

2) показано, что с ростом начального давления смеси величина  $d_*/a$  характеризующая число микровзрывов, необходимых для инициирования, изменяется;

3) экспериментально определена критическая энергия инициирования цилиндрической детонации в стехиометрической смеси ацетилен — воздух;

4) показано, что параметр  $d_*/a$  для топливно-воздушных смесей существенно выше, чем топливно-кислородных;

5) экспериментально доказано существование «провала» скорости цилиндрической детонационной волны ниже величины скорости самоподдерживающейся детонации с последующим приближением к ней «снизу».

Учет полученных в данной работе закономерностей существенно улучшает оценки критической энергии инициирования.

*Поступила в редакцию  
17/1 1980*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Левин. Докт. дис., МГУ, 1975.
2. J. P. Lee. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1977, 28, 75.
3. А. А. Васильев. ФГВ, 1978, 14, 3.
4. А. А. Васильев, Ю. А. Николаев, В. Ю. Ульяницкий. ФГВ, 1979, 15, 6.
5. А. А. Васильев, Ю. А. Николаев. ФГВ, 1976, 12, 5.
6. В. П. Коробейников, Н. С. Мельников, Е. В. Рязанов. Теория точечного взрыва. М., Физматгиз, 1964.
7. Я. Б. Зельдович, С. М. Когарко, Н. Н. Симонов. ЖТФ, 1956, 26, 8.
8. Б. В. Войцеховский, В. В. Митрофанов, М. Е. Топчийн. Структура фронта детонации в газах. Новосибирск, Изд-во СО АН СССР, 1963.
9. В. В. Митрофанов, Р. И. Солоухин. Докл. АН СССР, 1964, 159, 5.
10. H. Matsui, J. H. Lee. 17-th Symp. (Intern.) on Combustion, 1979.
11. P. A. Urtiew, C. M. Tarver. 7-th Colloquium (Intern.) on Gasdynamic of Explosion and Reactive Systems. Göttingen, 1979.
12. D. H. Edwards, M. A. Nettleton, G. O. Thomas. *J. Fluid Mech.*, 1979, 95, 1, 79.
13. J. H. Lee, H. Matsui. *Comb. and Flame*, 1977, 28, 61.
14. R. A. Strehlow, C. D. Engel. *AIAA J.*, 1969, 7, 3, 492.
15. В. И. Майжале, В. В. Митрофанов, В. А. Субботин. ФГВ, 1974, 10, 1.
16. А. А. Vasiliev, J. A. Nikolaev. *Acta Astr.*, 1978, 5, 983.
17. В. Ф. Куропатенко.— В сб.: Численные методы механики сплошной среды. Т. 8, № 6. Новосибирск, 1977.
18. С. М. Когарко, В. В. Адушкин, А. Г. Лямин. НТПГВ, 1965, 1, 2, 22.

## К ВОПРОСУ О ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ В КАПЛЯХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ТОПЛИВ. I. СХЕМЫ МЕХАНИЗМА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ

*Г. А. Махов, К. П. Куценогий  
(Новосибирск)*

На практике широко используется горение распыленного жидкого топлива в воздухе. Обычно предполагается, что дисперсная фаза в процессах предпламенного испарения играет роль только поставщика паров в газовую фазу, где и происходят основные химические процессы. Одна-

ко капли топлива в процессе испарения в ряде случаев могут прогреваться до высоких температур ( $300^{\circ}\text{C}$  и выше), так что возможность химического превращения вещества уже в капле не исключена. Для капли топлива в высокотемпературной среде воздуха вполне вероятно протекание радикально-цепного процесса окисления в жидкой фазе. В [1] изучалось влияние содержания перекисных соединений в топливе на детонацию в двигателях внутреннего сгорания. Обнаружено, что в процессе прогрева и испарения каплей углеводородных топлив парафинового ряда в среде воздуха с температурой около  $500^{\circ}\text{C}$  в каплях образуются и накапливаются заметные количества перекисных соединений. При испарении прогретой до  $\sim 300^{\circ}\text{C}$  капли *n*-гексадекана в атмосфере азота заметное окисление в результате реакций с растворенным кислородом отмечалось в [2]. В [3] на основании экспериментальных данных о степени превращения добавок высококипящих хлорорганических реагентов в дизельном топливе указывается на высокую интенсивность химических процессов в испаряющихся в воздух ( $T = 500^{\circ}\text{C}$ ,  $p = 1$  атм) каплях (размером  $\sim 1$  мкм) дизельного топлива.

В настоящей работе анализируется процесс окисления в капле углеводородных топлив. Окисление возможно только в период прогрева и предпламенного испарения капли, поскольку, как показывают расчеты, при наличии зоны пламени вокруг капли концентрация кислорода у ее поверхности практически равна нулю. Особенность процесса окисления в данном случае состоит в том, что температура жидкой фазы и время процесса в основном определяются закономерностями прогрева и испарения капли топлива в этих условиях.

**Формулировка задачи.** Рассмотрим более подробно условия, в которых будет проведен анализ процесса окисления в каплях, основываясь на реальных закономерностях испарения. Как правило, среднemasсовый размер спектра капель, образовавшихся после распада струи, лежит в пределах от десяти до сотен микрон. Соответственно время, отводимое на испарение распыленного топлива, изменяется в пределах от долей до нескольких десятков миллисекунд. Диапазон давлений газовой среды (воздуха) с температурой около  $500^{\circ}\text{C}$  составляет  $1 \div 30$  атм (например, в двигателе с воспламенением от сжатия). Давление газовой фазы (воздуха) определяет предел растворимости кислорода в жидкой фазе, который расходуется по реакции с алкильными радикалами и поставляется из газовой фазы путем диффузии. С другой стороны, величина  $p$  определяет температуру жидкой фазы, которая, как правило, (например, в случае однокомпонентных капель) близка к температуре кипения при этом давлении.

Динамика испарения одно- и многокомпонентных капель [4] показывает, что период прогрева от начальной температуры до температуры начала интенсивного испарения обычно составляет около 10–30% от времени полного испарения капли. Так, капля солярового масла диаметром 20 мкм в среде воздуха с  $T = 500^{\circ}\text{C}$  и  $p = 30$  атм прогревается до  $330^{\circ}\text{C}$  практически без испарения [5] и время прогрева составляет около 3 мс. Поскольку на этом интервале времени испарения капли практически нет, поставленную задачу рассмотрим в следующей постановке: температура жидкой фазы стационарна и состав вследствие испарения не изменяется, концентрация растворенного кислорода в жидкой фазе однородна по сечению капли.

Однородность концентрации кислорода и других компонентов раствора обычно принимается в расчетах характеристик горения и испарения капель. Основанием для этого служит тот факт, что в реальных условиях капли движутся с большой скоростью относительно газовой среды и в них развивается интенсивное циркуляционное течение Адамара — Рыбчинского [4]. Таким образом, приближение, которое используется на данном этапе, имеет вполне реальные основания и позволяет

рассмотреть вопрос о механизме процесса окисления в кинетической области, а затем уже учесть влияние закономерностей испарения на кинетику процесса. Обсуждение поставленной задачи проводится в следующей последовательности. Рассматривается вопрос об инициаторах радикальных реакций, затем, исходя из допущений о закономерностях испарения, анализируются и составляются схемы элементарных стадий жидкофазного окисления в капле топлива. Обсуждается влияние основных параметров на кинетику процесса.

**Инициирование.** Практически во всех углеводородных топливах содержатся небольшие количества веществ (инициаторов), которые при нагревании могут легко распадаться с образованием радикалов. Так, в ряд топлив добавляются присадки, способные инициировать радикальные процессы. В бензине — это тетраэтилсвинец, вводимый в количестве около 0,1% (0,003 ммоль/л) [6]. В случае дизельных и котельных топлив применялись и испытывались различные присадки, повышающие цетановое число: нитроэфиры углеводородов, дитретбутилперекись, перекись ацетона и др. [6, 7]. Наиболее распространен изоамилнитрат, который добавляется в дизельные топлива в количестве 0,05 моль/л [6—8]. Распадаясь с разрывом по связи  $Pb-C_2H_5$ ,  $RO-NO_2$ ,  $RO-OR$  [9], присадки могут инициировать цепи в прогретых каплях углеводородных топлив. Кроме этого, автоокисление топлив в процессе хранения приводит к накоплению гидроперекисей [6], также способных инициировать цепи при высоких температурах с разрывом по связи  $RO-OH$ .

