

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ И ГОРЕНИЯ ИМ. В.В.ВОЕВОДСКОГО
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

КНЯЗЬКОВ ДЕНИС АНАТОЛЬЕВИЧ

**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМЫ ГАЗОФАЗНОГО ГОРЕНИЯ
УГЛЕВОДОРОДОВ И КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ЛАМИНАРНОМ
ПЛАМЕНИ**

1.3.17 - Химическая физика, горение и взрыв, физика
экстремальных состояний вещества

Диссертация
на соискание ученой степени доктора физико-математических наук

Новосибирск

2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	17
1.1. Современные представления о химии горения	17
1.2. Молекулярно-пучковая масс-спектрометрия – основной инструмент исследования структуры пламени	25
1.2.1. Краткая история развития метода.....	26
1.2.2. Молекулярно-пучковая система отбора пробы	28
1.2.3. Ионизация газовой пробы.....	30
1.2.4. Измерение температуры в пламени	33
1.2.5. Возмущающее влияние пробоотборника на пламя.....	34
1.3. Горение водорода.....	37
1.4. Горение смеси H_2/CO	38
1.5. Горение низших углеводородов и их смесей с водородом	40
1.5.1. Метан	40
1.5.2. Этилен.....	42
1.5.3. Пропилен	43
1.5.4. Смесии водорода и низших углеводородов	45
1.6. Кислородсодержащие органические соединения	47
1.6.1. Диметиловый эфир	48
1.6.2. Пропиленоксид	50
1.6.3. Кетен	52
1.6.4. Сложные метиловые эфиры	53
1.6.5. Сложные этиловые эфиры	60
1.7. Влияние добавок кислородсодержащих соединений на горение углеводородов.....	62
ГЛАВА 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	70
2.1. Исследуемые топлива и смеси.....	70
2.2. Плоскопламенные горелки и система подачи компонентов горючей смеси.....	72
2.2.1. Стабилизация пламени при атмосферном давлении.....	73
2.2.2. Стабилизация пламени при повышенном давлении	75
2.2.3. Стабилизация пламени при пониженном давлении.....	77

2.3. Молекулярно-пучковая масс-спектрометрия с мягкой ионизацией.....	78
2.3.1. МПМС-установка с ионизацией электронным ударом	78
2.3.2. МПМС-установка с ионизацией вакуумным ультрафиолетом из источника синхротронного излучения.....	81
2.3.3. Процедура измерения масс-спектров отбираемой из пламени пробы и идентификация соединений	83
2.4. Количественный анализ МПМС-данных	85
2.4.1. Процедура конвертации интенсивности сигналов в мольные доли компонентов.....	85
2.4.2. Методы определения калибровочных коэффициентов	87
2.4.3. Погрешности определения мольных долей компонентов	90
2.5. Методики определения температуры в пламени	90
2.5.1. Микротермопарная методика	91
2.5.2. Метод «пневматического» зонда	93
2.6. Методика численного моделирования структуры пламени.....	93
2.6.1. Краткий обзор программных продуктов	93
2.6.2. Математическая постановка задачи расчета структуры пламени	95
2.6.3. Анализ путей реакций	97
2.7. Обоснование метода МПМС для исследования структуры пламен	99
ГЛАВА 3. ВОДОРОД И ЕГО СМЕСИ С МОНООКСИДОМ УГЛЕРОДА	108
3.1. Структура пламени водорода при давлениях 1-5 атм.....	108
3.2. Влияние давления на образование промежуточных соединений в пламени водорода	111
3.3. Структура пламени смесей H_2/CO при давлении 1 атм и 5 атм.....	114
3.4. Влияние давления на образование интермедиатов в пламени смеси H_2/CO	119
3.5. Заключение по главе 3	121
ГЛАВА 4. НИЗШИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ: МЕТАН, ЭТИЛЕН, ПРОПИЛЕН	122
4.1. Метан: структура пламени при давлениях от 1 до 5 атм.....	123
4.1.1. Влияние давления на температуру и основные компоненты стехиометрического пламени.....	124
4.1.2. Влияние давления на мольную долю H и OH в стехиометрических условиях	125
4.1.3. Влияние давления на образование CH_3 , C_2H_2 и C_2H_4 в стехиометрическом пламени	128
4.1.4. Структура бедных и богатых пламен метана при 5 атм	133
4.1.5. Заключение по разделу 4.1	135

4.2. Этилен: структура пламени и усовершенствованный механизм горения.....	136
4.2.1. Химико-кинетический механизм горения этилена	136
4.2.2. Структура пламени этилена при 3 и 5 атм	137
4.2.3. Валидация обновленной модели на данных по скорости распространения пламени этилена.....	142
4.2.4. Заключение по разделу 4.2	144
4.3. Пропилен: структура пламени и химико-кинетический механизм горения.....	145
4.3.1. Химико-кинетический механизм горения пропилена	145
4.3.2. Структура пламени пропилена при давлениях 2-5 атм	147
4.3.3. Валидация модели на данных по скорости распространения пламени пропилена	155
4.3.4. Заключение по разделу 4.3	157
4.4. Тройные смеси $H_2/CH_4/C_3H_8$: структура пламени при давлениях от 1-5 атм.....	158
ГЛАВА 5. КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ: ДИМЕТИЛОВЫЙ ЭФИР, ПРОПИЛЕНОКСИД, ДИАЦЕТИЛ	169
5.1. Диметиловый эфир: исследование структуры пламени и сокращенная химико-кинетическая модель горения	169
5.1.1. Сокращенная химико-кинетическая модель горения диметилового эфира	169
5.1.2. Структура пламени при 1 атм и анализ сокращенной модели горения ДМЭ	171
5.1.3. Тестирование сокращенной модели на данных по скорости горения ДМЭ.....	183
5.1.4. Заключение по разделу 5.1	183
5.2. Окись пропилена: структура пламени и анализ моделей горения.....	184
5.2.1. Структура пламен пропиленоксида	184
5.2.2. Анализ путей реакций окисления пропиленоксида	187
5.2.3. Заключение по разделу 5.2	190
5.3. Диацетил: структура пламени и усовершенствование модели кинетики превращения кетена.....	191
5.3.1. Описание методики анализа и оптимизации модели.....	192
5.3.2. Структура пламени диацетила	195
5.3.3. Результаты анализа и оптимизации модели кинетики образования кетена	198
5.3.4. Апробация усовершенствованной модели.....	202
5.3.5. Заключение по разделу 5.3	204
ГЛАВА 6. СЛОЖНЫЕ МЕТЛОВЫЕ И ЭТИЛОВЫЕ ЭФИРЫ.....	205
6.1. Сравнительный анализ структуры пламен этилбутаноата и метилпентаноата.....	205

6.2. Этилацетат: структура пламени и анализ химико-кинетических моделей горения..	212
6.3. Этилпентаноат: структура пламени и обновленная химико-кинетическая модель горения	219
6.3.1. Химико-кинетическая модель горения этилпентаноата.....	220
6.3.2. Проверка обновленной модели горения ЭП на данных по структуре пламени.....	222
6.3.3. Проверка модели на данных по скорости ламинарного горения смесей ЭП/воздух	233
6.4. Заключение по разделам 6.1-6.3	235
6.5. Метилметакрилат: исследование структуры пламени и химико-кинетическая модель горения	236
6.5.1. Химико-кинетическая модель горения метилметакрилата	236
6.5.2. Проверка обновленной модели горения ММА на данных по структуре пламени	242
6.5.3. Предсказание скорости распространения пламени ММА/воздух	247
6.6. Заключение по разделу 6.5.....	250
ГЛАВА 7. БОГАТЫЕ СМЕСИ УГЛЕВОДОРОДОВ И КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ: СТРУКТУРА ПЛАМЕНИ И ОБРАЗОВАНИЕ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ САЖИ.....	251
7.1. Смесы этилен/этанол	252
7.2. Смесы н-гептан/толуол/метилпентаноат	260
7.3. Смесы н-гептан/толуол/пропиленоксид.....	273
7.3.1. Основные первичные ароматические интермедиаты	276
7.3.2. Основные радикалы пламени.....	280
7.3.3. Основные C ₁ -C ₄ интермедиаты.....	282
7.3.4. Уточнение кинетики образования и расходования ацетилена	284
7.4. Заключение к главе 7	290
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	291
СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ	293
ПРИЛОЖЕНИЕ	296
СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	299

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследований

Быстрый рост населения планеты и прогрессивная индустриализация приводят к устойчивому увеличению мирового спроса на энергию. В настоящее время около 85% потребляемой во всем мире энергии производится за счет сжигания ископаемых топлив – угля, нефти и природного газа. Транспортный и логистический сектор мировой экономики, элементы фундамента которого — это двигатели внутреннего сгорания, вносит значительный вклад в глобальные выбросы парниковых газов (CO_2) и других вредных веществ, включая сажу, полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), оксиды азота (NO_x), CO , и летучие углеводороды – продукты неполного сгорания дизельного топлива и бензина. Помимо серьезного воздействия на здоровье человека и состояние окружающей среды, выбросы ПАУ и сажи служат индикатором неэффективности процессов сгорания.

