ВЛИЯНИЕ РАЗРЯДА НА ОБЛАСТЬ СУЩЕСТВОВАНИЯ ОТК СКОРОСТИ ОКИСЛЕНИЯ ПРОПАНО-ВОЗУШНОЙ СМЕСИ

Е.А. Филимонова, В.А. Битюрин

Объединённый институт высоких температур РАН, Москва, РФ, helfil@mail.ru

Отрицательный температурный коэффициент (ОТК) скорости окисления – одна из важных особенностей углеводородно–воздушной (кислородной) смеси, которая проявляется при определенных условиях, например, возникающих в двигателе внутреннего сгорания (стук в двигателе). Проведенное в работе [1] моделирование показало, что под действием разряда проявление ОТК уменьшается и даже исчезает. В данной работе исследуется влияние разряда на химическую кинетику, ответственную за существование ОТК.

Известно, что область ОТК достигается, когда полная скорость разветвления цепи уменьшается с ростом температуры, т.е. с ростом температуры скорость окисления уменьшается настолько, что вместо сокращения времени индукции воспламенения смеси наблюдается увеличение времени индукции. Реакцией, которая контролирует скорость окисления (и ОТК), является реакция присоединения кислорода к углеводородному радикалу R+O2↔RO2. В пропано-воздушной смеси радикалы, ответственные за возникновение ОТК, это радикалы i-C3H7, n-C3H7 и соответствующие им пропил-пероксидные радикалы i-C3H7O2 и n-C3H7O2. Эти радикалы стабильны в области ОТК. Если сдвинуть равновесие в реакции R+O2 ↔ RO2 влево, то область и амплитуда проявления ОТК уменьшится и даже может исчезнуть. Предельная температура, до которой радикалы C3H7O2 стабильны, определяется из условия RO2/R=1.

На рисунке представлены время индукции и максимальные значения суммарных концентраций [C3H7O2]max=[i-C3H7O2]max+[n-C3H7O2]max (1,1а) и коррелируемая с C3H7O2 концентрация [C3H7]max=[i-C3H7]max+[n-C3H7]max (2,2а). Расчет приведен для смеси 6.5%C3H8+19.6%O2+73.9%N2 (φ=1.66) в зависимости от начальной температуры смеси при начальном давлении 5.5 атм. Сплошные линии соответствуют самовоспламенению, штриховые – случаю активации разрядом. Результат представлен для энерговклада 0.005 эВ/мол и соответствующим этому энерговкладу концентрациям первичных активных радикалов для поля 100 Тд: [O]=410 ppm, [n-C3H7]=[i-C3H7]=19 ppm, [H]=38 ppm. Разница между двумя случаями очевидна. Точка пересечения кривых 1а и 2а дает границу стабильного существования C3H7O2. Температурная граница сдвигается с 820 К (расчет по константе равновесия в случае самовоспламенения) до 790 К. Однако, как показывают расчеты, исчезновение ОТК происходит, если сумма начальных концентраций первичных радикалов ([O]0+[C3H7]0) = [C3H7O2]max. Это соотношение наблюдается при энерговкладе 0.02 эВ/мол. В этом случае время индукции монотонно падает с ростом температуры. Эффект разряда связан с ростом числа активных центров на временах t ~ 10-7 c в реакциях O+C3H8=OH+C3H7 и OH+C3H8=H2O+C3H7 и изменением реакционной цепи.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ № 12-08-00862-а и12-08-00994-а.

Литература.

1. E.A. Filimonova, V.A. Bityurin. In: Proceedings of 31 ICPIG, 2013, July 14-19, Spain