_8$  (рис. 4),  $C_3H_6$ ,  $CH_4$  (рис. 5),  $CH_3OH$ ,  $CH_2O$  (рис. 6).

Одновременно с убылью изопентана и кислорода регистрируется появление примерно одинаковых и небольших количеств  $CO$ , воды, ацетилена, метанола, формальдегида, при этом без заметного разогрева смеси.

Превращение половины исходного количества изопентана достигается в точке  $z = -0,3$  мм, где разогрев смеси составляет  $\Delta T \leq 200$  К (см. рис. 3). Образование и убыль промежуточных продуктов горения (см. рис. 3–6) и непрореагировавшего исходного изопентана сопровождаются быстрым ростом температу-

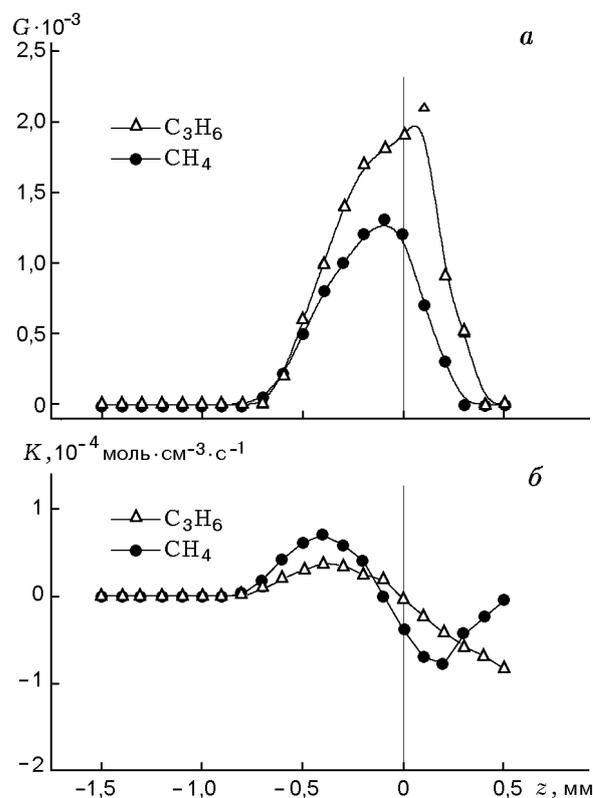


Рис. 5. Потoki массы веществ (а) и суммарные скорости реакций образования и убыли веществ в пламени изопентана (б)

ры и максимумов скорости образования промежуточных продуктов (см. рис. 3, а–б, а) и тепловыделения (рис. 7). Как и в ранее исследованных смесях [6, 7], максимумы скорости тепловыделения и скорости потребления топлива пространственно смещены (см. рис. 3, а и 7). Отличительной чертой структуры фронта пламени изопентана по сравнению с данными по горению углеводородов нормального ряда является обнаруженное в предпламенной области значительное количество метанола (см. рис. 6), сопоставимое с количеством формальдегида. Во фронте  $n$ -пентана при данной температуре исходной смеси (293 К) образование метанола не наблюдается [16]. Имеются также отличительные особенности в форме профилей скорости накопления и убыли продуктов.

Обращает на себя внимание отсутствие бутана в отобранных пробах, что указывает на первоначальный разрыв молекулы топлива преимущественно по второму углеродному атому. Разрывы такого рода в низкотемпературной зоне возможны лишь при атаке изопентана атомами водорода:

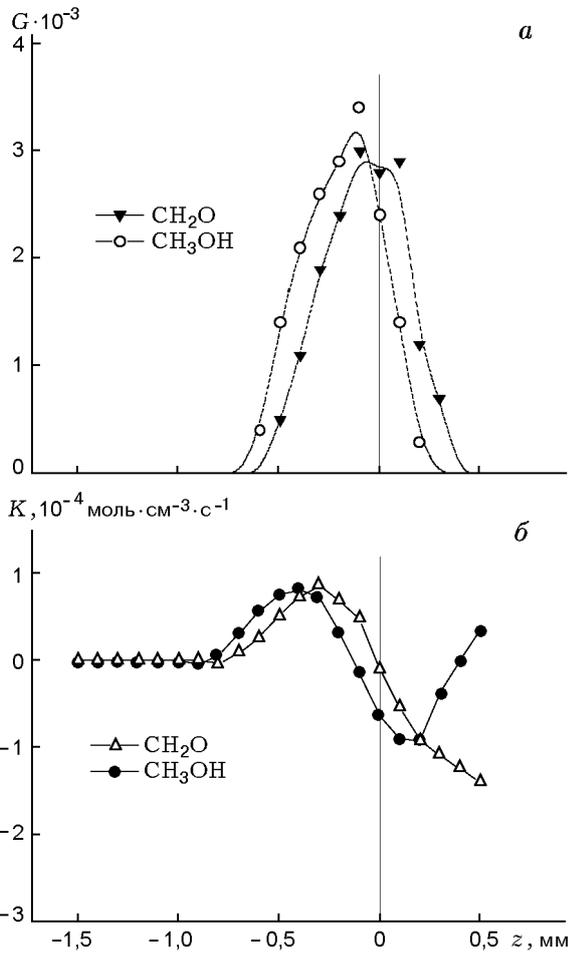
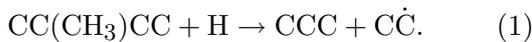


