

6. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник/Под ред. акад. В. П. Глушко. М.: Изд-во АН СССР, 1962.
7. Д. Г. Заварин, В. В. Рождественский, Г. К. Тумакаев.— В сб.: Диагностика низкотемпературной плазмы. М.: Наука, 1979.
8. Е. В. Маколкин, П. А. Евграфов и др. Авт. свид. СССР № 386327. Бюллетень изобретений, 1973, 26.
9. М. Хилд, С. Уортон. Микроволновая диагностика плазмы. М.: Атомиздат, 1968.
10. В. Я. Басевич, С. М. Когарко, М. Г. Нейгауз. Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 4, 42.
11. К. Р. Schneider, C. Park. Phys. Fluids, 1975, 18, 969.
12. В. В. Азатян, М. Г. Нейгауз и др. Кинетика и катализ, 1975, 16, 577.
13. В. Т. Гонтковская, А. Г. Мержанов, П. И. Озерковская.— В кн.: Химическая физика процессов горения и взрыва. Кинетика химических реакций. Черногловка, 1977.
14. G. Pratt, I. Velman. J. Chem. Soc. Far. Trans., 1974, 1, 1841.
15. J. Peters, C. Vinckier. 15-th Symp. (International) on Comb., Pittsburgh, 1974.
16. C. P. Fenimore. 12-th Symp. (International) on Comb., Pittsburgh, 1969.
17. В. Я. Басевич, С. М. Когарко, Г. А. Фурман. Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 7, 1406.
18. JANAF Thermochemical Tables. 2-nd Edition, Washington, NSRDS — NBS 37, 1971.
19. R. Hartig, H. A. Olschevski et al. Ber. Bunsenges. physik. Chem., 1968, 72, 1016.
20. R. Kelly, P. J. Padley. Proc. Roy. Soc., 1972, A327, 345.
21. D. R. Bates. Roc. Roy. Soc., 1976, A348, 427.
22. W. J. Miller. 14-th Symp. (International) on Comb., Pittsburgh, 1973.
23. Уэбб, Ромас. РТК, 1965, 3, 5, 38.
24. D. E. Jensen. Comb. and Flame, 1972, 18, 2, 217.
25. Л. П. Вирин, Р. В. Джагацпаян и др. Ионномолекулярные реакции в газах. М.: Наука, 1979.
26. A. N. Hayhurst, N. R. Telford. Nature, 1966, 212, 813.
27. A. N. Hayhurst, T. M. Sugden. Proc. Roy. Soc., 1966, A293, 36.
28. R. Kelly, P. J. Padley. Trans. Far. Soc., 1970, 66, 1127.
29. A. N. Hayhurst, N. R. Telford. J. Chem. Soc. Faradae Trans., 1974, part I, 70, 1999.
30. В. Я. Басевич, С. М. Когарко, Г. А. Фурман. Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 1, 197.
31. D. M. Zallen, E. D. Hirleman, S. L. K. Wittig. 15-th Symp. (International) on Comb., Pittsburgh, 1974.
32. W. J. Miller. Oxidation and Combustion Reviews, 1968, 3, 397.

УДК 536.46

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТЕЙ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОЦЕССА ХОЛОДНОПЛАМЕННОГО ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СМЕСЕЙ ОТ ИХ ОКТАНОВЫХ ЧИСЕЛ

Я. Ю. Степанский, Г. С. Яблонский, В. И. Быков
(Красноярск)

Одним из основных показателей качества бензинов является их детонационная стойкость, определяемая сравнением испытуемого образца топлива с эталонным на одноцилиндровом двигателе, работающем при стандартных условиях испытания. В качестве эталонных топлив используют два индивидуальных углеводорода: изооктан слабодетонирующий и *n*-гептан сильнодетонирующий. Детонационная стойкость изооктана условно принята за 100 единиц, а *n*-гептана — за нуль.