Хотя традиционные виды топлива на основе нефти будут играть доминирующую роль в обозримом будущем, ограниченность ее запасов стимулирует снижение ее расходования за счет альтернативных источников энергии, таких как ветер, солнечная, геотермальная и ядерная энергия. В этом контексте перспективными представляются топлива из органического сырья и кислородсодержащие соединения (оксигенаты). Благодаря свойствам, схожим с дизельным топливом и бензином, их можно использовать напрямую или в смесях с традиционными моторными топливами, не прибегая к модификации двигателей и сопутствующей инфраструктуры. Еще одним преимуществом является способность таких добавок снижать выбросы сажи. Однако механизм этого действия остается не до конца ясным, а вопрос о том, какие именно вредные продукты неполного окисления образуются при сжигании новых топлив, остается открытым.

Разработка высокоэффективных и низкоэмиссионных двигателей, передовых технологий контроля выбросов и усовершенствованных топливных составов, обеспечивающих чистое горение, невозможна без понимания кинетики и механизма химических превращений топливных компонент и их взаимного влияния. В последнее время глубокие знания о химии горения имеют еще большее значение, поскольку, благодаря развитию цифровых технологий, могут быть непосредственно использованы при интеллектуальном проектировании устройств, способных реализовать стратегию чистого и эффективного сжигания с гибким сочетанием традиционных и альтернативных видов топлив. В свете изложенного актуальность темы диссертации обусловлена как растущей научной потребностью в расширении знаний о механизмах горения различных топливных систем, так и практической необходимостью обеспечения экологической безопасности и энергетической устойчивости современных технологий.

Степень разработанности темы исследования

Сообщество исследователей в области горения с самого начала осознало, что динамика реакционных систем имеет важнейшее значение для понимания процессов горения. Одним из ключевых интеллектуальных достижений стало понимание необходимости следовать подходу, известному как «детальная кинетика». Этот подход заключается в создании масштабных моделей реакций и последующем упрощении их математической формы. Альтернативный подход, известный как «глобальная кинетика», предполагает использование простейшей эмпирически обоснованной модели, основываясь на предположении, что система слишком сложна и ее детали недоступны для понимания. Таким образом, можно использовать такие упрощенные модели и всякий раз адаптировать их под имеющиеся данные. Однако достижения в области квантовой теории и теории элементарных реакций опровергают этот аргумент. Современное состояние экспериментальных методов и методов моделирования в области горения ясно демонстрирует эффективность подхода с использованием «детальной кинетики». Хорошо по этому поводу сказал М. Френклах: «Сложно переоценить дальновидность сообщества специалистов, которые выбрали этот путь» [1].

На сегодняшний день кинетика многочисленных реакций, протекающих при горении углеводородов изучена достаточно глубоко. Классические исследования, начиная с работ Н.Н. Семенова и С.Н. Хиншельвуда, заложили основу понимания основных стадий цепных реакций, приводящих к сгоранию углеводородного топлива. Ведущие зарубежные и отечественные учёные, такие как Ч. Уэстбрук, Г. Курран, У. Питц, Ч. Ло, Р. Хэнсон, Т. Фаравелли, Э. Ранци, Э. Петерсен, А. Коннов, Х. Ванг, Н. Хансен, Ф. Голдсмит, Д. Миллер, Ю. Троэ, С. Клиппенштайн, Ж. Вандоорен., П.А. Глод, Ф. Баттен-ЛеКлерк, Г. Дайма, М. Сарати, М. Френклах, Ф. Даго, М. Блитц, А. Мебель, К. Козе-Хёингхаус, Ф. Драйер, Ю. Варнатц, Т. Турани, П. Гларборг, О.П. Коробейничев, В.В. Азатян, Г.И. Ксандопуло, А.А. Манташян, Ф. Чи, Е. Т. Денисов, К. Вовель, П.А. Власов, А.В. Еремин, Е.Н. Чесноков, Л.Н. Красноперов, В.Н. Азязов, С.М. Фролов и др. внесли существенный вклад в исследование как кинетики отдельных элементарных реакций окисления, так и в разработку комплексных механизмов образования промежуточных соединений, радикалов и продуктов горения. Большое внимание уделялось влиянию температуры, давления и состава горючей смеси на скорости и пути реакций.

Иерархический принцип – это одна из ранних концепций, выдвинутых для систематизации построения моделей химической кинетики [2]. Модель собирается последовательно, начиная с самой первичной подсистемы (набора реакций, описывающих окисление водорода), добавляя следующий набор реакций, описывающих окисление СО, затем набор реакций для окисления метана, этана, пропана и т.д. В последние десятилетия наблюдается

значительный прогресс в изучении кинетики процессов горения, благодаря стремительному совершенствованию экспериментальных методов, таких как лазерная спектроскопия, масс-спектрометрия, и развитию цифровых технологий. Доступность программного обеспечения и соответствующих вычислительных мощностей для проведения расчетов химической кинетики в процессах горения, по крайней мере, идеализированных систем, позволила экспериментаторам использовать свои данные для разработки, проверки и оптимизации химико-кинетических моделей горения самых различных топливных систем, начиная с водорода, низших углеводов и их всевозможных смесей, и заканчивая разнообразными кислородсодержащими органическими соединениями и их смесями с углеводородами. Большинство всех этих исследований мотивировалось экологическими соображениями и повышением эффективности процесса горения.

Однако несмотря на значительный объем накопленных знаний, существует ряд нерешённых вопросов и открытых проблем. В частности, недостаточно изучены кинетические параметры элементарных реакций, которые протекают при горении водорода и низших углеводов, при высоких давлениях и температурах, характерных для реальных условий работы двигателей и промышленных установок. Нет ясности понимания кинетики образования ряда ключевых интермедиатов, образующихся при горении углеводов. Наличие различных функциональных групп в кислородсодержащих органических соединениях обуславливает большую вариативность возможных путей их окисления и разложения, поэтому многие исследования были сосредоточены на выяснении роли этих групп в образовании токсичных продуктов горения и сажи. В настоящее время существует множество моделей детальной кинетики горения таких соединений, однако они остаются предметом дискуссий и требуют уточнения с учётом влияния различных факторов — состава смеси, давления и т.п.

Отдельным направлением исследований является изучение смесей углеводов с кислородсодержащими органическими соединениями, что отражает реальные составы топливных смесей. В литературе отмечается, что применение комплексных кинетических механизмов, которые объединяют как кинетику окисления углеводов, так и оксигенатов, пока не обеспечивает должного воспроизведения доступных экспериментальных характеристик горения.

Учитывая тесное взаимодействие между химической кинетикой и молекулярной диффузией в присутствии конвективного переноса и теплового излучения, экспериментальные данные, полученные в сложных реакционных системах, не подходят для валидации кинетических моделей. Реакционные системы, которые использовались для тестирования и апробации химико-кинетических моделей горения, развивались на протяжении многих лет, и в настоящее время они

включают в себя различные гомогенные реакторы и одномерные ламинарные пламёна, то есть системы с пониженной размерностью. Хотя данные, полученные в гомогенных реакционных системах, составляют основу для изучения кинетики пиролиза и окисления топлив, следует признать, что основное тепловыделение в устройствах, используемых на практике, (автомобильные двигатели, газовые турбины), происходит во фронте пламени. В таких условиях устанавливаются более сложные взаимодействия между различными компонентами за счет процессов переноса тепла и массы, и пути реакций, которые в условиях гомогенных реакторов не влияют на общий ход процесса окисления, в пламенах оказываются определяющими. В значительной части исследования ламинарных пламен были сосредоточены на измерении ключевой глобальной характеристики - нормальной скорости распространения пламени, а структура пламени, то есть пространственное распределение различных компонентов во фронте, исследовалась, как правило, при субатмосферных давлениях, что не позволяет провести экспериментальную проверку закономерностей изменения кинетики элементарных процессов с увеличением давления.

Диссертация основана на цикле работ автора и коллег, в которых исследовалась кинетика и механизм газофазного горения различных низших углеводородов (C_0 - C_7), ряда кислородсодержащих органических соединений (диметиловый эфир, окись пропилена, диацетил, метиловые и этиловые эфиры), их смесей в условиях ламинарного пламени. Использованы современные методы инвазивной диагностики пламени и численного моделирования с применением детальных химико-кинетических механизмов, актуальных на момент проведения исследований, что позволило выявить основные элементарные стадии окисления и проанализировать закономерности образования ключевых промежуточных соединений в процессе горения.