Рис. 6. Потoki массы веществ (а) и суммарные скорости реакций образования и убыли веществ в пламени изопентана (б)



Развиваемые в ряде указанных выше исследований представления о превращении радикал-пероксидов и гидропероксидов [12–16] могут быть положены в основу дальнейшего развития представлений о механизме процессов в низкотемпературной зоне фронта пламени. В этих работах использован известный механизм низкотемпературной изомеризации с внутримолекулярным переносом атома Н:

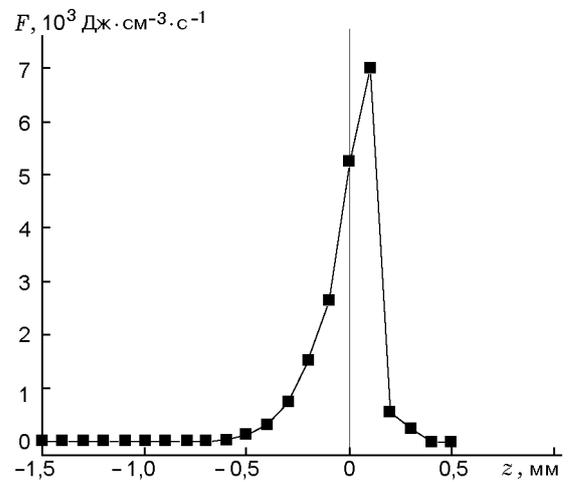
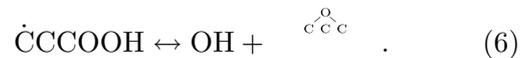


Рис. 7. Профиль объемной скорости тепловыделения в пламени изопентана

— и последующего окисления по месту возникновения свободной валентности:

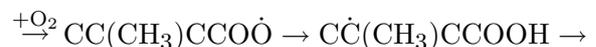
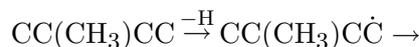


Затем следуют изомеризация аналогично (3)–(5) и, возможно, продолжение:



В опубликованных нами работах, посвященных поиску механизма низкотемпературного разветвления, в качестве объяснения пологого участка на низкотемпературной части профиля атомов водорода во фронте пламени пропана, пентана и гексана [2–5] рассмотрен так называемый механизм «внутримолекулярной квадратичной гибели» (ВМКГ) перекисного бирадикала.

Сущность этого гипотетического механизма — низкотемпературное продолжение и разветвление цепи, которое в определенном диапазоне температуры фронта способно восполнять естественную убыль активных центров и компонентов, генерированных горячей зоной фронта пламени. Изомеризации бирадикала, возникающего в продолжении (6), на примере изопентана имеет следующий общий вид:



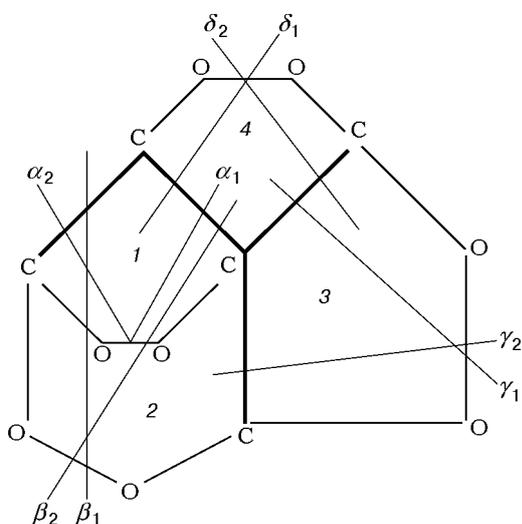
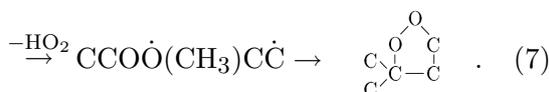


Рис. 8. Схема возможных направлений (1–4) низкотемпературного окислительного пиролиза изопентана на основе механизма ВМКГ



Энергетическое состояние цикла обеспечивается энергией рекомбинации свободных валентностей кислорода и углерода. Возможны четыре варианта циклов (рис. 8), из которых один шестичленный и три пятичленные. Представлены также вероятные варианты распада циклов по связям O—O и C—C, обозначенным сечениями  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ ,  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  и  $\delta_1$ ,  $\delta_2$ .