В реактивных и легких моторных топливах концентрации перекисных соединений поддерживаются с помощью антиокислительных присадок на низком уровне — около  $10^{-4}$  моль/л, поскольку с накоплением гидроперекисей ускоряется нежелательный процесс смолообразования [6]. При отсутствии антиокислительных присадок концентрация перекисных соединений в бензинах в процессе хранения достаточно быстро достигает величины около 0,01 моль/л [6]. Для дизельных и тяжелых углеводородных топлив, в которые не вводятся присадки этого типа, можно ожидать накопления гидроперекисей до концентрации и более 0,01 моль/л.

Скорость инициирования цепей  $W_i$  каждым из инициаторов определяется выражением

$$dc_i/dt = -k_{ин} \cdot c_i = -W_i, \quad (1)$$

где  $k_{ин}$  — константа распада инициатора,  $c_i^{-1}$ ;  $c_i$  — концентрация инициатора, моль/л;  $t$  — время. Поскольку инициатор расходуется, скорость инициирования падает со временем

$$W_i = W_{i0} \cdot \exp(-k_{ин}t), \quad W_{i0} = k_{ин} \cdot c_{0i},$$

где  $c_{0i}$  — начальная концентрация инициатора в топливе. В присутствии кислорода в жидкой фазе наряду с алкильными образуются различные типы кислородсодержащих радикалов. Учитывая квадратичный характер обрыва цепей в жидкой фазе и принимая константу обрыва цепей  $k_6 = 3 \cdot 10^8$  л/(моль · с) одинаковой для всех типов радикалов в системе [9], оценим времена установления суммарной концентрации радикалов —  $\tau$  [10] и величину стационарной концентрации радикалов  $\Sigma R \cdot$  по соотношениям

$$\tau = 1/(W_{i0} \cdot k_6)^{1/2}, \quad \Sigma \bar{R} = (W_{i0}/k_6)^{1/2}. \quad (2)$$

На рис. 1 приведены величины  $\Sigma R$ ,  $\tau$  в зависимости от температуры капли для различных инициаторов. В оценках использовались значения  $c_{0i}$ , указанные выше, и значения константы инициирования  $k_{ин}$ , согласно [9, 10]. Из рис. 1 видно, что все типы инициаторов будут обеспечивать за время  $\sim 10^{-5}$  с ( $350^\circ C$ ) высокие стационарные концентрации радикалов в капле ( $\sim 10^{-4}$  моль/л). Характерное время  $t_e$  уменьшения

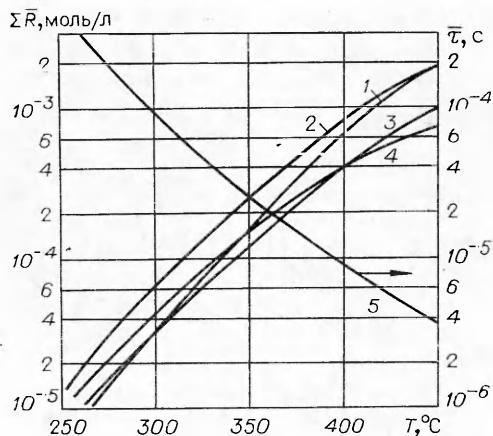
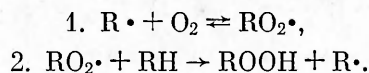


Рис. 1. Зависимость  $\Sigma R$  и  $\tau$  от температуры жидкой фазы.

1 — тетраэтилсвинец; 2 — перекись дитретбутила; 3 — пропилнитрат; 4, 5 — гидроперекись декалина.

скорость процесса. Введение инициатора сокращает время индукции, обеспечивая высокие концентрации радикалов уже за время  $\sim 10^{-5}$  с при  $T = 350^\circ\text{C}$ , повышая тем самым скорость процесса окисления и образования разветвляющего агента. Для скорости цепной реакции  $\theta$  под действием инициатора справедливо [11]:  $\theta = W_i \cdot \nu$ , где  $\nu$  — длина цепи (число звеньев на каждый первично образованный за счет инициатора радикал). Таким образом, в данном случае скорость процесса зависит от природы и активности радикала, ведущего цепь превращений, а также от природы и времени действия инициатора.

Наряду с количественным анализом глубины окисления под действием инициатора, необходимо рассмотреть процесс накопления в системе разветвляющего агента, установить его природу и количественно оценить его влияние на брутто-процесс. Очевидно, что влияние будет заметным, когда  $\omega \geq W_i$ , где  $\omega$  — скорость распада этого агента на радикалы. Тот факт, что скорость иницирования высока, еще ничего не говорит о скорости брутто-процесса и результирующей степени окисления, поскольку при  $\nu \approx 1$  максимальная степень окисления углеводородов в жидкой фазе будет около  $c_{0i}$  (0,5%), т. е. крайне мала. Основная схема жидкофазного окисления при температурах ниже  $200^\circ\text{C}$  имеет вид [10]:



Пероксирадикал  $RO_2 \cdot$  в реакциях продолжения цепи (2) малоактивен (см. таблицу). Если ограничиться только реакциями 1 и 2, то при  $T = 300^\circ\text{C}$   $\nu \sim k_2[RH]/(W_i k_6)^{1/2} \sim 1$ . Следовательно, в рамках схемы низкотемпературного окисления степень превращения в жидкой фазе при  $T \sim 300^\circ\text{C}$  будет невелика — около 0,5%.

Однако с ростом температуры (более  $250^\circ\text{C}$ ) состав радикалов, как и в целом механизм процесса окисления углеводородов, существенно изменяется [10—14]. Количественные данные о константах элементарных стадий в диапазоне температур  $250$ — $500^\circ\text{C}$  получены главным образом при изучении газофазного окисления углеводородов. Для углеводородных топлив, как малополярных соединений, влияние фазового состояния на механизм процесса окисления несущественно, что показано на примере окисления *n*-бутана [15]. Можно полагать, что механизм окисления

$W_{i0}$  в  $e$  раз, например, для дитретбутилперекиси при  $T = 400, 350$  и  $300^\circ\text{C}$  составляет соответственно  $2 \cdot 10^{-4}$ ;  $1,8 \cdot 10^{-3}$  и  $2,5 \cdot 10^{-2}$  с.

Сравнивая  $\tau$ ,  $t_e$  и время прогрева и испарения капель в предпламенный период ( $\sim 3 \cdot 10^{-3}$  с в двигателях с воспламенением от сжатия), можно отметить, что иницирующие присадки будут эффективно действовать и заметно расходоваться уже в жидкой фазе в каплях распыленного топлива.

#### Кинетическая схема процесса.

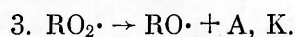
Процесс окисления углеводородов характеризуется периодом индукции, в течение которого в системе накапливается разветвляющий цепи агент (молекулярной природы), способный при распаде на радикалы поддерживать заметную