Цель и задачи работы

Целью диссертационной работы являлось установление механизма и кинетики химических реакций в пламени горючих смесей ряда представителей низших углеводородов и кислородсодержащих органических соединений. Для достижения поставленной цели были определены следующие задачи:

1. Исследование структуры пламени водорода и его смесей с CO , установление влияния давления на кинетику образования промежуточных и конечных продуктов горения.
2. Исследование влияния давления на структуру пламени ряда низших углеводородов и смесей с водородом. Разработка усовершенствованных моделей химической кинетики окисления

важных интермедиатов при горении углеводородов.

3. Исследование структуры пламени кислородсодержащих органических соединений с эфирной и сложноэфирной группой, анализ и, при необходимости, разработка усовершенствованных химико-кинетических моделей их горения.

4. Изучение особенностей горения богатых смесей углеводородов с кислородсодержащими органическими соединениями и установление закономерностей образования предшественников сажи.

Научная новизна

Впервые применена молекулярно-пучковая масс-спектрометрия для детального анализа состава стабильных и короткоживущих промежуточных продуктов при газофазном горении углеводородов при давлениях выше атмосферного. Полученные экспериментальные данные позволили усовершенствовать химико-кинетические модели окисления этилена и пропилена — ключевых интермедиатов, образующихся при горении углеводородов.

Впервые получены развернутые экспериментальные данные о структуре пламен водорода и его смесей с монооксидом углерода при давлениях выше атмосферного. Эти данные послужили основой для проверки моделей, описывающих кинетику окисления смесей $H_2/CO/O_2$.

Экспериментально исследована структура пламени различных кислородсодержащих органических соединений. На основе полученных данных разработаны детальные химико-кинетические механизмы горения ряда сложных эфиров. Эти механизмы являются универсальной базой для создания детальных моделей химической кинетики горения сложных эфиров, учитывающих особенности строения их алкильной цепи.

Экспериментально исследована структура пламен смесей углеводородов с кислородсодержащими органическими соединениями, и установлены закономерности образования предшественников сажи в таких системах, что имеет важное значение для реализации стратегии «чистого» горения.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость диссертационного исследования заключается в углублении понимания механизмов и кинетики химических реакций, протекающих при горении углеводородов и кислородсодержащих органических соединений. Полученные экспериментальные данные о структуре пламен как при атмосферном, так и при повышенных

давлениях позволили усовершенствовать детальные химико-кинетические механизмы горения углеводородов, установить ключевые элементарные стадии окисления кетена, ацетилена, этилена и пропилена – основных интермедиатов, образующихся при горении углеводородных топлив. Разработанные механизмы горения сложных эфиров расширяют фундаментальные знания о влиянии функциональных групп на процессы окисления топлив во фронте пламени.

Практическая значимость исследования определяется возможностью применения полученных результатов при разработке экологически безопасных и энергоэффективных технологий сжигания топлив. Установленные закономерности образования предшественников сажи и токсичных продуктов неполного окисления в пламенах смесей углеводородов с кислородсодержащими соединениями позволяют оптимизировать состав альтернативных топлив, снижая вредные выбросы без модификации существующих двигателей. Разработанные химико-кинетические модели могут быть интегрированы в системы компьютерного проектирования для моделирования процессов горения в камерах сгорания, что ускорит создание новых двигателей с улучшенными экологическими и эксплуатационными характеристиками. Полученные данные также представляют ценность для энергетической отрасли, где актуальны задачи повышения эффективности и экологичности процессов сжигания углеводородных и альтернативных топлив. Результаты работы способствуют реализации стратегии устойчивого развития, направленной на снижение углеродного следа транспортного и энергетического секторов.

На основе проведенных исследований получены 2 свидетельства о государственной регистрации базы данных:

1. База данных химических реакций горения этилпентаноата: база данных 2020621112 Рос. Федерация. №2020620955; заявл. 22.06.2020; опубл. 02.07.2020.
2. База данных химических реакций горения синтез-газа ($H_2/CH_4/CO/CO_2$): база данных 2019622557 Рос. Федерация. №2020620070; заявл. 24.12.2019; опубл. 16.01.2020.

Методология и методы исследования

В работе применен комплексный методологический подход, интегрирующий современные экспериментальные методы исследования процессов горения с передовыми методами численного моделирования химической кинетики. Основу исследования составляет принцип детальной кинетики, предполагающий построение и последующую верификацию полных механизмов элементарных химических реакций через сопоставление с экспериментальными данными.

Экспериментальная часть работы базировалась на использовании молекулярно-пучковой масс-спектрометрии с электронной ионизацией и фотоионизацией вакуумным ультрафиолетом, которая являлась основным инструментом для количественного анализа пространственного распределения как стабильных, так и реакционноспособных промежуточных продуктов в различных зонах пламени. Проводились исследования плоских одномерных ламинарных пламен, что обеспечивало воспроизводимые и контролируемые условия для изучения кинетики химических превращений.

Численное моделирование осуществлялось с использованием специализированного программного обеспечения (PREMIX, CHEMKIN, Cantera, FlameMaster, Chemical WorkBench) для решения систем уравнений, описывающих химические превращения и процессы переноса в пламенах. Особое внимание уделялось анализу чувствительности и анализу скоростей реакции, что позволяло выявлять ключевые элементарные стадии, определяющие общую кинетику процесса. Статистический анализ экспериментальных данных использовался для оценки погрешностей и достоверности получаемых результатов.

Методологический подход заключался в последовательном изучении систем возрастающей сложности - от «простых» пламен водорода и смеси H_2/CO к пламенам многокомпонентных топливных смесей. Для каждого типа пламен проводилось тщательное сопоставление экспериментальных данных с результатами моделирования, что позволяло поэтапно анализировать и при необходимости совершенствовать кинетические механизмы.

Положения, выносимые на защиту

- 1) Экспериментально подтвержденные закономерности влияния давления на кинетику образования промежуточных продуктов горения в пламенах водорода, смесей H_2/CO , ряда низших углеводородов и смесей углеводородов с водородом.
- 2) Уточненные детальные химико-кинетические механизмы окисления ключевых интермедиатов, образующихся в пламенах углеводородов и играющих важную роль в образовании предшественников сажи.
- 3) Экспериментально подтвержденные закономерности окисления в условиях пламени кислородсодержащих органических соединений с эфирными и сложноэфирными группами.
- 4) Механизм действия добавок кислородсодержащих органических соединений (спиртов, эпоксидов и сложных алкильных эфиров) на процессы образования предшественников сажи в углеводородных пламенах.

Степень достоверности результатов

Достоверность результатов, представленных в диссертации, обеспечивается сочетанием современных экспериментальных методик и методов численного моделирования. Основным инструментом — молекулярно-пучковая масс-спектрометрия с электронной ионизацией и фотоионизацией вакуумным УФ-излучением — позволяет надежно идентифицировать и детектировать как стабильные, так и короткоживущие интермедиаты в пламени. Исследование структуры одномерных ламинарных пламен исключает влияние возможных нестационарных эффектов и позволяет обеспечить хорошую воспроизводимость экспериментальных результатов. Численное моделирование проводилось с применением общепризнанного программного обеспечения. Признание значимости основных выводов работы мировым научным сообществом основано на публикациях результатов исследований в рецензируемых зарубежных журналах и представлении устных докладов на российских и международных конференциях.

Публикации и апробация работы

По теме диссертации опубликовано 24 статьи в рецензируемых журналах, глава в коллективной монографии [3], а также 14 статей и тезисов в сборниках трудов конференций. По материалам диссертации представлены доклады на международных (21) и российских (13) конференциях:

5th International Seminar on Flame Structure (Новосибирск, Россия, 2005); 6th International Seminar on Flame Structure (Брюссель, Бельгия, 2008); 4th European Combustion Meeting (Вена, Австрия, 2009); XXI Симпозиум "Современная химическая физика" (Туапсе, Россия, 2009); 33th International Symposium on Combustion (Пекин, Китай, 2010); 4-я Всероссийская конференция «Фундаментальные вопросы масс-спектрометрии и ее аналитические применения» (Звенигород, Россия, 2010); 7th International Seminar on Flame Structure (Новосибирск, Россия, 2011); XXIII Симпозиум "Современная химическая физика" (Туапсе, Россия, 2011); 34th International Symposium on Combustion (Варшава, Польша, 2012); XIX Международная конференция по использованию синхротронного излучения (Новосибирск, Россия, 2012); 11th International Conference on Combustion and Energy Utilization (Коимбра, Португалия, 2012); 6th European Combustion Meeting (Лунд, Швеция, 2013); 8th International Seminar on Flame Structure (Берлин, Германия, 2014); IX Всероссийская конференция с международным участием "Горение топлива: теория, эксперимент, приложения" (Новосибирск, Россия, 2015); 36th International Symposium on Combustion (Сеул, Южная Корея, 2016); 14th International Conference on Flow Dynamics (Сендай,