Для успешного осуществления современных процессов производства бензинов необходимы экспресс-методы определения их октанового числа. Использование моторных методов, основанных на применении двигателя внутреннего сгорания [1], не может обеспечить необходимую оперативность и точность определения октанового числа бензинов.

В настоящее время известны попытки повышения точности и оперативности измерений октановых чисел с помощью косвенных методов, основанных на корреляции между октановым числом и такими физиче-

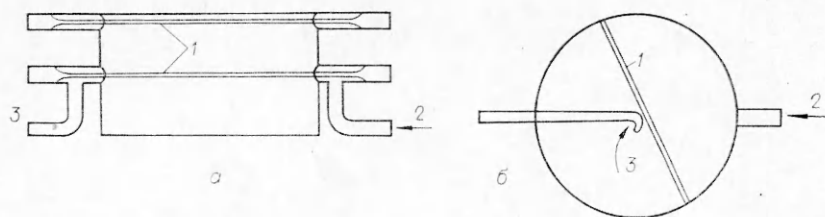


Рис. 1. Схемы цилиндрического (а) и сферического (б) реакторов.
1 — капилляры для термопар; 2 — вход в реактор; 3 — выход.

скими характеристиками, как коэффициент преломления, плотность, упругость паров и др. Однако точность этих методов оказалась невысокой, они могут быть применены лишь в качестве индикаторных [2—4].

Горение топлива в двигателе внутреннего сгорания представляет собой сложный радикально-цепной процесс, который в определенных условиях (температура, давление) переходит во взрывной режим. Развитие таких процессов, как известно [5], осуществляется по S-образной кривой и характеризуется периодом индукции $\tau_{\text{инд}}$. Эта характеристика связана с составом топлива и его октановым числом: чем оно выше, тем медленнее развивается процесс горения. Именно поэтому возникли перспективные методы, основанные на изучении процесса холоднотламенного окисления топлива в статических и проточных реакторах [6—8].

Цель настоящего исследования — детальный анализ корреляции между октановым числом и параметрами процесса холоднотламенного окисления бензинов в проточном реакторе. Блок-схема экспериментальной установки представлена в работе [9]. Применялись два типа реакторов: а) цилиндрический и б) сферический (рис. 1). Топливо-воздушная смесь в реактор подавалась непрерывно и периодически. Давление в реакторе $p = 1$ атм. При непрерывном пропускании смеси через цилиндрический реактор (диаметр 40 мм) определялся профиль температур по оси реактора в центре и вблизи его стенки (рис. 2). По оси реактора профиль температур характеризуется ярко выраженным максимумом (см. рис. 2, 1). Профиль пристеночной температуры, также характеризующийся максимумом, показан на рис. 2 кривой 2 (точность определения температуры $0,1^\circ\text{C}$).

Исследована зависимость максимальной температуры и ее координаты от концентрации топлива и кислорода, температуры реактора и окта-

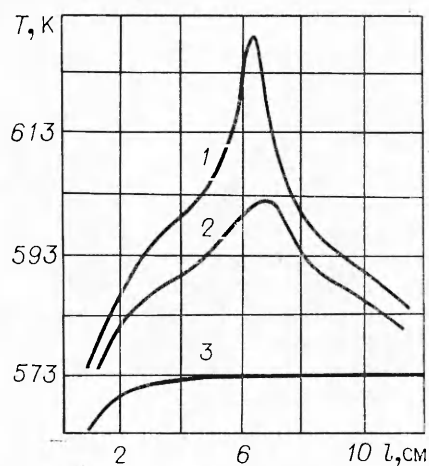


Рис. 2. Профиль температур по длине реактора.

1 — ось реактора (топливно-воздушная смесь); 2 — пристеночная область (топливно-воздушная смесь); 3 — ось реактора (воздух).