Реакция	$k$	$A, c^{-1}$	$\frac{A}{P}, \frac{A}{\text{МОЛЬ} \cdot \text{С}}$	$E, \frac{\text{ККАЛ}}{\text{МОЛЬ}}$	Ссылка
$\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 \rightarrow \text{Pb}(\text{C}_2\text{O}_5)_3 + \text{C}_2\text{H}_5 \cdot$	$k_{\text{ПН}}$	$10^{18,8}$	—	44	[9]
$\text{C}_3\text{H}_7\text{ONO}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{O} \cdot + \text{NO}_2 \cdot$	$k_{\text{ПН}}$	$10^{14,7}$	—	36,9	[36]
$[(\text{CH}_3)_3\text{CO}]_2 \rightarrow 2(\text{CH}_3)_3\text{CO} \cdot$	$k_{\text{ПН}}$	$10^{16}$	—	38	[9]
$\text{ROOH} \rightarrow \text{RO} \cdot + \text{OH}$	$k_{\text{ПН}}$	$10^{14}$	—	32,1	[10]
$\text{R} \cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{RO}_2 \cdot$	$k_1$	—	$10^9$	—	[12]
$\text{RO}_2 \rightarrow \text{R} \cdot + \text{O}_2$	$k_{-1}$	$10^{14,8}$	—	29	[12]
$\text{RO}_2 + \text{RH} \rightarrow \text{ROOH} + \text{R} \cdot$	$k_2$	—	$10^8$	12	[10, 12]
$\text{RO}_2 \cdot \rightarrow \text{RO} \cdot + \text{A}, \text{K}$	$k_3$	$10^{13}$	—	20	[11]
$\text{RO} \cdot \rightarrow \text{R} \cdot + \text{A}, \text{K}$	$k_4$	$10^{11,2}$	—	12	[37]
$\text{RO} \cdot + \text{RH} \rightarrow \text{ROH} + \text{R} \cdot$	$k_5$	—	$10^8$	5	[37]
$\text{R}_i + \text{R}_j \rightarrow \text{обрыв цепей}$	$k_6$	—	$3 \cdot 10^8$	—	[9]
$\text{RO} + \text{A} \rightarrow \text{ROH} + \text{RCO}$	$k_{7a}$	—	$10^8$	4	[36, 37]
$\text{RCO}_3 + \text{A} \rightarrow \text{RCO}_3\text{H} + \text{RCO}$	$k_{7b}$	—	$10^8$	6	[38]
$\text{RCO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{RCO}_3 \cdot$	$k_8$	—	$10^9$	—	[12]
$\text{RCO}_3 \cdot \rightarrow \text{RCO} \cdot + \text{O}_2$	$k_{-8}$	$10^{14,8}$	—	29	[12]
$\text{RCO} \cdot \rightarrow \text{R} \cdot + \text{CO}$	$k_9$	$10^{13,5}$	—	22	[39]
$\text{RCO}_3 \cdot \rightarrow \text{RO} + \text{A}$	$k_{10}$	$10^{13}$	—	20	[38]
$\text{RCO}_3 \cdot + \text{RH} \rightarrow \text{RCO}_3\text{H} + \text{R} \cdot$	$k_{11}$	—	$10^8$	6,8	[38]
$\text{RCO}_3\text{H} \rightarrow \text{RC(O)O} \cdot + \text{OH}$	$k$	$10^{14}$	—	32	[27, 35]
$\text{RO}_2 \cdot \rightarrow \text{R(OOH)}$	$k_{\text{II}}$	$10^{11}$	—	11	[12]
$\text{R(OOH)} \rightarrow \text{OH} + \text{Г}, \text{A}, \text{AB}$	$k_t$	$10^{11,5}$	—	13	[12]
$\text{RO}_2 \cdot \rightarrow \text{R(OOH)}$	$k_{\text{II}}$	$10^{11}$	—	15	[16]
$\text{R(OOH)} \rightarrow \text{OH} + \text{Г}, \text{A}, \text{AB}$	$k_t$	$10^{11,5}$	—	14	[16]
$\text{R} \cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 \cdot + \text{AB}$	$k'_1$	—	$10^9$	6	[12, 34]
$\text{HO}_2 + \text{RH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{R} \cdot$	$k_2$	—	$10^8$	12	[12]

в прогретой капле принципиально не отличается от изученного в газовой фазе при соответствующих температурах. Вместе с тем ряд важных особенностей, характеризующих более высокую реакционную способность жидкой фазы, сохраняется: квадратичный обрыв цепей и много большие, чем в газовой фазе, концентрации реагентов. В капле полностью исключены гетерогенные реакции, которые в газофазном окислении углеводородов могут идти на стенках реактора.

Изучение закономерностей окисления углеводородов в интервале температур 250—500°C показало, что в процессе окисления парафиновых углеводородов с большим выходом образуются альдегиды и кетоны. Предложено два пути, приводящих к появлению главных продуктов окисления в системе. Оба механизма включают изомеризацию и распад пероксирадикала  $\text{RO}_2 \cdot$  [11—14, 16]. Установлено, что процесс изомеризации и последующего распада  $\text{RO}_2 \cdot$  гомогенный [17—19], а не протекает на стенках реактора, как предложено, например, в [20].

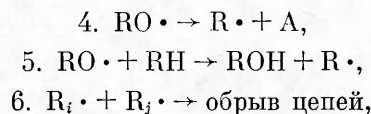
В схеме 1 предполагается изомеризация  $\text{RO}_2 \cdot$  с атакой свободной валентности на кислороде на связь C—C с последующим распадом к алкоксирадикалу и альдегиду или кетону:



Согласно [11], стадия изомеризации  $\text{RO}_2 \cdot$  с константой  $k_3$  (см. таблицу) лимитирует брутто-процесс превращения  $\text{RO}_2 \cdot$  к  $\text{RO} \cdot$  и A. В рамках схемы 1 находят объяснение результаты экспериментов по газофазному окислению пропана [13], частично *n*-пентана [19], метилэтилкетона [21]. Согласно [22], схема 1 применима к окислению насыщенных углеводо-

родов с числом атомов углерода более 3. Вместе с тем во многих работах [12, 14, 23, 24] этот путь изомеризации и распада  $RO_2\cdot$  не рассматривается, поскольку спиртов (продуктов реакции  $RO\cdot$  с углеводородом), как правило, не обнаруживают. Кроме этого, образование ряда конечных продуктов (О-гетероциклов) при окислении углеводородов находит объяснение в рамках схемы 3, где предполагается изомеризация  $RO_2\cdot$  с разрывом связи С—Н. Однако на основании данных о составе продуктов окисления трудно сделать однозначный вывод о преимущественном пути изомеризации радикала  $RO_2\cdot$ . Так, выход спиртов в типичных условиях газофазного окисления ( $P_{RH} \sim 100$  торр,  $T \sim 300^\circ C$ ) при расчете по схеме 1 должен быть крайне мал. Это обусловлено тем, что скорость распада  $RO\cdot$  в этих условиях (кроме  $CH_3O\cdot$ ) по реакции 4 с образованием альдегидов примерно в  $10^3$  раз выше, чем скорость реакции 5 с образованием спиртов. Что касается гетероциклов, то, например, при окислении *n*-пентана в ударных трубах [19] выход этих соединений был существенно меньше выхода альдегидов и кетонов, образование которых находило объяснение в рамках схемы 1.

Используя схему 1 (реакции 1—6), рассмотрим количественно вопрос о степени окисления:



где RH, A, ROH — соответственно исходный углеводород, альдегид, спирт. Отношение скоростей расходования  $RO_2\cdot$  по реакциям 3 и 2:  $k_3/k_2 \cdot [RH] \gg 1$  при температурах  $> 250^\circ C$ , так что  $\nu \gg 1$ . Поэтому для анализа схемы 1 применим метод квазистационарных концентраций радикалов [10, 11], пользуясь которым определим квазистационарные концентрации каждого радикала в системе в зависимости от  $\omega$

$$\begin{aligned} (\omega/k_6)^{1/2} &= [R\cdot] + [RO\cdot] + [RO_2\cdot], \\ [RO_2\cdot] &= \eta_1(\omega/k_6)^{1/2}, \quad [RO\cdot] = \eta_2(\omega/k_6)^{1/2}, \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \eta_1 &= a_1/a_3, \quad \eta_2 = a_1 \cdot a_2/a_3, \\ a_1 &= k_1[O_2]/(k_{-1} + k_2[RH] + k_3), \\ a_2 &= k_3/(k_4 + k_5[RH]), \quad a_3 = 1 + a_1 + a_1a_2. \end{aligned}$$

Здесь  $(\omega/k_6)^{1/2}$  — суммарная концентрация радикалов;  $\eta_1, \eta_2$  — доля радикалов  $RO_2\cdot, RO\cdot$ ;  $\omega$  — суммарная скорость инициирования цепей  $\omega = W_i + \omega_r$ . Разветвляющим агентом в этой схеме является гидроперекись ROOH, образующаяся по реакции 2. При распаде она инициирует цепи со скоростью  $\omega_r = k_p \cdot [ROOH]$



Уравнение накопления [ROOH] имеет вид

$$d[ROOH]/dt = k_2[RO_2\cdot][RH] - k_p[ROOH]. \quad (4)$$

Умножая (1), (4) на  $k_{nn}$  и складывая, получаем (полагая  $k_p = k_{nn}$  для дитретбутилперекиси)

$$d\omega/dt = k_{nn}Q\omega^{1/2} - k_{nn}\omega. \quad (5)$$

Интегрируя (5), получаем зависимость  $\omega^{1/2}$  от времени  $t$

$$\omega^{1/2} = Q(1 - \exp(-k_{nn}t/2)) + W_{i0}^{1/2} \exp(-k_{nn}t/2), \quad (6)$$

$$Q = k_2[RH] \cdot \eta_1/(k_6)^{1/2} = (\bar{\omega})^{1/2}, \quad (7)$$

где  $\bar{\omega}$  — стационарная скорость инициирования цепей ROOH, когда исходный инициатор израсходован.

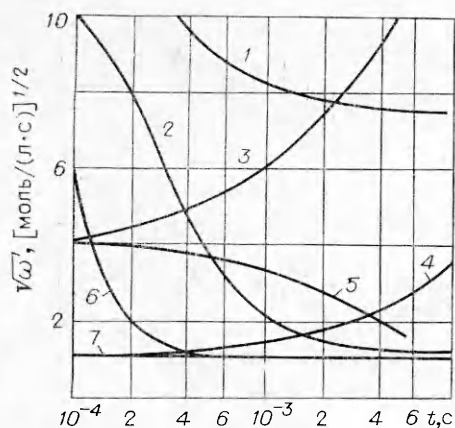


Рис. 2. Зависимость  $(\bar{\omega})^{1/2}$  от  $t$  для различных температур жидкой фазы при  $[O_2] = 0,003$  моль/л.