Япония, 2017); 11th Asia-Pacific Conference on Combustion, (Сидней, Австралия, 2017); 8th European Combustion Meeting (Дубровник, Хорватия, 2017); IX International Voevodsky Conference “Physics and Chemistry of Elementary Chemical Processes” (Новосибирск, Россия, 2017); 9th International Seminar on Flame Structure (Новосибирск, Россия, 2017); XXI Всероссийская научная конференция с международным участием "Сопряженные задачи механики реагирующих сред, информатики и экологии" (Томск, Россия, 2018); XXXIV Сибирский теплофизический семинар (Новосибирск, Россия, 2018); 15th International Conference on Flow Dynamics (Сендай, Япония, 2018); X Всероссийская конференция "Горение топлива: теория, эксперимент, приложения" (Новосибирск, Россия, 2018); 37th International Symposium on Combustion (Дублин, Ирландия, 2018); 12th Asia-Pacific Conference on Combustion (Фукуока, Япония, 2019); International workshop «Non-linear phenomena and dynamics of flame propagation: theoretical aspects and implementations» (Боровое, Казахстан, 2019); 27th International Colloquium on the Dynamics of Explosions and Reactive Systems (Пекин, Китай, 2019); XXXV Сибирский теплофизический семинар (Новосибирск, Россия, 2019); 38th International Symposium on Combustion (Аделаида, Австралия, 2021); XXXIII Симпозиум "Современная химическая физика" (Туапсе, Россия, 2021); XI Всероссийская конференция с международным участием "Горение топлива: теория, эксперимент, приложения" (Новосибирск, Россия, 2021); 10th International Seminar on Flame Structure (Новосибирск, Россия, 2023); XIII Всероссийская конференция с международным участием "Горение топлива: теория, эксперимент, приложения" (Новосибирск, Россия, 2024).

Личный вклад соискателя

Все основные положения, выносимые на защиту, основаны на результатах, полученных при непосредственном участии автора или под его руководством как в постановке задач, так и в проведении экспериментов, анализе полученных данных и построении химико-кинетических механизмов. Автором самостоятельно или в соавторстве с коллегами проведено моделирование процессов горения с использованием современных программных средств, включая анализ чувствительности и оценку вклада отдельных элементарных стадий в образование ключевых продуктов. Кроме того, под руководством автора и при его активном участии были подготовлены публикации, описывающие ключевые этапы исследования.

Соответствие специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

Диссертационная работа соответствует п. 1 "экспериментальные методы исследования

химической структуры и динамики химических превращений и п. 6 "строение, структура и реакционная способность интермедиатов химических реакций" паспорта специальности 1.3.17 - химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Объем и содержание диссертации

Диссертация изложена на 327 страницах машинописного текста, содержит 153 рисунка и 22 таблицы. Работа состоит из введения, семи глав, заключения, списка публикаций по теме диссертации, приложения и списка цитируемой литературы, включающего 562 наименования.

Благодарности

Выражается глубокая признательность Коробейничеву Олегу Павловичу за руководство и поддержку на ранних этапах научной деятельности, за ценные идеи, советы, внимание и интерес к работе.

Искренняя благодарность Шмакову Андрею Геннадьевичу за многолетнюю поддержку, плодотворное сотрудничество, постоянное внимание к исследованию, ценные обсуждения и советы, а также за исключительное техническое мастерство, сыгравшее важную роль в успешной реализации настоящей работы.

Признательность выражается Большой Татьяне Анатольевне за многолетнее сотрудничество, профессионализм и внимание к деталям при выполнении численных расчетов и разработке химико-кинетических механизмов.

Автор благодарит Артёма Михайловича Дмитриева, Илью Евгеньевича Герасимова, Нильса Хансена за проведение экспериментов на масс-спектрометрических установках и плодотворные обсуждения результатов; Александра Георгиевича Терещенко - за проведение экспериментов по исследованию зондовых возмущений, Владимира Марковича Шварцберга - за конструктивные обсуждения и ценные замечания.

С благодарностью вспоминается Петр Алексеевич Сковородко, чей профессионализм и участие в численных исследованиях зондовых возмущений внесли значимый вклад в обоснование методики пробоотбора.

Выражается благодарность всем коллегам-соавторам, принимавшим участие в этом цикле исследований - Анатолию Альбертовичу Чернову, Александру Анатольевичу Палецкому, Ксении Николаевне Осиповой, Критике Нараянасами, Александру Анатольевичу Коннову, Пьеру-Александру Глоду, Гийому Дейме, Бину Янгу, Юянгу Ли, - а также всем сотрудникам

лаборатории кинетики процессов горения за помощь, поддержку и дружественную атмосферу.

Особая признательность моим родителям — Князькову Анатолию Михайловичу и Князьковой Надежде Михайловне, а также супруге Орловой Ирине Сергеевне — за любовь, терпение и неизменную поддержку.

Работа выполнена при финансовой поддержке:

- Российского фонда фундаментальных исследований, гранты № 10-03-00442-а, № 12-03-31246, № 13-03-00823, № 1558-10051_КО, № 15-08-05553;
- Сибирского отделения Российской академии наук, Лаврентьевский грант № 3 для молодых ученых (2010-2011 гг.), грант в рамках комплексной программы фундаментальных исследований по химическим наукам № II.2;
- Российского научного фонда, грант RSF/DST № 16-49-02017;
- Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, гранты № 14.Y26.31.0003, № 075-15-2019-1878, № 075-15-20191888, № 075-15-2020-806; № 075-15-2024-543.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Современные представления о химии горения

Современное развитие научных представлений о процессах горения базируется на системе исследований, которая условно включает четыре взаимосвязанных уровня [4]. Первый уровень охватывает квантово-химические расчёты и прямые кинетические измерения, направленные на получение точных термодинамических данных и констант скорости элементарных реакций. Второй уровень связан с построением детализированных химико-кинетических моделей и их валидацией по экспериментальным данным, полученным в гомогенных реакторах, ламинарных пламенах и других стандартизованных условиях. На третьем уровне осуществляется редукция моделей — сокращение числа компонентов и реакций, — что делает возможным их применение в расчётах методами вычислительной гидродинамики. Четвёртый уровень охватывает практические задачи: моделирование и проектирование двигателей и газотурбинных установок, камер сгорания, систем пожаротушения и обеспечения безопасности. Следует отметить, что лишь немногие исследовательские группы работают одновременно на всех четырёх уровнях. Настоящая диссертационная работа относится преимущественно ко второму уровню, ориентированному на разработку, усовершенствование и верификацию детальных химико-кинетических моделей.

Химико-кинетическая модель (механизм) включает в себя перечень всех участвующих в реакциях компонентов (атомов, стабильных и лабильных соединений) с соответствующими им термодинамическими и транспортными свойствами, а также список элементарных реакций, каждая из которых сопровождается константой скорости и, при необходимости, значениями эффективности столкновений с третьим телом. Такие модели позволяют описывать поведение реагирующей системы во времени и пространстве и служат основой для моделирования широкого круга процессов горения и окисления.

Для применения химико-кинетических механизмов требуется численная реализация в рамках моделей, описывающих реальные экспериментальные и технические устройства — ударные трубы, установки быстрого сжатия, реакторы со струйным перемешиванием, проточные реакторы, плоскопламенные горелки, противоточные горелки и т.д. Распространёнными программными пакетами для решения задач, связанных с химически реагирующими потоками, являются пакеты Chemkin [5], Cantera [6], OpenSMOKE [7], FlameMaster [8], Cosilab [9], а также Chemical Workbench [10] от российских авторов. Эти инструменты обеспечивают численное решение систем дифференциальных уравнений, описывающих законы сохранения массы,

энергии и импульса, которые замыкаются граничными и/или начальными условиями.

Механизм, в идеале, должен описывать широкий набор экспериментальных данных (задержки воспламенения, скорость распространения ламинарных пламён, концентрации компонентов в реакторах и пламёнах) в широком диапазоне условий (температура, давление, состав смеси). Критерием пригодности модели является не только включение всех релевантных путей химических превращений, но и точность используемых констант скорости, энтальпий образования, транспортных характеристик и др. Конечная цель заключается в достижении так называемой "химической точности" — т.е. способности механизма адекватно предсказывать экспериментальные данные в широком диапазоне условий, характерных как для лабораторных, так и для практических применений.

В 0D-задачах на самовоспламенение смеси на начальной стадии процесса доминируют реакции мономолекулярного распада молекулы исходного топлива и его взаимодействие с молекулярным кислородом. С развитием процесса накапливаются более лёгкие и реакционноспособные промежуточные радикалы, что приводит к каскадному ускорению процесса и, в итоге, к воспламенению. В многомерных задачах (например, при расчёте ламинарных пламен), учитывается перенос массы и энергии, что требует точных данных о транспортных свойствах (коэффициенты диффузии, вязкости, теплопроводности) для всех компонентов смеси. Точность этих данных оказывает существенное влияние на результаты расчётов. В этой связи особый интерес представляют исследования по измерению и расчёту бинарных коэффициентов диффузии, такие как работа группы проф. Х. Ванга [11]. Анализ чувствительности показывает, что наиболее важными компонентами с точки зрения влияния на скорость распространения фронта пламени являются атомы кислорода O, радикалы OH и особенно атомы водорода H, которые легко диффундируют из реакционной зоны в свежую смесь.