Окончательными продуктами распада циклов являются молекулы C<sub>1</sub>–C<sub>3</sub> с эфирной эпоксидной или карбонильной группировкой, формальдегид и ацетальдегид, диметилкетон. Поскольку эпоксигруппы являются также продуктом мономолекулярной изомеризации бирадикалов, то при повышенных давлениях вместо эпоксидирования возможно присоединение еще одной молекулы кислорода. Из (7) следует, что распад пятичленного цикла с двумя метильными радикалами у третичного углеродного атома дает метоксильный радикал, а также продукт эфирной группы. Эта отличительная черта механизма конверсии изопентана подтверждается обнаружением метанола в отобранных пробах, а в [8] — перекиси водорода, пероксидов, альдегидов C<sub>1</sub>–C<sub>3</sub>.

Исходя из представлений ВМКГ образова-

ние метанола невозможно при окислении линейных молекул в тех случаях, когда свободная валентность возникает, например, в  $\beta$ -положении, а пероксигруппа — у шестого углеродного атома. Как следует из результатов работы [14], при окислении декана обнаружены продукты, содержащие одну, две и три пероксидные группы. Отщепление метоксильных групп от длинноцепочных молекул возможно в ходе окисления, в условиях повышенной исходной температуры реакционной смеси. Соответственно этому в [16] было показано, что в отобранных из пламени *n*-пентана пробах скорость образования метанола при исходной температуре смеси  $T_0 = 300$  К равна  $K_{\text{CH}_3\text{OH}} \approx 0$ ; при  $T_0 = 380$  К скорость возрастает,  $K_{\text{CH}_3\text{OH}} = K_{\text{max}}$ , а при  $T_0 = 420$  К она снижается,  $K_{\text{CH}_3\text{OH}} = (1/5)K_{\text{max}}$ . Как видно из рис. 6, б, эта величина для изопентана при  $T_0 \approx 300$  К составляет  $K_{\text{max}} \approx 1 \cdot 10^{-4}$  моль·см<sup>-3</sup>·с<sup>-1</sup>. Профиль скорости накопления и убыли формальдегида фактически повторяет рассматриваемый профиль концентрации метанола, но со сдвигом в высокотемпературную область. Максимум на кривой скорости для метанола ( $z = -0,3$  мм) наблюдается при  $T_z = 500$  К, а для формальдегида ( $z = -0,2$  мм) — при  $T_z = 800$  К.

Главной особенностью структуры фронта изопентана являются изломы на кривых скорости потребления кислорода, изопентана, воды и оксида углерода ( $z = -0,6$  мм) при  $T \approx 350$  К (см. рис. 3, б и 4, б). В случае *n*-пентана в диапазоне температур 400 ÷ 600 К наблюдался отрицательный температурный коэффициент по этим и другим промежуточным и конечным продуктам [16]. Поэтому возможной причиной изломов является также конкуренция механизмов конверсии топлива.

В работе [12] имеются указания на то, что при анализе продуктов окисления тяжелых молекул установлено содержание веществ с эпоксидной и эфирной группировками. Обнаружены также циклические эфиры, как указано выше. В работе [16] методом полярографии обнаружены пероксиды, альдегиды и кислоты в пробах, отобранных пробоотборником и растворенных в гексане. Приведенные данные и сведения из литературы, по нашему убеждению, являются свидетельством участия механизма автокаталитической конверсии в пределах фронта пламен длинноцепочных молекул топлива наряду с тепловым механизмом.

На основе сделанного в работе анализа воз-

возможных погрешностей измерения температуры, зондового отбора проб и баланса по элементам следует, что установленные закономерности о структуре фронта пламени изопентана отвечают реальности.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В целом представленные результаты свидетельствуют о наличии довольно обширной низкотемпературной зоны конверсии изопентана как представителя длинноцепочных молекул топлива. С учетом данных работ [12–17] полученные нами ранее результаты по структуре фронта богатого пламенем гексана [7], а также установленные профили концентраций атомов водорода, гидроксида и пероксидов [8–11] указывают на участие механизма автокатализа в окислении сложных молекул топлива. Возможно, что эта особенность обуславливает стадийность стационарных пламен. В таком случае конкуренция автокатализа и теплового механизма в ходе вариации параметров  $C_0$ ,  $T_0$  и  $p_0$  способна привести к разрыву единого фронта на два. При достижении точки бифуркации и далее прежние свойства монофронта элиминируются, так как он превращается в бифронт. Возникают новые характерные для бифронта свойства. В числе таковых — характерный акустический спектр, параметры которого обусловлены протяженностью разрыва в бифронте, плотностью газа в разрыве и концентрацией в нем нахлороженных молекул топлива, подобных пероксигидропероксидам и др. На основе сделанного в работе анализа возможных погрешностей измерения температуры, зондового отбора проб и баланса по элементам следует, что установленные закономерности о структуре фронта пламени изопентана отвечают реальности.