1, 3, 4 — расчет по схеме 3 с константами  $k_{11}, k_t$  из [12]; 2, 5—7 — расчет по схеме 1.  $T, ^\circ C$ : 1, 2 — 400, 3, 5 — 350, 4, 7 — 300, 6 — 450.

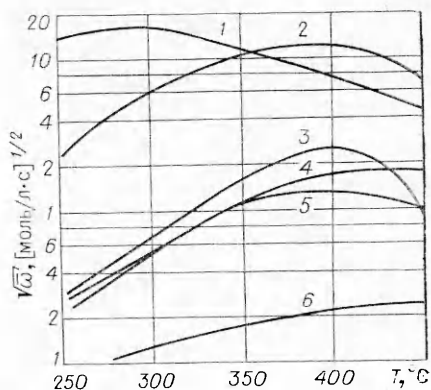


Рис. 3. Зависимость  $(\bar{\omega})^{1/2}$  от температуры жидкой фазы при  $[O_2] = 0,003$  моль/л.

1—3 — образование полигидроперекисей в схеме 3 по реакциям 14—15; 4, 6 — образование гидро- и полигидроперекисей в схеме 3 по реакции 2; 5 — образование гидроперекиси в схеме 1 по реакции 2. В расчетах использовались:  $k_{11}, k_t$  по данным: 1, 6 — [12], 2 —  $k_{11}, k_t$  с  $k_t$  по [16], 3, 4 — [16].

Величина  $\bar{\omega}^{1/2}$  приведена на рис. 2 для различных температур в зависимости от времени процесса. Лишь при температурах в жидкой фазе 400, 450 $^\circ C$ , когда исходный инициатор быстро расходуется за  $1 \cdot 10^{-3}$  с, окисление в жидкой фазе выходит на стационарный режим, не зависящий от природы и количества исходного инициатора. Зависимость  $(\bar{\omega})^{1/2}$  от температуры капли приведена на рис. 3 и имеет слабо выраженный максимум в области температур около 400 $^\circ C$ .

По реакции 3 образуется алкоксирадикал  $RO\cdot$ , достаточно активный в реакциях продолжения цепи 5, которая приводит к образованию спирта. Альдегиды или кетоны образуются в реакциях 3, 4 — при дальнейшей деструкции радикала  $RO\cdot$ . Скорость брутто-процесса образования спиртов и альдегидов (кетонов)  $\theta = \theta_A + \theta_C$ , где  $\theta_A = k_3 \cdot [RO_2 \cdot] + k_4 [RO \cdot]$ ,  $\theta_C = k_5 [RO \cdot] [RH]$ . Подставляя  $\bar{\omega}^{1/2}$  в соотношения (3) и интегрируя, получаем

$$\Sigma C = \int \theta dt = (k_5 [RH] \eta_2 + k_3 \eta_1 + k_4 \eta_2) \cdot \Phi(t) / (k_6)^{1/2},$$

$$\Phi(t) = 2/k_{ин} \cdot (W_{i0})^{1/2} - (\bar{\omega})^{1/2} (1 - \exp(-k_{ин} t/2)) + (\bar{\omega})^{1/2} t,$$

где  $\Sigma C$  — суммарная концентрация продуктов окисления (в моль/л), образовавшихся в капле топлива. Для топлива со средним молекулярным весом 250 величина  $[RH] \sim 4$  моль/л. Зависимость  $\Sigma C$  (при  $[O_2] = 0,003$  моль/л за время  $10^{-3}$  с приведена на рис. 4, в для различных температур капли. При 400 $^\circ C$   $\Sigma C \approx 1$  моль/л, однако степень окисления меньше 25%, поскольку спирты и альдегиды образовались в результате распада исходной молекулы топлива и обладают молекулярным весом меньше 250. Зависимость  $\Sigma C$  от  $[O_2]$  в жидкой фазе при  $t = 10^{-3}$  с и  $T = 350^\circ C$  приведена на рис. 4, б. Варьирование  $[O_2]$  почти на 2 порядка слабо меняет величину  $\Sigma C$ . Ход  $\Sigma C$  от времени при  $T = 350^\circ C$  и  $[O_2] = 0,003$  моль/л показан на рис. 4, а. Таким образом, расчет по схеме 1 показывает, что в жидкой фазе за время  $\sim 1$  мс развивается достаточно интенсивный процесс окисления, приводящий к заметному превращению углеводородов топлива в альдегиды (кетоны), спирты.

**Схема 2.** При расчете  $\Sigma C$  по схеме 1 не учтено расходование альдегидов по реакциям 7а, 7б. Поскольку независимо от предполагаемого пу-

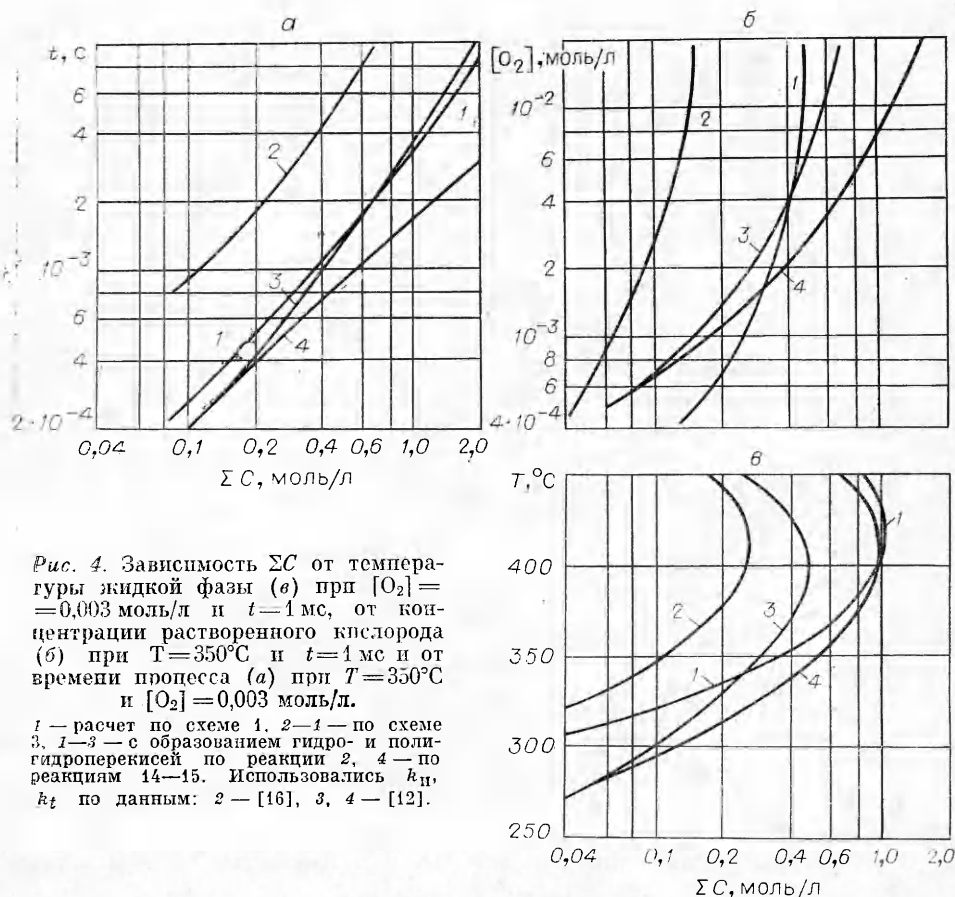
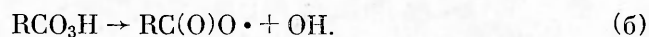


Рис. 4. Зависимость  $\Sigma C$  от температуры жидкой фазы (а) при  $[O_2] = 0,003$  моль/л и  $t = 1$  мс, от концентрации растворенного кислорода (б) при  $T = 350^\circ C$  и  $t = 1$  мс и от времени процесса (а) при  $T = 350^\circ C$  и  $[O_2] = 0,003$  моль/л.

1 — расчет по схеме 1, 2—1 — по схеме 3, 1—3 — с образованием гидро- и полигидроперекисей по реакции 2, 4 — по реакциям 14—15. Использовались  $k_{II}$ ,  $k_t$  по данным: 2 — [16], 3, 4 — [12].