В последние десятилетия проведено значительное количество исследований химии горения, результатом которых стало создание детальных химико-кинетических механизмов. Истоки этого направления можно отнести к работе Уэстбрука и Драйера [2], в которой была предложена концепция иерархического принципа построения механизмов горения углеводородов. Ключевая задача, таким образом, сводилась к созданию надёжного базового механизма, описывающего горение C₀–C₄ углеводородов (C₀ — водород, C₁ — молекулы с одним атомом углерода и т.д.; такое обозначение широко используется в специализированной литературе). Френклах и соавторы [12, 13] разработали такой механизм, выполнив оптимизацию констант скоростей реакций таким образом, чтобы полученная схема воспроизводила широкий спектр целевых экспериментальных данных. Результатом стал наиболее популярный оптимизированный механизм для описания горения природного газа GRI-Mech 3.0 [14]. На

момент публикации он обладал наилучшей совокупной предсказательной способностью по основным параметрам горения природного газа, включая образование NO_x . Другим важным преимуществом этого механизма стала его общедоступность.

Таблица 1. Химико-кинетические механизмы для описания кинетики горения C_0 - C_4 углеводородов.

Идентификатор механизма	Число компонент	Число реакций	Ссылка
GRI-Mech 3.0-1999	53	325	[14]
AramcoMech 1.3-2013	253	1542	[15]
AramcoMech 2.0-2016	493	2716	[16]
AramcoMech 3.0-2018	581	3037	[17]
CalTech-2015	174	1896	[18]
CRECK-2020	114	1999	[19]
FFCM1-2016	38	291	[20]
Glarborg-2018	153	1415	[21]
Konnov-2017	106	1236	[22]
San Diego-2016	57	268	[23]
USC II-2007	111	784	[24]
NUIGMech-1.1-2020	2746	11279	[25]
HP-Mech-2017	93	625	[26]
JetSurf-2010	348	2163	[27]
LLNL-1998	157	714	[28]
C3-2022	3761	16522	[29]

В Таблице 1 приведены наиболее широко использующиеся механизмы для описания горения малых углеводородных систем, которые были разработаны с тех пор. Все эти механизмы развились из несколько различных, но очень похожих версий одного и того же механизма, включающих схожие реакции, но с разными константами скорости. Некоторые из этих механизмов, например, San Diego, USC II, JetSurf, AramcoMech, CRECK, составляют основу

многих доступных в литературе механизмов горения более тяжелых углеводородов. Они включают в себя детальные схемы окисления метана, этана, этилена, ацетилен, формальдегида, ацетальдегида, метанола и этанола, а также C_3 -компонентов, включая пропан, аллен, пропиин и т.п.

Не составляет труда найти в литературе исследования, посвященные разработке таких механизмов для самых различных топлив: водорода, метана и других алканов, алкенов, биотоплив, представляющими собой кислородсодержащие органические соединения (спирты, простые эфиры, сложные эфиры карбоновых кислот и угольной кислоты, производные фурана и пр.), первичного эталонного топлива, суррогатов бензина, дизельного топлива и авиационного керосина. Особое внимание уделялось созданию химико-кинетических моделей, описывающих образование загрязняющих веществ, среди них азотсодержащие, в том числе NO_x , серосодержащие (H_2S , SO_x), карбонильные соединения, полициклические ароматические соединения (ПАУ), сажа, и т.д.

В рамках этих работ решался ряд задач, которые можно резюмировать следующим образом: разработка новых механизмов для новых видов топлива, установление кинетики и механизмов воспламенения и низкотемпературного (холоднопламенного) горения, установление механизмов химических превращений при горении суррогатов и мультитопливных смесей, оценка влияния топливных присадок на процесс горения, совершенствование базовых механизмов, анализ зависимости образования загрязняющих веществ (сажа, ПАУ, NO_x и др.) от вида топлива и условий горения, изучение связи между химическими превращениями и газодинамическими явлениями, оценка рисков, связанных с безопасностью использования горючих материалов. Повышенный интерес к моделированию химической кинетики обусловлен рядом факторов, а именно: развитием вычислительных технологий, ужесточением требований к выбросам, необходимостью повышения энергетической эффективности и стремлением к переходу на альтернативные виды топлива и смеси. Современные программные пакеты и доступные вычислительные мощности позволяют строить и анализировать детальные химико-кинетические механизмы, содержащие тысячи элементарных реакций и сотни интермедиатов. Это даёт возможность не только качественно описывать кинетику процессов, протекающих в различных условиях (от ламинарных пламен до турбулентных реагирующих течений), но и проводить анализ чувствительности, оптимизацию и редукцию моделей с сохранением точности предсказания важнейших характеристик, таких как скорость распространения пламени, температура горения, задержки воспламенения, концентрации ключевых интермедиатов и загрязняющих веществ и ряда других.

Процесс построения и совершенствования химико-кинетических механизмов подробно

описан в ряде работ, например, [12, 30, 31]. В настоящее время общепризнано, что механизмы горения могут быть с высокой степенью автоматизации [32, 33] сформированы по иерархическому принципу: сначала разрабатывается основной механизм для системы C_0 – C_4 , а затем на его основе надстраиваются подсхемы, описывающие кинетику деструкции более крупных молекул. Поскольку эти соединения относительно малы и летучи, для диапазона C_0 – C_4 накоплен обширный массив экспериментальных и теоретических данных по константам скоростей элементарных реакций, причём каждая из них рассматривалась индивидуально. Проведено большое количество верификационных экспериментов, выявивших, что ряд реакций имеет нетривиальные кинетические особенности; при этом ключевыми являются, в частности, реакции разветвления $H+O_2 \rightarrow O + OH$ и тепловыделения $OH+H_2 \rightarrow H + H_2O$ (при горении водорода), $CO + OH \rightarrow CO_2 + H$ (при горении углеводородов). Современные механизмы, описывающие кинетику C_0 – C_4 , включают константы скоростей реакций, которые в большинстве случаев были либо напрямую измерены [34–39], либо получены с использованием методов квантовой химии. Последние достигли чрезвычайно высокой точности, что существенно повысило предсказательную способность современных химико-кинетических моделей [40–45].

Как правило, разработчики химико-кинетических моделей стремятся использовать наиболее достоверные значения констант скоростей важных реакций, полученные в экспериментах или рассчитанные теоретически и представленные в литературе. Однако для многих реакций такие данные отсутствуют. В этом случае одним из подходов к определению недостающих констант является формулирование и применение правил скорости (rate rules) — обобщённых закономерностей, устанавливающих значения констант скорости для определённых классов реакций [46–49]. Эффективность такого подхода объясняется тем, что окисление любого углеводородного топлива протекает по многостадийной схеме, при этом основные стадии во многом сходны для различных систем [47, 50].

Как при низких, так и при высоких температурах углеводород подвергается отщеплению атома водорода в результате атаки ключевых радикалов пламени (H , O , OH), что приводит к образованию нескольких возможных структурно различных алкильных радикалов. При высоких температурах такие радикалы, как правило, претерпевают β -распад (разрыв связи C – C в β -положении) с образованием более лёгкого олефина и другого радикала. В условиях низких температур алкильные радикалы преимущественно реагируют с молекулярным кислородом, что приводит к образованию пероксидных радикалов ($RO\dot{O}$). Каждую стадию процесса окисления принято относить к определённому классу реакций, включающему все возможные элементарные процессы данного типа. Наиболее важные классы реакций, определяющие кинетику окисления при высоких температурах (>1100 K), обычно включают [46, 47]:

1. Мономолекулярный распад топлива;
2. Отщепление атомов водорода от молекулы топлива с образованием алкильных радикалов \dot{R} (в англоязычной литературе их называют топливными радикалами – fuel radicals);
3. Расщепление алкильных радикалов;
4. $\dot{R} + O_2 \leftrightarrow \text{олефин} + HO_2$;
5. Изомеризация алкильных радикалов;
6. Отщепление H от олефинов при их взаимодействии с OH, H, O, CH₃;
7. Присоединение радикалов к олефинам;
8. Расщепление алкенильных радикалов;
9. Разложение олефинов;

При умеренных (900-1100 K) и низких (<900 K) температурах становится определяющей роль следующих классов реакций:

10. Присоединение алкильных радикалов к O₂: $\dot{R} + O_2 \leftrightarrow RO\dot{O}$;
11. $\dot{R} + R'O\dot{O} \leftrightarrow R\dot{O} + R'\dot{O}$;
12. Изомеризация алкилпероксидных радикалов: $RO\dot{O} \leftrightarrow \dot{Q}OOH$;
13. $RO\dot{O} + H\dot{O}_2 \leftrightarrow ROOH + O_2$;
14. $RO\dot{O} + H_2O_2 \leftrightarrow ROOH + H\dot{O}_2$;
15. $RO\dot{O} + CH_3O\dot{O} \leftrightarrow R\dot{O} + CH_3\dot{O} + O_2$;
16. $RO\dot{O} + R'O\dot{O} \leftrightarrow R\dot{O} + R'\dot{O} + O_2$;
17. $ROOH \leftrightarrow R\dot{O} + \dot{O}H$;
18. Распад $R\dot{O}$;
19. $\dot{Q}OOH \leftrightarrow QO + \dot{O}H$ (образование циклического эфира);
20. $\dot{Q}OOH \leftrightarrow \text{олефин} + H\dot{O}_2$;
21. $\dot{Q}OOH \leftrightarrow \text{олефин} + \text{карбонильное соединение} + \dot{O}H$;
22. Присоединение $\dot{Q}OOH$ к O₂;
23. Изомеризация $\dot{O}OQOOH$ с образованием кетогидропероксида и $\dot{O}H$;
24. Разложение кетогидропероксида с образованием кислородсодержащих радикалов и $\dot{O}H$;
25. Взаимодействие циклических эфиров с $\dot{O}H$ и $H\dot{O}_2$.

Разработчики механизмов, как правило, корректируют константы скорости для соответствия широкому диапазону экспериментальных целей, включая времена задержки воспламенения, скорость распространения пламени, профили концентраций компонентов, измеренные в зависимости от температуры или времени в проточных и струйных реакторах или в зависимости от расстояния до горелки в случае стабилизированных на горелке пламен. Анализы чувствительности любого из целевых параметров, упомянутых выше, к константам скорости реакций при высоких температурах (>1100 K) показывают, что наибольшая чувствительность в первую очередь проявляется к кинетике легких компонентов из подсистем H_2/O_2 и C_1/C_2 .

Хороший обзор ключевых в этом смысле реакций приведен в работе Меткалфа и соавторов [15]. Они показали, например, что при окислении метана скорости реакций $\text{HCO} + \text{M} \leftrightarrow \text{H} + \text{CO} + \text{M}$ и $\text{HCO} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{HO}_2$ важны для прогнозирования скорости распространения пламени, причем первая реакция дает атомы H и, таким образом, повышает реакционную способность системы, а другая конкурирует с ней, образуя радикалы HO_2 и, таким образом, подавляет реакционную способность. Реакция $\text{CH}_3 + \text{H}(\text{M}) \leftrightarrow \text{CH}_4 (\text{M})$ также очень важна для предсказания скорости горения и времени задержки воспламенения при высоких температурах. Константы скорости, используемые для этой реакции в различных механизмах, заметно различаются, что связано с её выраженной зависимостью от давления. Этот факт подтверждается результатами высокоточных квантово-химических расчётов, выполненных Хардингом, Клиппенштейном и их коллегами [51]. Особенностью реакции является значительное влияние эффективности третьего тела на её скорость. Влияние эффективности третьего тела играет существенную роль и в случае, когда топливо сжигается в присутствии чистого кислорода вместо воздуха или когда в свежей смеси присутствует значительное количество углекислого газа и паров воды, что приводит к наличию высоких концентраций CO_2 и H_2O во фронте пламени. В таких условиях скорости ряда реакций, по всей видимости, возрастают благодаря высокой эффективности столкновений с молекулами H_2O , CO_2 и CO , особенно в случае реакции $\text{H} + \text{O}_2 (+\text{M}) \rightarrow \text{HO}_2 (+\text{M})$, которая конкурирует с основной реакцией разветвления $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{OH}$ [52].

Одним из ключевых элементов разработки моделей химической кинетики является наличие надёжных и полноценных данных для их верификации. Как правило, исследовательские группы формируют такие наборы данных постепенно: либо путём оцифровки из опубликованных статей, либо напрямую связываясь с их авторами и создавая внутренние библиотеки. Характерным примером является работа Ранзи и соавторов [53], которые в 2012 году собрали и проанализировали экспериментальные данные по скоростям распространения

ламинарного пламени для углеводородов и оксигенатов, опубликованные в период с 1990 по 2011 год. Обзор охватывал: основные компоненты C_0 – C_4 , более тяжелые углеводороды (первичные эталонные топлива, циклоалканы, высшие n -алканы, ароматические соединения), спирты, кислородсодержащие соединения и их смеси. Отдельное внимание было уделено ключевым реакциям, кинетика которых определяла распространение пламени. В свою очередь, Коннов и соавторы [54] в 2018 году провели обзор работ, в которых экспериментальными методами определялась скорость распространения пламени. Ими были собраны и проанализированы данные для ряда однокомпонентных топливовоздушных смесей (H_2 , CH_4 , высшие алканы, диметилвый эфир и спирты), опубликованные в литературе за последние три десятилетия. Для обоих упомянутых обзоров все рассмотренные экспериментальные данные открыто доступны в формате электронных таблиц.

Однако при отсутствии систематического обновления подобные базы данных становятся менее полезными. С этой целью Френклах и соавторы разработали веб-ресурс PrIme [1, 55], который объединяет многочисленные экспериментальные данные для разработки, тестирования и оптимизации механизмов. Одна из ключевых задач PrIme — сбор, долговременное хранение, анализ погрешностей экспериментальных данных. Однако более успешным проектом с точки зрения реализации оказался созданный под руководством Т. Турани ресурс ReSpecTh [56, 57]. Он предназначен для распространения данных, программного обеспечения и результатов, связанных с разработкой и оптимизацией механизмов. Формат данных ReSpecTh (RKD) представляет собой модифицированную версию формата данных PrIme и включает данные прямых измерений констант скорости реакций, имеющих отношение к горению того или иного топлива, так и данные по характеристикам горения топлив (скорость горения, профили концентраций компонентов, задержки воспламенения и т.д.). Хотя на данный момент в базе представлены многочисленные данные, используемые для тестирования и оптимизации механизмов горения только водорода, синтез-газа, метанола и этанола, проект интенсивно развивается.

Принято выделять несколько важнейших целевых экспериментальных характеристик, которые широко используются для разработки, тестирования и оптимизации химико-кинетических механизмов:

1. Задержки воспламенения. Измерения проводятся обычно, используя ударные трубы и установки быстрого сжатия. Оба метода взаимно дополняют друг друга за счет разных характерных времен (соответственно, температур), доступных для измерения.

2. Концентрации компонентов в реакторе идеального (струйного) перемешивания.

3. Концентрации компонентов на выходе из проточного реактора.

4. Скорость распространения пламени. Применяется обычно несколько хорошо зарекомендовавших себя довольно точных методов: метод нулевого потока тепла в горелку, метод бунзеновской горелки (по полной площади конуса пламени), метод сферически расширяющегося пламени в бомбе постоянного объема, метод противоточного предварительно перемешанного пламени.

5. Концентрации компонентов во фронте ламинарного пламени предварительно перемешанной смеси или диффузионного пламени.

Помимо перечисленных параметров, валидация механизмов нередко проводится, используя и другие характеристики, в частности, описывающие предельные явления: концентрационные пределы распространения пламени, предельный градиент скорости при погасании противоточного пламени, частоту осцилляций пламени, стабилизированного на плоской горелке. Однако модели этих процессов, реализованные в доступных программных пакетах или разработанные локально в отдельных лабораториях (в частности, для расчёта пределов распространения и погасания пламени), всё ещё далеки от совершенства. Вследствие этого соответствующие характеристики относительно редко измеряются в эксперименте. Лишь ограниченное число исследователей, совмещающих проведение измерений с разработкой специализированных моделей, способно эффективно использовать такие данные для проверки и анализа кинетических механизмов.

Первые три из перечисленных типов экспериментов позволяют выявлять особенности низкотемпературного окисления и, соответственно, сосредоточиться на уточнении кинетики реакций при температурах ниже 1100 К (соответствующие классы реакций, с 10 по 25, приведены выше). Хотя эта область чрезвычайно интересна и многогранна [16, 58–63], автор сознательно не рассматривает её подробно в данном литературном обзоре, так как внимание в диссертационной работе уделено только высокотемпературным процессам, для изучения которых ключевое значение имеют два последних типа экспериментов.