Полученные результаты зондирования не раскрывают полностью механизма отрыва фронта холодного пламени от горячего. Они отражают лишь начальный, «неявный» этап формирования критических параметров «отрыва», являющегося результатом взаимодействия двух механизмов конверсии топливных смесей, имеющих характерные свойства стадийности на диаграмме самовоспламенения.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Соколик А. С. Самовоспламенение, пламя и детонация в газах. М.: Академиздат, 1960.
2. Ксандопуло Г. И. Химия пламени. М.: Химия, 1980.
3. Ксандопуло Г. И., Дубинин В. В. Химия газофазного горения. М.: Химия, 1987.
4. Ксандопуло Г. И., Колесников Б. Я., Однорог Д. С. Низкотемпературная зона фронта углеводородных пламен. I. Окисления пропана вблизи фронта пламени // Физика горения и взрыва. 1974. Т. 10, № 6. С. 841–847.
5. Ксандопуло Г. И., Колесников Б. Я., Однорог Д. С. Низкотемпературная зона фронта углеводородных пламен. II. Окисление пропана вблизи фронта пламен в присутствии  $C_2F_4Br_2$  // Физика горения и взрыва. 1975. Т. 11, № 1. С. 60–67.
6. Ксандопуло Г. И., Колесников Б. Я., Однорог Д. С., Дубинин В. В. Низкотемпературная зона фронта углеводородных пламен. IV. Энергетика процессов окисления пропана вблизи фронта пламени // Физика горения и взрыва. 1975. Т. 11, № 3. С. 412–418.
7. Ксандопуло Г. И., Колесников Б. Я., Дубинин В. В., Однорог Д. С. Низкотемпературная зона фронта углеводородных пламен. VI. Окисление гексана вблизи фронта пламени // Физика горения и взрыва. 1977. Т. 13, № 4. С. 641–644.
8. Ксандопуло Г. И., Зубцова Р. А. Низкотемпературная зона фронта углеводородных пламен. IX. Профиль концентрации пероксидных соединений во фронте пламени гексана // Физика горения и взрыва. 1983. Т. 19, № 1. С. 21–23.
9. Ксандопуло Г. И., Сагиндыков А. А., Кудайбергенов С. Е., Мансуров З. А. Низкотемпературная зона фронта углеводородных пламен. V. Профили концентраций атомарного водорода и перекисных радикалов во фронте пропан-воздушного пламени // Физика горения и взрыва. 1975. Т. 11, № 6. С. 838–843.
10. Ксандопуло Г. И., Колесников Б. Я., Однорог Д. С. Профиль концентрации атомов водорода в низкотемпературной зоне фронта пламени пропан — воздух // Докл. АН СССР. 1974. Т. 216, № 5. С. 1098–1101.
11. Ксандопуло Г. И., Коннов А. А., Дьяков И. В. Исследования структуры газофазных бунзеновских пламен методом лазерно-индуцированной флюоресценции распределения радикалов OH в холодной зоне пламени пропана // Хим. физика. 1992. Т. 11, № 8. С. 1180–1187.
12. Ranzi E., Gaffuri P., Faravelli T., and Dagent P. A wide-rand modeling study of *n*-heptane oxidation // Combust. Flame. 1995. V. 103. P. 91–107.
13. Bozzelly J. W. and Pitz W. I. The reaction of hydroperoxy — propyl radicals with molecular oxygen // 25th Symp. (Intern.) on Combustion. Pittsburgh, 1994.

14. **Blin-Simiand N., Jorand F., Sahethian K., et al.** Hydroperoxides with zero, one, two or more carbonel groups formed during the oxidation of *n*-dodecane // *Combust. Flame*. 2001. V. 126. P. 1524–1533.
15. **Glande P. A., Battin-Leders F., Fournet R., et al.** Construction and simplification of a model for the oxidation of alkanes // *Combust. Flame*. 2000. V. 122. P. 45–463.
16. **Ксандопуло Г. И.** Макрокинетика и физика стадийных пламен // I-й Междунар. симпоз. «Горение и плазмохимия»: Материалы симпоз. Алматы: Ин-т проблем горения, 2001. С. 16.
17. **Curran H. S., Gaffuri P., Pitz W. I., and Westbrook C. K.** A comprehensive modeling study of iso-octane oxidation // *Combust. Flame*. 2002. V. 129. P. 253–280.
18. **Дубинин В. В., Колесников Б. Я., Ксандопуло Г. И.** О корректности зондового отбора проб в пламенах // *Физика горения и взрыва*. 1977. Т. 13, № 6. С. 920–924.

*Поступила в редакцию 27/III 2002 г.,  
в окончательном варианте — 13/IV 2004 г.*