ти изомеризации и распада  $RO_2 \cdot$  в любом случае образуются альдегиды, рассмотрим возможность вырожденного разветвления с участием альдегидов. Известно, что добавление ацетальдегида сильно влияет на период индукции при окислении низших углеводородов [11, 13]. Этот эффект обусловлен образованием из ацетальдегида разветвляющего агента — перкислоты  $CH_3CO_3H$  [25, 26], легко распадающейся на радикалы [27] по реакции



Участие альдегидов в реакциях приводит к появлению новых радикалов: ацильного  $RCO$  и перацильного  $RCO_3 \cdot$ . Реакции этих радикалов приведены в таблице (реакции 8, 9, 10, 11). Таким образом, в схеме 2 рассматриваются 5 типов радикалов:  $R \cdot$ ,  $RO \cdot$ ,  $RO_2 \cdot$ ,  $RCO$ ,  $RCO_3 \cdot$  и соответствующие им реакции (см. таблицу — 1—11). Пользуясь тем же методом, получаем по схеме 2 соотношения для концентраций радикалов

$$[RO_2 \cdot] = \eta_1(\omega/k_6)^{1/2}, \quad [RO \cdot] = \eta_2(\omega/k_6)^{1/2}, \quad [RCO_3 \cdot] = (\eta_3 A)(\omega/k_6)^{1/2},$$

где  $\eta_1$ ,  $\eta_2$ ,  $\eta_3 A$  — доли соответствующих радикалов в системе;  $A$  — концентрация альдегидов в капле, моль/л. Для скорости накопления альдегидов в капле с учетом расходования по реакциям 7а, 7б получаем

$$dA/dt = [k_3 \eta_1 + k_4 \eta_2 + k_{11} \eta_3 A - A(k_{7a} \eta_2 + k_{7b} A)](\omega/k_6)^{1/2}. \quad (8)$$

Как следует из соотношения (8), концентрация альдегидов в капле будет стремиться к стационарному значению —  $A$  (при  $dA/dt = 0$ ), которое зависит в основном от величин констант реакций образования и расходования альдегидов при соответствующих температурах капли и кон-



центрациях растворенного кислорода. Скорость образования перкислоты X

$$dX/dt = (k_{10}[RH] + k_{7a}A)[RCO_3 \cdot] - k_p X.$$

Для стационарной скорости инициирования по реакции (б)  $\bar{\omega}_6 = k_p X$  получаем аналогично (7)

$$(\bar{\omega}_6)^{1/2} = \eta_3(Ak_{10}[RH]/(k_6)^{1/2} + A^2k_{7a}/(k_6)^{1/2}).$$

Отношение стационарных скоростей инициирования радикалов по реакциям (б) и (а)

$$\left(\frac{\bar{\omega}_6}{\bar{\omega}_7}\right)^{1/2} = \frac{k_{10} \eta_3}{k_2 \eta_1} A + \frac{k_{7a}}{k_2 [RH]} \frac{\eta_3}{\eta_1} A^2. \quad (9)$$

Стационарное значение  $\bar{\omega}_6$  будет достигаться быстрее, чем  $\bar{\omega}_7$ , поскольку перкислоты менее устойчивы гидроперекисей [27]. Величина  $\eta_3/\eta_1 = a_4 a_5$ , т. е. пропорциональна  $k_{7a}$ , где

$$a_3 = (k_{-8} + k_{10}[RH] + k_{11} + k_{7a}A)/(k_8[O_2]),$$

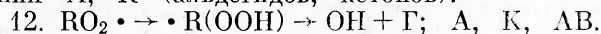
$$a_4 = k_{7a}/(k_9 a_3 + k_{10}[RH] + k_{11}),$$

$$a_5 = k_3/(k_4 + k_5 + k_{7a}A - k_{11}a_4).$$

Теперь по соотношению (9) можно оценить ускоряющий эффект добавления альдегидов или их образования в процессе окисления. Например, при добавлении ацетальдегида в количестве  $\sim 1$  моль/л в каплю топлива с молекулярным весом  $\sim 300$  при  $T = 350^\circ\text{C}$  и  $[O_2] = 0,003$  моль/л  $(\bar{\omega}_6/\bar{\omega}_7)^{1/2} > 20$ , т. е. скорость разветвления цепей по пути (б) в 400 раз выше в сравнении с (а). В расчетах использовались константы реакций для ацетальдегида, приведенные в таблице. Отметим, что в схеме 3  $\eta_3/\eta_1$  будет пропорциональна не  $k_{7a}$ , а константе реакции  $OH + A \rightarrow RCO + H_2O$ . Но поскольку  $RO \cdot$ , а в особенности  $OH$ , малоизбирательны при  $T = 350^\circ\text{C}$  в реакциях отрыва H, то в реакциях с альдегидами следует учитывать вероятность атаки по C—H-связи в той же молекуле с образованием алкильного радикала.

Можно полагать, что для  $OH$  выход радикала  $RCO$  по реакции  $OH + A \rightarrow RCO + H_2O$  будет уменьшаться с увеличением числа атомов углерода  $n$  в молекуле альдегида пропорционально  $\sim 1/(2n)$ . Эффект добавления альдегидов с различным  $n$  экспериментально изучался в [28]. Отмечено, что только ацетальдегид эффективно сокращал период индукции при окислении ряда углеводородов. Добавление альдегидов с  $n > 2$  вызывало меньший эффект, который уже не обнаруживался для бутиральдегида [28]. Следовательно, для капель топлив с большим молекулярным весом, несмотря на образование альдегидов в количестве  $\sim 1$  моль/л за 1 мс, этот путь вырожденного разветвления малоэффективен. Поскольку альдегиды получают путем деструкции исходной молекулы углеводорода, то после некоторого периода, когда процессы деструкции обеспечат альдегид с  $n \sim 2$  или 3, процесс резко ускорится ( $\omega \sim A^4$ ,  $\Sigma R \sim A^2$ ). Накопление альдегидов до высоких концентраций уже в капле сокращает общее время процесса предпламенной подготовки капли, поскольку в газовой фазе должны пройти те же деструктивные процессы прежде, чем реализуется разветвление по пути (б).

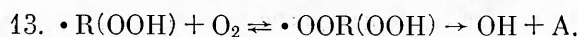
**Схема 3.** Изомеризация  $RO_2 \cdot$  может включать атаку свободной валентности на атоме кислорода по связи C—H с образованием радикала  $\cdot R(OOH)$ . Последний может распадаться по двум путям (с образованием радикала  $OH$ ): с образованием кислородсодержащих гетероциклов Г или с разрывом C—C-связей с образованием олефина АВ и карбонильных соединений А, К (альдегидов, кетонов):



Большое число работ [12, 14, 29] указывает, что образование главных

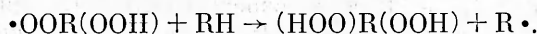
и вторичных продуктов объясняется этой теорией. Гомогенность изомеризации и распада в условиях газозафазного окисления показана в [17—19], а необратимость изомеризации  $RO_2 \cdot \rightarrow \cdot R(OOH)$  в [30]. Атака по С—Н-связи может осуществляться при  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ -атомах углерода, что при дальнейшем распаде радикала  $\cdot R(OOH)$  дает различные типы гетероциклов, которые образуются с большими выходами в ряде экспериментов [23, 29, 31]. Энергия активации реакции изомеризации  $RO_2 \cdot$  минимальна при атаке С—Н при  $\beta$ -атоме углерода, как показано термодимическими расчетами [12, 16], поскольку энергия напряжения переходного цикла в этом случае минимальна.

Альдегиды и кетоны — главные продукты окисления — образуются как при распаде  $\cdot R(OOH)$  по реакции (12), но в основном по следующим реакциям [32]:

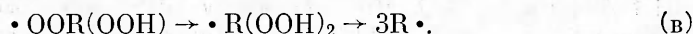


Развитие цепи в схеме 3 осуществляется радикалом OH, т. е. окисление практически неизбежно. Отношение скорости изомеризации  $RO_2 \cdot$  к скорости реакции отрыва H от RH (реакция 2) значительно больше 1, поэтому  $\nu \gg 1$ .

Отличительной чертой схемы 3 является образование как моно-, так и полигидроперекисей, которые служат разветвляющимися агентами. Экспериментально образование дигидроперекисей отмечалось в [11, 20, 33]. Как правило, в газозафазном окислении исследуются углеводороды с числом атомов углерода не более 5 или 6 и образование дигидроперекисей [20, 33] обусловлено реакцией, аналогичной реакции 2:

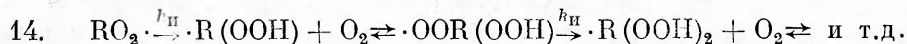


Вторичная изомеризация радикала  $\cdot OOR(OOH)$ , отмеченная в ряде работ [19, 33], например, для *n*-пентана имеет вид

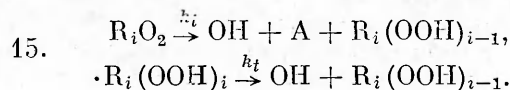


Образовавшийся радикал  $\cdot R(OOH)_2$  или разлагается, давая три радикала, или может снова реагировать с кислородом. По существу, реакция (в), приведенная в [19], представляет уже невырожденное разветвление цепей, поскольку молекулярного продукта не образуется.