1.2. Молекулярно-пучковая масс-спектрометрия – основной инструмент исследования структуры пламени

В последние десятилетия, благодаря лучшему пониманию источников погрешностей при измерении нормальной скорости распространения пламени, совершенствованию и развитию методик для применения в широком диапазоне давлений и разработке подходов к учёту различных факторов, влияющих на результат, количество работ по измерению этой

характеристики заметно возросло [54, 64–67]. Этого, однако, нельзя сказать об исследованиях компонентного состава во фронте пламени, которых в литературе гораздо меньше. Для этого используются неинвазивные оптические методы диагностики, которых существует целый ряд (см., например, обзоры Козе-Хёингтхаус и соавторов [68, 69], работы Еремина и соавторов [70], Дезгру и соавторов [71]), а также инвазивные методы, требующие отбора и доставки пробы в зону анализа, а значит инвазивные – газовая хроматография [72, 73] и масс-спектрометрия [74].

Одним из самых универсальных аналитических инструментов для анализа компонентного состава пламен является молекулярно-пучковая масс-спектрометрия (МПМС), которая широко используется для идентификации и измерения профилей мольной доли различных компонентов в лабораторных пламенах [74–78]. В отличие от многих других методов диагностики горения, МПМС позволяет получить всеобъемлющую информацию о составе продуктов горения, то есть детектировать как стабильные компоненты, так и короткоживущие, включая атомы и радикалы.

1.2.1. Краткая история развития метода

Уже более 75 лет масс-спектрометрия применяется для диагностики процессов горения. Одним из первых примеров является работа Элтонтона (1947 г.), в которой масс-спектрометр Демпстера был сопряжён с реакционной камерой с использованием специально разработанной методики отбора пробы [79]. Этот подход, позднее получивший название метода молекулярно-пучкового отбора пробы, открыл новые возможности для изучения процессов термического разложения и процессов горения. В 1951 г. Кантровиц и Грей на основе расчётов показали, что при соответствующей конструкции может быть сформирован интенсивный молекулярный пучок [80]. Вскоре Кистяковский и Сливхтер сконструировали и экспериментально реализовали такую установку [81].

Следующие десятилетия характеризовались быстрым развитием молекулярно-пучковой масс-спектрометрии и её применением для изучения химии пламен водорода и простейших углеводородов [82–84]. Все эти исследования выполнялись с использованием МПМС с мягкой электронной ионизацией (ЭИ-МПМС). В дальнейшем различные исследовательские группы [64, 85–93] применяли эту методику, снабжая научное сообщество уникальными данными, крайне важными для разработки и валидации детальных химико-кинетических моделей горения. Основным недостатком метода ЭИ-МПМС является низкое разрешение по энергиям ионизирующих электронов, вследствие чего идентификация изомеров по энергиям ионизации, когда они различаются менее, чем на 1 эВ, но при этом имеют одинаковую массу, оказывается весьма затруднительной, а иногда и невозможной [74, 78]. Достаточно высокое разрешение по

массе может помочь различать компоненты с различными брутто-формулами при одинаковой целочисленной массе, например, кетен с массой 42,01 и пропен с массой 42,05, но не может различить изомеры одинаковой массы. Однако, несмотря на это, простота и доступность ЭИ-МПМС методики сделала ее весьма популярной среди исследователей.

Ранние исследования пламен с применением масс-спектрометрии включали также прямые наблюдения ионов, поскольку эти частицы неизменно присутствуют в пламени [94]. Так, Деккерс и Ван Тиггелен [95], а также Ньюстабб и Сагден [96] одними из первых использовали масс-спектрометрию для прямой идентификации ионов в пламени без применения внешнего источника ионизации. В 1960–1980-е годы этот подход был достаточно активно развит, главным образом в связи с гипотезой о ключевой роли ионов в процессах образования сажи [97]. Однако позже эта гипотеза не подтвердилась, что существенно снизило интерес к данной тематике. К концу 1990-х годов масс-спектрометрические исследования, направленные на прямое изучение ионного состава пламен, практически прекратились. Тем не менее в последние годы интерес к кинетике и механизму образования ионов в пламени возобновился в связи с развитием технологий управления горением с применением внешнего электрического поля [98], а также в связи с необходимостью развития новых методов диагностики [99]. Подробные сведения по этому направлению приведены в ряде работ, в том числе с участием автора [100–105].

Решить проблему низкого разрешения по энергиям ионизирующих электронов удалось благодаря применению фотоионизации анализируемой пробы перестраиваемым вакуумным ультрафиолетом (ВУФ) из источника синхротронного излучения (СИ). В этом случае разрешение по энергии ионизирующих фотонов составляет ~ 0.01 эВ. ВУФ-фотоионизация синхротронным излучением, совмещённая с молекулярно-пучковой масс-спектрометрией (СВУФ-МПМС), впервые была применена для исследований ламинарных предварительно перемешанных пламен при пониженном давлении на источнике СИ Advanced Light Source (ALS) в национальной лаборатории им. Лоуренса в Беркли (США) [106, 107], а позднее — в Национальной лаборатории синхротронного излучения Университета науки и технологий Китая (г. Хэфэй) [108]. Последующие работы, проведенные, как в Беркли, так и Хэфэе существенно расширили сферу применения СВУФ-МПМС и продемонстрировали универсальность этого метода для широкого круга объектов и условий: от пиролиза топлива в проточном реакторе [109] и окисления в реакторе струйного перемешивания (JSR) [110] до исследования различных пламен [111] и катализа [112].

Однако даже селективность метода СВУФ-МПМС ограничена, если компоненты одинаковой массы имеют близкие значения энергии ионизации. Кроме того, предел обнаружения компонента с более высокой энергией ионизации в паре сильно зависит от концентрации

компонента с низкой энергией ионизации. Передовым на сегодняшний день диагностическим инструментом в исследованиях химии горения является зондовая МПМС, сопряженная с фотоэлектронной спектроскопией фотоионных совпадений (PEPICO - Photoelectron Photoion Coincidence) с использованием синхротронного ВУФ-излучения [113–116]. Его суть заключается в одновременной регистрации фотоэлектрона и фотоиона, образованных в результате ионизации молекулы квантами ВУФ-излучения. Важнейшее преимущество PEPICO-МПМС заключается в возможности анализа не только времён пролёта фотоионов (т.е. m/z), но и кинетической энергии фотоэлектронов, используя детектор для записи карт скоростей электронов - velocity map imaging detector, что обеспечивает дополнительную информацию для идентификации изомеров. В частности, проводя развертку по энергиям фотонов и одновременно регистрируя количество электронов с околонулевой кинетической энергией, которые образуются в акте ионизации нейтральных молекул с фиксированной массой, получают так называемый msTPE-спектр – mass selected threshold photoelectron spectrum. Этот спектр уникален для различных молекул и, по сути, представляет собой «отпечаток пальца» молекулы. Установки PEPICO-МПМС в настоящий момент имеются на базе синхротронов SOLEIL (Франция) и SLS (Швейцария) и с их помощью удалось разрешить ряд важных изомеров [115] – продуктов реакций протекающих при горении, в частности, *trans*-HONO и *cis*-HONO [117], инден, *m*-метилфенилацетилен и 3-фенилпропин (все с брутто-формулой C_9H_8) [118]. Тем не менее, несмотря на перспективы метода, PEPICO обладает и рядом ограничений [115]: если не считать его малодоступности, то основной проблемой представляется значительное перекрывание TPE-спектров в случае нескольких изомеров и существенная ограниченность базы данных TPE-спектров.

1.2.2. Молекулярно-пучковая система отбора пробы

Схема типичной МПМС-установки для отбора проб из пламени показана на Рисунке 1. Она представляет собой вакуумную систему с двумя или тремя ступенями откачки, которые разделены коническими скиммерами, а в высоковакуумной части располагается масс-спектрометр. Для исследования пламен при давлениях ниже атмосферного обычно применяется двухступенчатая откачка (этого достаточно, чтобы обеспечить рабочее давление в камере масс-спектрометра, т.е. ниже $\sim 10^{-6}$ Торр), а при более высоких – трехступенчатая. Отбор анализируемого газа из пламени осуществляется через конический пробоотборник (зонд). Быстрое расширение газа и формирование бесстолкновительного свободномолекулярного потока за время, меньшее характерного времени химических реакций, позволяет «заморозить» химический состав отобранной пробы, который (в идеале) максимально соответствует тому, что имеет место перед входом в пробоотборник. Опубликован целый ряд работ, подробно описывающих

газодинамические аспекты формирования молекулярных пучков, например, [119–121], которые определяют геометрию (углы, размеры отверстий), взаимное расположение пробоотборника и скиммеров, а также требования к производительности вакуумных насосов.