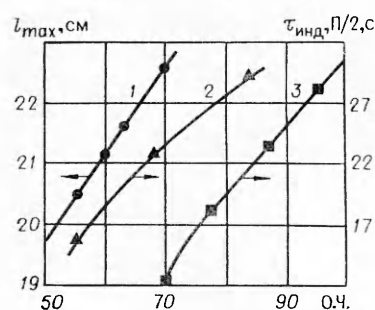


Рис. 3. Корреляция октанового числа эталонных смесей *n*-гептан — изооктан с характеристиками процесса их холоднотламенного горения.

1 — l_{max} в цилиндрическом реакторе;
2 — $\tau_{\text{инд}}$ для сферического реактора;
3 — период колебаний $T_{\text{BX}} = 555$ К, расход газообразного топлива $0,20$ см³/с, расход воздуха $2,10$ см³/с.

нового числа подаваемого топлива. С увеличением содержания бензина в топливно-воздушной смеси расстояние от начала реактора до сечения, где достигается максимальная температура, сокращается, т. е. координата максимальной температуры $l_{\max}$ смещается ко входу в реактор. Аналогичное влияние на $l_{\max}$ оказывает повышение концентрации кислорода в реакционной смеси и температуры реактора. При повышении скорости потока зона температурного максимума сдвигается к выходу из реактора. К такому же результату приводит увеличение октанового числа топлива.

Связь октанового числа топлива с координатой максимальной температуры ясно выражена при следующих параметрах процесса: расход воздуха 23,8 см³/с, расход топлива 0,424 см³/с, температура 618 К. Эксперименты проводились на модельных смесях изооктана и *n*-гептана и на реальных бензинах. Зависимость координаты максимальной температуры октанового числа от (О.Ч.) топлива приведена на рис. 3. Экспериментальные точки представляют собой средние данные пяти и более измерений. Чтобы выяснить надежность и стабильность работы установки, измерения проводились в произвольном порядке и в разное время. В исследованном интервале параметров (см. рис. 3) указанная зависимость линейна. Для реальных бензинов, полученных по одной технологической схеме, положение температуры максимального разогрева в зависимости от значения октанового числа также изменяется по линейному закону, хотя угол наклона иной, чем для эталонных смесей. Точность оценки октанового числа по координате температурного максимума для эталонных смесей составляет 0,6 пункта.

Таким образом, найденные корреляции между октановым числом топлива и характеристиками процесса их окисления в проточном цилиндрическом реакторе могут быть положены в основу оперативной методики определения октанового числа.

Эксперименты в сферическом реакторе проводились при периодической подаче топлива. Изучалось влияние температуры реакционной зоны, количества вводимого топлива, расхода воздуха, диаметра и материала реактора на корреляцию октанового числа испытуемой пробы с периодом индукции. За период индукции $\tau_{\text{инд}}$ принимается время с момента ввода топлива в реактор до повышения температуры на 1 К.

Для подачи в реактор строго определенного количества топлива непрерывный его поток в парообразном состоянии (испарение проводилось в потоке азота) пропускался через калибровочный объем, который в момент ввода отсекался от магистрали и продувался воздухом, поршнеобразно вымывающим порцию топлива в реактор. Влияние величины калибровочного объема (V_k) на $\tau_{\text{инд}}$ незначительно. Величина V_k выбрана равной 16 см³, что позволило вводить в реактор достаточное для заметной реакции количество топлива.

При увеличении температуры $\tau_{\text{инд}}$ всех испытуемых образцов эталонных топлив уменьшается. Кроме того, с ростом температуры наблюдается «выравнивание» периодов индукции для разных образцов и при температуре 623 К они одинаковы для всех испытуемых топлив при расходах воздуха 3,75, 6,17 и 9,17 см³/с. Оптимальной температурой эксперимента выбрана минимально возможная $T_{\text{оп}}$, при которой идет заметная реакция, поскольку именно такая температура обеспечивает максимальную параметрическую чувствительность. Для топлив с октановым числом от 60 до 75 $T_{\text{оп}} = 541$ К, для топлив с октановым числом от 75 до 100 $T_{\text{оп}} = 588$ К (расход воздуха 6,67 см³/с). Скорость потока в исследованном интервале параметров не оказывает существенного влияния на период индукции.