Углеводороды тяжелых и средних топлив представляют высокомолекулярные соединения с числом атомов углерода около 20 и более. В этом случае уже возможно образование полигидроперекисей путем многократной последовательной изомеризации по длине углеродного остов молекулы



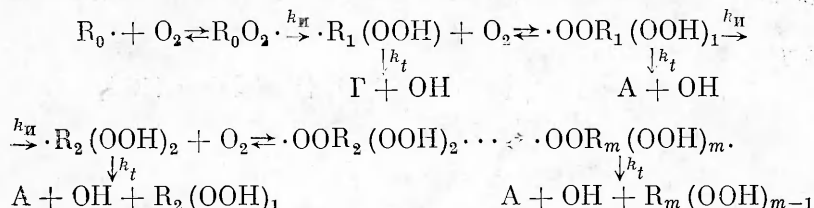
Полигидроперекиси в данном случае образуются не только по бимолекулярной реакции  $R_iO_2 \cdot + RH \rightarrow$ , но при распаде радикалов  $R_iO_2 \cdot$  и  $\cdot R_i(OOH)_i$ , протекающем с высокой скоростью:



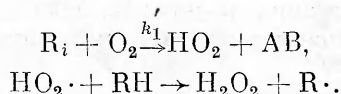
Отметим принципиальное отличие образования полигидроперекисей путем распада указанных радикалов от обычно предлагаемого  $RO_2 + RH \rightarrow$  и подчеркнем, что этот путь реализуется достаточно эффективно для углеводородов с линейной структурой и большим числом атомов углерода.

**Скорость брутто-процесса в схеме 3.** Рассматриваются четыре типа радикалов:  $R \cdot$ ,  $RO_2 \cdot$ , OH,  $HO_2$ . Но среди радикалов  $R \cdot$  и  $RO_2 \cdot$  следует различать радикалы, содержащие различное число гидроперекисных групп, образовавшихся в результате реакций 14, 15. Для расчета кон-

центраций каждого из этих радикалов введем следующие обозначения:  $R_0 \cdot$  алкильный радикал исходного углеводорода, образовавшийся по реакции  $OH + R_0H \rightarrow R_0 \cdot + H_2O$ . Рассмотрим дальнейшие превращения  $R_0 \cdot$ , приводящие к образованию новых радикалов



Здесь все радикалы  $\cdot R_i(OOH)_i$  и  $\cdot OOR_i(OOH)_i$  содержат то же число атомов углерода, что и исходный углеводород, но различное число групп  $OOH$ ;  $R_i(OOH)_{i-1}$  — молекулярные продукты, содержащие группы  $OOH$  и соответственно альдегидную группу (при образовании продукта при распаде радикала  $\cdot OOR_i(OOH)_i$ ) и  $O$ -гетероцикл (при распаде радикала  $\cdot R_i(OOH)_i$ ). Кроме этого учтем, что все алкильные радикалы  $R_i \cdot$  реагируют с  $O_2$  по реакции [12]



Запишем уравнения для радикалов  $R_i \cdot$ ,  $R_iO_2 \cdot$

$$\frac{dR_0O_2 \cdot}{dt} = k_1 [R_0] [O_2] - k_{-1} [R_0O_2] - k_{II} [R_0O_2],$$

$$\frac{dR_1 \cdot}{dt} = k_{II} [R_0O_2] + k_{-1} [R_1O_2] - (k_1 + k_1') [R_1] [O_2] - k_t [R_1],$$

$$\frac{dR_1O_2 \cdot}{dt} = k_1 [R_1] [O_2] - k_{II} [R_1O_2] - k_{-1} [R_1O_2] - k_t [R_1O_2]$$

.....

$$\frac{dR_m \cdot}{dt} = k_{II} [R_{m-1}O_2] + k_{-1} [R_mO_2] - k_t [R_m] - (k_1 + k_1') [R_m] [O_2],$$

$$\frac{dR_mO_2 \cdot}{dt} = k_1 [R_m] [O_2] - k_{-1} [R_mO_2] - k_t [R_mO_2].$$

В жидкой фазе находятся радикалы  $OH$ ,  $HO_2$ ,  $R_i$ ,  $R_iO_2$  ( $i = 0, 1, 2, \dots, m$ ). Число  $m$  зависит от места атаки радикала  $OH$  молекулы исходного углеводорода и от положения ( $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ ) разрываемой  $C-H$  связи при изомеризации пероксирадикала. Если принять изомеризацию с разрывом  $C-H$  связи при  $\beta$ -атомах углерода, то всегда  $m < n/2$ , где  $n$  — число атомов углерода в молекуле исходного углеводорода. При  $\gamma$ -изомеризации  $RO_2 \cdot$   $m < n/3$ .

Время установления суммарной стационарной концентрации радикалов  $\tau$  не зависит от скоростей превращения радикалов одного типа в другой, а определяется только скоростью иницирования цепей и скоростью обрыва, что легко показать суммированием всех  $dR/dt$  ( $OH, HO_2, R_i, R_iO_2$ ):

$$d(\Sigma R)/dt = \omega - k_6(\Sigma R)^2,$$

$\tau$  в схеме 3 определяется, как и ранее, по соотношению (2). Время установления стационарной концентрации  $R_0O_2 \cdot$  около  $1/(k_{-1} + k_{II})$ , что можно показать, интегрируя уравнение для  $dR_0O_2 \cdot / dt$ , полагая скорость образования  $R_0O_2$  из  $R_0$  уже стационарной. Время, после которого в системе установятся стационарные концентрации всех радикалов указан-

ного строения  $\tau \sim 2m/k_n$ . Учитывая, что  $2m \sim 20$  при  $n = 20$  и для величин  $k_n$ , согласно таблице, получаем  $\tau \leq \bar{\tau}$ . Таким образом, спустя время  $\bar{\tau}$ , учитывая, что  $\nu \gg 1$ , можно определить соотношения между квазистационарными концентрациями радикалов и другие параметры процесса.

Нетрудно показать, что

$$\begin{aligned} [R_0O_2] &= \alpha_0[R_0], [R_iO_2] = \alpha[R_i], [R_mO_2] = \alpha_m[R_m], \\ \alpha_0 &= k_1[O_2]/(k_{-1} + k_n), \\ \alpha &= k_1[O_2]/(k_{-1} + k_n + k_t), \\ \alpha_m &= k_1[O_2]/(k_{-1} + k_t) \end{aligned} \quad (10)$$

и между  $R_i, R_{i-1}$  существует следующая связь:

$$\begin{aligned} [R_1] &= \beta_0[R_0], [R_i] = \beta[R_{i-1}], [R_m] = \beta_m[R_{m-1}], \\ \beta_0 &= \alpha_0\xi, \beta = \alpha\xi, \beta_m = \alpha_m\xi, \\ \xi &= k_n/[k_1 + k_1'[O_2] + k_t - k_{-1}\alpha]. \end{aligned} \quad (11)$$

Для суммарной концентрации радикалов, полагая  $\alpha_m \sim \alpha$  и учитывая, что концентрация  $OH$  значительно меньше концентрации любого радикала, получаем

$$\begin{aligned} \Sigma R &= \sum_0^m [R_i] + \sum_0^m [R_iO_2] + [HO_2] \simeq R_0 \Psi = (\omega/k_6)^{1/2}, \\ \varphi &= k_n\alpha_0/(k_t + \alpha k_t + k_1'[O_2]), \\ \Psi &= (1 + \alpha + \gamma_0)\varphi + (1 + \alpha_0 + \gamma_0), \\ \gamma_0 &= k_1'[O_2]/(k_2[RH]), [HO_2] = \frac{k_1'[O_2]}{k_2[RH]} \sum_0^m [R_i]. \end{aligned}$$

Для скорости брутто-процесса окисления имеем

$$\theta = k_1[O_2] \sum_0^m [R_i] = \frac{k_n\alpha_0 + \alpha(k_n + k_t)\varphi}{\Psi} \left(\frac{\omega}{k_6}\right)^{1/2}.$$

Для процесса накопления гидроперекисей по реакции  $2 \left( \sum_0^m R_iO_2 + RH \rightarrow \right)$  получаем, аналогично (7), стационарную скорость вырожденного разветвления  $\bar{\omega}_r$

$$(\bar{\omega}_r)^{1/2} = k_2[RH] \cdot \eta_{\Sigma RO_2} / (k_6)^{1/2}; \quad \eta_{\Sigma RO_2} = \frac{\alpha_0 + \alpha\varphi}{\Psi}. \quad (12)$$

**Образование и распад полигидроперекисей.** Рассмотрим образование полигидроперекисей путем распада алкильных и иероксирадикалов строения  $\bullet R_i(OOH)_i \bullet OOR_i(OOH)_i$  с константой  $k_i$  и далее сравним с путем по реакции 2. Из схемы 3 следует, что моно- и полигидроперекиси образуются (как молекулярные продукты) при распаде радикалов с  $i \geq 2$ , поскольку радикалы  $\bullet R_1(OOH)_1, \bullet OOR_1(OOH)_1$  распадаются по 12, 13 на  $OH$  и молекулярные продукты, не содержащие группы  $OOH$ . Поэтому этот путь будет эффективен в сравнении с 2, когда концентрация радикалов с  $i \geq 2$  достаточно высока.

Соотношения (10), (11) показывают, что концентрация  $R_i$  и  $R_iO_2$  меньше, чем  $R_{i-1}, R_{i-1}O_2$ , поскольку, как можно показать,  $\beta_0, \beta$  всегда меньше 1. Величины  $\beta_0$  и  $\beta$  в основном зависят от соотношения констант  $k_n, k_t$ . Только для  $k_t \gg k_n$  этот путь накопления полигидроперекисей не имеет значения, так как концентрация радикалов с  $i \geq 2$  будет крайне мала.

Суммарная скорость образования полигидроперексидей

$$\omega_{\Pi} = k_t \sum_2^m [R_i] + k_t \sum_2^m [R_i O_2].$$

Обозначая  $X_1 = R_2(OOH)_1$ ,  $X_i = R_{i+1}(OOH)_i$ , где  $X_i$  — полигидроперекись с числом групп ООН, равным  $i$ . Тогда скорость накопления  $X_i$  определится из формулы

$$dX_i/dt = k_t([R_{i+1}] + [R_{i+1}O_2]) - k_p X_i + k_p X_{i+1}, \quad (13)$$

где прибавление  $k_p X_{i+1}$  означает, что полигидроперекись с числом  $(i+1)$  групп ООН при распаде дает только два радикала и полигидроперекись с числом групп ООН, равным  $i$ . Суммирование для всех  $i$  дает

$$d(\sum X_i)/dt = k_t \left( \sum_2^m [R_i] + \sum_2^m [R_i O_2] \right) - k_p X_1. \quad (14)$$

Однако в уравнении (14) достаточно сложно определить время выхода на стационарный режим, поэтому пренебрежем слагаемым  $k_p X_{i+1}$  в (13), т. е. сделаем оценку снизу, занижая суммарную скорость разветвления цепей. С учетом этого получим

$$d(\sum X_i)/dt = k_t \left( \sum_2^m [R_i] + \sum_2^m [R_i O_2] \right) - k_p (\sum X_i). \quad (15)$$

Пользуясь соотношением (15), можно показать, что

$$k_t \left( \sum_2^m [R_i] + \sum_2^m [R_i O_2] \right) = Q \omega^{1/2}, \quad (16)$$

$$Q = \frac{k_t}{(k_p)^{1/2}} \frac{1}{\Psi} \beta \varphi = (\omega_{\Pi})^{1/2}.$$

Полагая  $k_p = k_{ин}$  и обозначая  $\omega = W_i + \omega_{\Pi}$  аналогично (4)–(7), получаем (6), но  $Q = (\omega_{\Pi})^{1/2}$ , определяемым соотношением (16). Кинетика достижения  $\omega_{\Pi}$  изменится, если учесть прямой путь распада  $\cdot R(OOH)_2$ , минуя образование гидроперекиси, но величина  $\omega_{\Pi}$  не изменится, так как скорость образования  $R(OOH)_i$  останется прежней.

**Сравнение схем.** Окисление углеводородов с большим числом атомов углерода имеет особенности, касающиеся прежде всего природы продукта, обеспечивающего вырожденное разветвление. Как следовало из анализа схемы 1, единственным продуктом этого типа, обеспечивающим высокие скорости разветвления цепей, являются гидроперекиси, образующиеся по реакции 2. Альдегиды и перкислоты, образующиеся в этом случае, практически не влияют на суммарную скорость процесса. Их влияние может стать заметным на поздних стадиях процесса окисления, когда в результате деструкции исходной молекулы (реакции 3, 4) в растворе накапливаются соединения с числом атомов углерода около 3.

В схеме 3 влияние альдегидов на скорость процесса может быть значительным уже на ранних стадиях окисления. Это реализуется, например, при изомеризации пероксирадикала преимущественно в  $\gamma$ -положение. В этом случае при каждом акте распада радикала  $\cdot OOR_i(OOH)_i$  образуется молекула ацетальдегида, который будет основным продуктом. Если изомеризация  $RO_2 \cdot$  идет в  $\beta$ -положение, то основной продукт — формальдегид, и влияние альдегидов в этом случае, так же как в схеме 2, несущественно.

В схеме 3, по существу, содержатся только 4 типа радикалов: алкильные  $R \cdot$ , перокси  $RO_2 \cdot$ ,  $OH$  и  $HO_2$ . Но многократная изомеризация и распад радикала  $RO_2 \cdot$  исходного углеводорода приводят к тому, что

$R_i$  и  $R_iO_2$ , как продукты этих реакций, уже содержат определенное число гидроперекисных групп.

Обычно полагается, что полигидроперекиси образуются только по бимолекулярной реакции  $R_iO_2 + RH \rightarrow [20]$ , т. е. аналогично образованию  $ROOH$  в схеме 1. Скорость разветвления цепей при распаде гидроперекисей (в схеме 1) и полигидроперекисей в схеме 3, образующихся по этой реакции, выше была обозначена  $\omega_r$ . Однако полигидроперекиси образуются также при распаде радикалов  $R_i$ ,  $R_iO_2$  по реакциям 15, что характерно именно для углеводородов с линейной структурой и большим числом атомов углерода. Скорость разветвления цепей по этому пути  $\omega_p$ , и, как следует из анализа схемы 3, в основном зависит от величины констант  $k_{ii}$ ,  $k_i$ . Эффективность разветвления по этим двум путям образования иллюстрируется данными на рис. 3 для стационарных значений  $\omega_r$  и  $\omega_p$ . Условие стационарности  $\omega_r$ ,  $\omega_p$  и стационарности скорости окисления (без учета эффекта «выгорания» смеси) связано с условием квадратичного обрыва цепей, поскольку скорость накопления разветвляющей цепи продукта пропорциональна  $\omega^{1/2}$ , а его расходования  $\sim \omega$ . Данные на рис. 3 указывают, что предложенный путь образования полигидроперекисей по реакциям 14, 15 высокоэффективен. Можно добавить, что наряду с данными [12, 16] константы изомеризации  $RO_2 \cdot$  с более высокой энергией активации приводятся в [32]. Однако абсолютные значения  $k_{ii}$ , например в  $\gamma$ -положении [32], полученные при окислении бутана, практически совпадают по величине с  $k_{ii}$  в  $\beta$ -положении [12] для температур 300—400°C, поскольку  $k_{ii}$ , по данным [32], имеют более высокий предэкспоненциальный фактор.

Влияние исходного инициатора на процесс окисления иллюстрируется данными для суммарной скорости разветвления цепей  $\omega$  от времени (см рис. 2). Стационарный режим достигается за время около 1 мс только при температурах  $\sim 400^\circ\text{C}$ . При  $T \sim 300, 350^\circ\text{C}$  исходный инициатор еще в существенной степени определяет процесс окисления в схеме 1, хотя практически не сказывается для схемы 3 (см. рис. 2, 1, 3, 4), поскольку  $\omega_p > W_i$ . Следовательно, роль исходного инициатора в данном случае сводится, во-первых, к сокращению времени индукции процесса до величины  $10^{-4}$ — $10^{-5}$  с (см. рис. 1) и, во-вторых, к поддержанию высокой скорости окисления до выхода реакции на стационарный режим в течение времени около  $1/k_{ii}(T)$ .

Зависимости суммарного выхода продуктов окисления  $\Sigma C$  от основных параметров процесса, рассчитанных в рамках схем 1 и 3, приведены на рис. 4. Видно, что в жидких углеводородных топливах, прогретых до температур  $\geq 300^\circ\text{C}$  (в условиях однородности концентрации кислорода и температуры), за времена порядка миллисекунд развивается интенсивный окислительный процесс.