Для выяснения влияния диаметра реактора на период индукции исследование проводилось на реакторах с диаметрами 60, 70 и 100 мм. Эталонные топлива имели октановые числа 70, 77, 84, 91, 98, начальная температура 588 К.

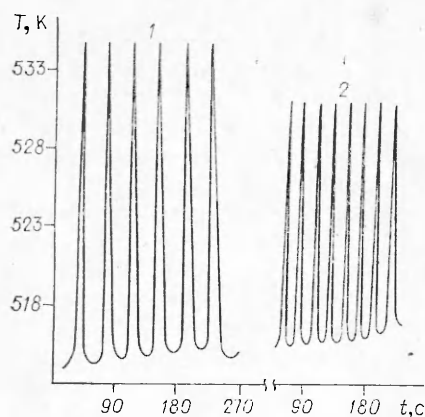


Рис. 4. Изменение температуры во времени при автоколебательном режиме протекания реакции окисления эталонных смесей *n*-гептан — изооктан в сферическом реакторе диаметром 100 мм.

1 — О. Ч. = 62; 2 — О. Ч. = 50.

Результаты опытов в стеклянном реакторе диаметром 100 мм, посеребренном изнутри, приведены на рис. 3. Для реакторов с малым диаметром зависимости $\tau_{\text{инд}} = f(\text{О. Ч.})$ нелинейны, но с ростом диаметра эти корреляции приобретают отчетливо выраженный линейный характер. График, представленный на рис. 3, можно рассматривать как калибровочную кривую.

При температуре термостата 523—583 К и непрерывной подаче топлива в сферический стеклянный реактор диаметром 100 мм наблюдались вспышки и автоколебания температуры. Период колебаний был стабилен для соответствующего топлива и менялся в зависимости от его октанового числа (рис. 4).

Колебания, как правило, носят релаксационный характер. Следует указать, что именно такой характер свойствен термокинетическим колебаниям [10].

Исследовалась зависимость периода (Π) и амплитуды (A) пайденных колебаний температуры от концентрации топлива при постоянной для разных входных температур скорости потока. Опыты проводились с эталонными смесями изооктан — *n*-гептан при О.Ч. = 53,6; 62,2 и 79,8, а также с бензинами АВТ (О.Ч. = 53,6), ЛГ (О.Ч. = 62,2), Л-35-11/300 (О.Ч. = 79,8). Начальные температуры 555, 568 и 578 К. Расход воздуха 2,1 см³/с.

Экспериментальные данные представлены в таблице. Видно, что особого влияния на период индукции и амплитуду колебаний химический состав использованных топлив (топлива взяты с различных установок НПЗ) не оказывает. Опыты показали, что с уменьшением процентного содержания топлива в подаваемой смеси период и амплитуда колебаний

$T_{\text{вх}}, \text{ К}$	О. Ч.	Марка топлива	$A, \text{ К}$	$\Pi, \text{ с}$
555	53,6	АВТ	14,8(11,2)	36,0(39,8)
	62,2	ЛГ	20,0(17,0)	58,0(61,1)
	79,8	Л-35-11/300	57,0(40,3)	80,0(76,4)
	53,6	ЭТ	15,4(11,1)	35,2(40,0)
	62,2	ЭТ	20,0(15,8)	56,4(61,8)
	79,8	ЭТ	49,0(38,7)	82,1(77,9)
568	53,6	АВТ	8,0(6,4)	12,1(8,3)
	62,2	ЛГ	12,5(9,1)	20,0(17,4)
	79,8	Л-35-11/300	21,0(18,0)	41,8(66,0)
	53,6	ЭТ	7,6(5,4)	13,8(9,0)
	62,2	ЭТ	12,0(8,7)	20,5(17,4)
	79,8	ЭТ	20,1(15,0)	42,3(67,0)
578	53,6	АВТ	4,1(3,0)	6,4(5,9)
	62,2	ЛГ	6,8(4,8)	10,2(8,7)
	79,8	Л-35-11/300	12,1(8,4)	12,7(10,0)
	53,6	ЭТ	4,8(2,9)	6,8(6,1)
	62,2	ЭТ	6,7(5,1)	11,0(9,1)
	79,8	ЭТ	11,0(9,0)	13,1(10,1)