При анализе процесса в жидкой фазе использовались различные схемы газофазного окисления углеводородов (при 250—450°C) и условие квадратичного обрыва цепей. Отметим, что такой характер обрыва цепей преобладает в газофазном окислении углеводородов даже при давлениях  $P_{RH} \sim 300$  торр [35]. Поэтому приведенный выше анализ схем 1 и 3 применим и при рассмотрении газофазного окисления углеводородов в широком интервале концентраций: от  $p_{RH} \sim 300$  торр вплоть до плотностей жидкой фазы.

Таким образом, при рассмотрении самовоспламенения капель углеводородных топлив, прогретых до высоких температур, следует учитывать не только окислительные процессы в газовой фазе [40], но и предшествующие им жидкофазные процессы окисления углеводородов топлива. Былье капля топлива рассматривалась как «реактор» с однородной концентрацией  $O_2$  по сечению. По-видимому, это допущение выполняется лишь до некоторого размера капель. Следующим важным этапом является анализ закономерностей массопереноса  $O_2$  в газовой и особенно

в жидкой фазе, осложненной протекающей там химической реакцией.  
Авторы благодарны В. М. Бердникову и В. Н. Панфилову за обсуждение ряда вопросов и постоянное внимание к работе.

Поступила в редакцию  
30/VII 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Л. Календер.— В сб.: Процессы горения и детонации в двигателях внутреннего сгорания. Вып. 4. М.—Л., Энергоиздат, 1934.
2. A. Vranos. Comb. and Flame, 1977, 30, 2.
3. Г. А. Махов, К. П. Куценогий, В. И. Макаров. Тез. 3-й Всесоюзн. конф. по аэрозолям. Т. 2., М., 1977.
4. W. Sirignano, C. K. Law. Preprint of Paper for Symposium on Evaporation — Combustion of Fuel Droplets. San-Francisco, 1976.
5. А. С. Ирисов. Испаряемость топлив для поршневых двигателей и методы ее исследования. М., Гостехиздат, 1955.
6. М. Б. Вольф. Химическая стабилизация моторных и реактивных топлив. М., Химия, 1970.
7. М. Ф. Нагиев. Химия, технология и расчет процессов синтеза моторных топлив. Т. 1. Баку, Изд-во АН Азерб.ССР, 1961.
8. А. Б. Вишер, Д. А. Гайснер и др.— В сб.: Зарубежные топлива, масла и присадки. М., Химия, 1971.
9. Е. Т. Денисов. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М., Наука, 1971.
10. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, Э. К. Майзус. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М., Наука, 1965.
11. Н. Н. Семенов. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1958.
12. A. Fish. Advan. Chem. Ser., 1968, 2, 76.
13. В. Я. Штерн. Механизм окисления углеводородов в газовой фазе. М., Изд-во АН СССР, 1960.
14. R. R. Baldwin and R. W. Walker. 15-th Simp. (Inter.) on Combustion Pittsburgh. The Combustion Institute, 1974.
15. Н. М. Эмануэль, Г. Е. Зайков, Э. К. Майзус. Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений. М., Наука, 1973.
16. S. W. Benson. JChS, 1965, 85, 5, 972.
17. G. Mearns, K. M. Norrie et al. Comb. and Flame, 1975, 25, 2.
18. J. G. Atherton et al. 14-th Simp. (Inter.) on Combustion. Pittsburgh. The Combustion Institute, 1973.
19. J. A. Barnard, R. K.—Y. Lee. Comb. Sci. Techn., 1972, 6, 143.
20. J. H. Knox. Comb. and Flame, 1965, 9, 3.
21. J. A. Barnard. Advan. Chem. Ser., 1968, 2, 76.
22. Б. Льюис, Г. Эльбе. Горение, пламя и взрывы в газах. М., Мир, 1968.
23. A. Fish. Proc. Roy. Soc., 1967, A 298, 204.
24. C. F. Cullis et al. Proc. Roy. Soc., 1967, A 300, 455.
25. N. N. Semenov. Photochemistry and Reaction Kinetics. Ed. by P. G. Ashmore, F. S. Dainton, T. M. Sugden. Cambridge University Press, 1967.
26. J. F. Griffiths, A. Firth and P. Gray. 15-th Simp. (Inter.) on Combustion Pittsburgh. The Combustion Institute, 1974.
27. R. C. P. Cubbon. Progress in Reaction Kinetics. Ed. G. Porter, F. S. R. V. 5. Pergamon Press, 1970.
28. K. S. Salooja. Comb. and Flame, 1965, 9, 4.
29. T. Berry et al. Advan. Chem. Ser., 1968, 2, 76.
30. T. Berry et al. Proc. Roy. Soc., 1970, A 316, 377.
31. P. Barat, C. F. Cullis, R. T. Pollard. 13-th Simp. (Inter.) on Combustion Pittsburgh. The Combustion Institute, 1971.
32. R. R. Baker, R. R. Baldwin, R. W. Walker. J. Chem. Soc. Faraday I, 1975, 71, 756.
33. В. Н. Боннер, С. Ф. Н. Типпер. Comb. and Flame, 1965, 9, 4.
34. S. W. Benson. Advan. Chem. Ser., 1968, 2, 76.
35. А. Б. Налбандян, А. А. Мангашян. Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях. Ереван, Изд-во АН Арм. ССР, 1975.
36. P. Gray, R. Shaw, J. C. J. Thynne. Progress in Reaction Kinetics. Ed. G. Porter, F. S. R. V. 4, Pergamon Press, 1967.
37. J. Heiclen. Advan. Chem. Ser., 1968, 2, 76.
38. G. R. McMillan, J. G. Calvert. Oxidation and Combustion Reviews. Ed. C. F. H. Tipper. Elsevier Publishing Company, V. 1, 1965.

39. L. Szivoczka, R. Walsh. J. Chem. Soc. Faraday I, 1974, 33.

40. А. С. Соколик. Самовоспламенение, пламя и детонация в газах. М., Изд-во АН СССР, 1969.

## ОСОБЕННОСТИ ЗАЖИГАНИЯ ПОЛУПРОЗРАЧНЫХ ЛЕТУЧИХ ВВ МОНОХРОМАТИЧЕСКИМ СВЕТОВЫМ ПОТОКОМ

*Л. Г. Страковский, Е. И. Фролов*

*(Москва)*

В последнее время в связи с развитием лазерной техники появился ряд работ по исследованию зажигания порохов, твердых топлив и ВВ при помощи лазерного излучения [1—5]. Наряду с несомненными удобствами такой методики [1, 2, 5] следует указать и ее особенность: на параметры зажигания помимо химических и теплофизических характеристик влияют и оптические свойства исследуемого вещества. Это обстоятельство затрудняет интерпретацию экспериментальных результатов, весьма ограничивает возможности получения из опытов по лазерному зажиганию кинетических параметров вещества и использования результатов для случаев зажигания при других режимах нагрева.

В ряде работ [2, 6—8] для того, чтобы избавиться от влияния объемного характера поглощения светового потока, в вещество вводились сильно поглощающие добавки (обычно сажа). В этом случае, однако, нельзя полностью исключить эффект изменения химических свойств вещества [2]. Кроме того, при использовании наиболее удобных для исследования зажигания источников (СО<sub>2</sub>-лазеров) добавление сажи не является эффективным средством увеличения поглощения [9]. В случае, когда тонкий слой сажи или черная инертная пленка наносится на поверхность исследуемых образцов [2, 8], возможен унос этого слоя (или пленки) при воздействии высоких потоков [2, 6]. Кроме того, чисто тепловые искажения, вносимые слоем сажи, увеличиваются с возрастанием поджигающих потоков.

В связи с изложенным возникает необходимость исследования влияния оптических свойств вещества на характеристики его зажигания лучистой энергией. В случае применения монохроматического лазерного излучения эта задача облегчается тем, что поглощение светового потока можно корректно списать законом Бугера — Ламберта  $q(x) = q_0 e^{-kx}$  с характерной величиной поглощательной способности  $k$  данного вещества на используемой длине волны. Влияние величины поглощательной способности на значения основных характеристик зажигания полупрозрачных ВВ рассматривалось в работах [10—14]. В то же время остаются нерешенными следующие вопросы: а) количественная зависимость температуры  $T_3$  и времени зажигания  $t_3$  от поглощательной способности ВВ при разных интенсивностях поджигающего потока, б) характерные особенности зависимости времени и энергии зажигания от потока при объемном поглощении, в) величина поглощательной способности для данного интервала поджигающих потоков, когда объемным характером поглощения можно пренебречь, г) возможность получения из результатов удобного в методическом отношении лазерного зажигания ВВ (с использованием излучения на любой длине волны) кинетических параметров исследуемого вещества и данных для определения его воспламеняемости при других режимах нагрева.

В настоящей работе указанные вопросы рассматриваются в рамках тепловой твердофазной теории [11] на примере типичного представите-