Примечание. ЭТ — эталонное топливо. Цифры в скобках соответствуют расходу воздуха 0,99 см³/с, без скобок — 2,1 см³/с; расход топлива 0,2 см³/с.

возрастают. При одинаковом процентном содержании топлива с увеличением О.Ч. также наблюдается возрастание периода и амплитуды колебаний. С ростом начальной температуры реактора период и амплитуда уменьшаются. При анализе корреляции между октановым числом эталонного топлива и периодом колебаний показано, что существует практически линейная зависимость (см. рис. 3). Угол наклона этой прямой увеличивается с уменьшением температуры эксперимента.

При аналогичных условиях проведения эксперимента в цилиндрическом реакторе также наблюдались автоколебания температуры, причем в разных сечениях реактора они отличались амплитудами.

Явления автоколебаний характеристик химических систем (скорости реакции, концентраций реагентов, температуры, электрохимического потенциала и т. д.) привлекают сейчас большой интерес различных исследователей. Обширный материал по химическим автоколебаниям дан в [11—13]. Описанные в настоящей работе автоколебания представляют собой не только интересный экспериментальный факт, но и могут быть использованы в практических целях — для определения детонационных свойств реальных топлив.

Поступила в редакцию 7/IV 1981

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. П. Забрянский, А. П. Зарубин. Детонационная стойкость и воспламеняемость моторных топлив. М.: Химия, 1974.
2. А. П. Зимин, А. Г. Муравьев, Н. Ф. Рубенкин. Авт. свид. СССР № 3904700. Бюллетень изобретений, 1973, 34, 40.
3. Sok Moon Loon. J. Jap. Petrol. Inst., 1975, 18, 3.
4. Г. Г. Благополучная, А. Ф. Федоров, А. К. Максимов. Изв. ТПИ. Вып. 300. 1977.
5. Н. Н. Семенов. Цепные реакции. М.: Госхимиздат, 1934.
6. Патент США 3533747, 1967.
7. Патент США 3738810, 1971.
8. Патент США 3738808, 1971.
9. Я. Ю. Степанский, Н. П. Евмененко и др. Химия и технология топлив и масел, 1980, 8.
10. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967.
11. Kinetics of Physicochemical Oscillations. Discussion Meeting held by Deutsche Bunsengesellschaft fur Physikalische Chemie at Institut fur Physikalische Chemie der Nordrhein — Westfalischen Technischen Hochschule. Aachen, Sept. 19—22, 1979.
12. Колебательные процессы в биологических и химических системах. Сборник. М.: Наука, 1967.
13. Колебательные процессы в биологических и химических системах. Т. 2, Пуццов на Оке, 1971.

УДК 541.141

О МЕХАНИЗМЕ КРИТИЧНОСТИ ПОВЕДЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАГИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИЗЛУЧЕНИЯ ЛАЗЕРА

Г. К. Васильев, Е. Ф. Макаров, Ю. А. Чернышев, В. Г. Якушев
(Черноголовка)

К настоящему времени выполнено большое число исследований по лазерному инициированию химических реакций (см., например, обзор [1]). Большой интерес представляет обнаруженное в ряде работ пороговое поведение реакций в зависимости от энергии (мощности) падающего излучения [2—5]. При энергии (мощности) импульса, меньшей некоторой критической, реакция не идет, а большей — протекает со значительной конверсией. И хотя предлагался ряд механизмов для объяснения наблюдаемых критических явлений, недостаточная изученность лазерно-