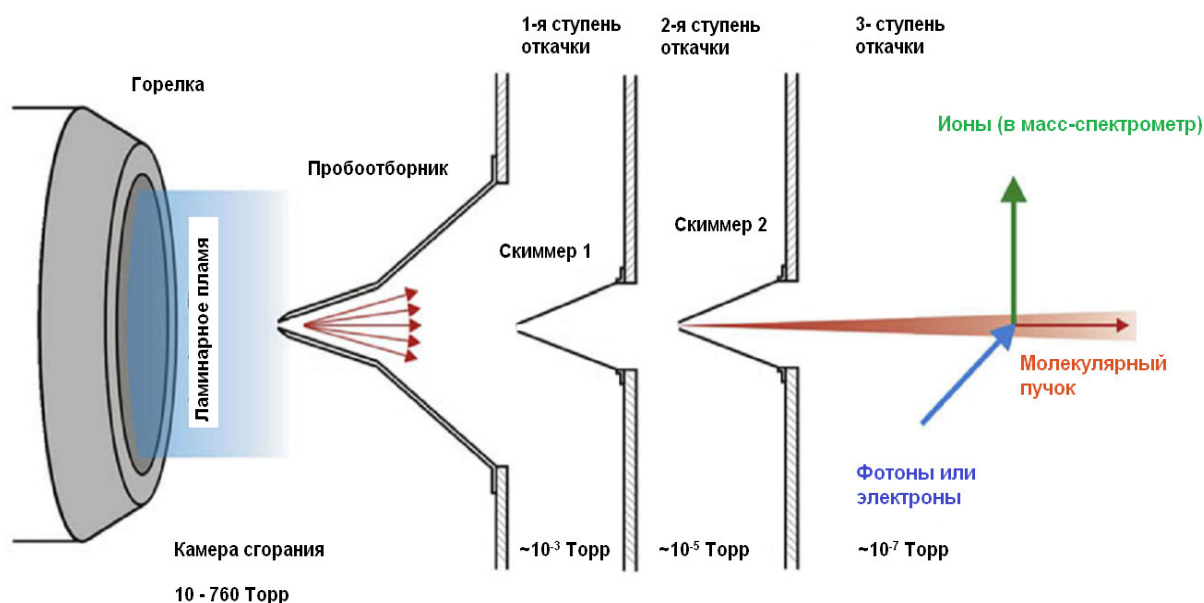


Рисунок 1. Схема экспериментальной установки с молекулярно-пучковой системой отбора пробы и трехступенчатой откачкой для зондирования пламен.

Пробоотборник и скиммеры создают бесстолкновительный молекулярный пучок в два или три этапа, в зависимости от того, при каком давлении стабилизировано пламя. На первом этапе свободномолекулярный поток достигается за счет расширения горючих газов через небольшое отверстие (диаметр в зависимости от условий выбирается в пределах от 20 до 500 мкм) в кварцевом зонде до давления $\sim 10^{-4}$ - 10^{-3} Торр (при давлениях ниже и выше 1 атм соответственно). Затем центральная часть потока вырезается коническими стальными скиммерами (одним или двумя) с апертурой ~ 0.5 -2 мм. В области ионизации молекулы ионизируются потоком электронов или фотонов, а образующиеся ионы разделяются с помощью масс-спектрометра.

Предпочтительным материалом для зонда является кварц из-за его низкой теплопроводности, температурной стабильности и химической инертности. Хорошим альтернативным материалом также является керамика на основе окиси алюминия, которая, кроме всех вышеперечисленных свойств, обладает еще и более высокой прочностью, чем кварц [122], однако изготовление зондов из этого материала – гораздо более сложный процесс. Для отбора заряженных частиц из пламени многими авторами использовались зонды, выполненные из

металлов (хрома [100], никеля [101]). Это позволяло поддерживать потенциал зонда постоянным и значительно облегчить прохождение ионов в отверстие зонда [123, 124].

1.2.3. Ионизация газовой пробы

Первым шагом в масс-спектрометрическом анализе отобранной из пламени пробы газа является ионизация ее компонентов. Для исследований пламен применяется обычно три разных способа ионизации: электронная ионизация (ЭИ) или ионизация электронным ударом, однофотонная ионизация (ОФИ) и резонансно-усиленная многофотонная ионизация (РУМФИ).

Метод молекулярно-пучковой масс-спектрометрии с электронной ионизацией (ЭИ-МПМС) в течение многих лет успешно применялся для исследования структуры пламен. В ионных источниках с электронной ионизацией электроны производятся в результате термоионной эмиссии путем электрического нагрева металлического катода (из вольфрама, рения или смеси тория и иридия или тория и рения) и затем разгоняются внешним полем по направлению к аноду. Молекулы, атомы, радикалы ионизируются в результате взаимодействия с электронами, энергия которых превышает соответствующую энергию ионизации.

Для большинства молекул вероятность ионизации относительно низка, если энергия электронов лишь немного превышает энергию ионизации молекулы. С ростом энергии электронов вероятность ионизации увеличивается, пока не достигнет широкого максимума, середина которого соответствует приблизительно 70 эВ. Поскольку энергия первичной ионизации многих соединений ниже 20 эВ, работа ионного источника при стандартных 70 эВ приводит к образованию сильно возбужденных ионов, которые подвергаются значительной фрагментации. Если исследуемая газовая смесь простая, т.е. содержит мало (1-5) компонент, процессы фрагментации могут дать полезную информацию об их структуре. Однако при исследовании пламён фрагментация представляет собой серьезную проблему, поскольку очень сложно понять, является ли сигнал конкретного массового пика сигналом молекулярного иона (материнский пик) или фрагментом иона, возникающего в результате ионизации и диссоциации более крупных молекул. Поэтому при использовании так называемой «мягкой» ионизации величину энергии ионизирующих электронов необходимо подбирать такой, чтобы найти компромисс между интенсивностью получаемого сигнала на той или иной массе и селективностью.

Обладая многими преимуществами, из которых главные – это простота и дешевизна (следовательно, доступность), метод ЭИ-МПМС имеет существенное ограничение - низкое разрешение по энергии ионизирующих электронов, которое обычно $E/\Delta E < 40$. Он не позволяет

разрешить соединения, имеющие близкие энергии ионизации, в частности, определить изомерный состав. Тем не менее, значительно сузить распределение электронов по энергии удастся путем применения катода косвенного накала [125], а также путем использования системы компенсации падения напряжения на катоде. Последний вариант реализован на установке в ИХКГ СО РАН, которая использовалась в этой работе и подробно описана в главе 2.

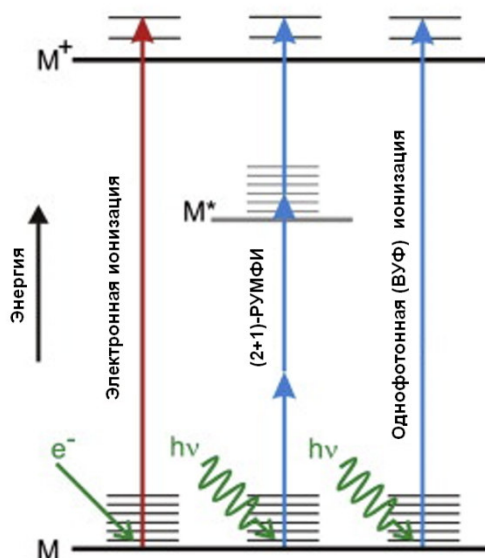


Рисунок 2. Иллюстрация различных методов ионизации: электронной, резонансно-усиленной многофотонной (РУМФИ) и однофотонной (ОФИ).

Методы ОФИ и РУМФИ имеют существенное преимущество перед электронной ионизацией, поскольку обычно вызывают меньшую фрагментацию ионов и обеспечивают значительно лучшую чувствительность и селективность. Резонансно-усиленная многофотонная ионизация достигается посредством одновременного поглощения двух или более фотонов (Рисунок 2). Обычно она включает ионизацию за счет резонансного одно- или многофотонного поглощения до электронно-возбужденного промежуточного состояния и поглощения дополнительного фотона, приводящего к ионизации молекулы. Такие высокие плотности фотонов, что молекулы, возбужденные резонансным поглощением, с высокой вероятностью ионизируются дополнительным фотоном, обеспечивают лазеры. На Рисунке 2 показана обычно используемая схема РУМФИ ($2 + 1$), указывающая, что на первом этапе поглощаются два фотона, а для ионизации необходим еще один дополнительный фотон. Процессы РУМФИ зависят от длины волны и специфичны для молекул и поэтому могут использоваться для селективного обнаружения конкретных видов молекул. К примеру, эта методика использовалась при исследованиях пламен для обнаружения ароматических соединений [126, 127]. Однако основным ограничением метода является то, что «спектроскопический след», необходимый для успешной

идентификации того или иного соединения, доступен только для ограниченного набора молекул. Поэтому метод имеет перспективы для исследования процессов, протекающих в небольшое количество стадий. В частности, следует отметить работу Кузнецова и соавторов [128], которые успешно применили как ОФИ, так и РУМФИ для детектирования с помощью времяпролетного масс-спектрометра продуктов реакции фенильного радикала с ацетиленом, продемонстрировав тем самым состоятельность основного предполагаемого механизма образования предшественников сажи при горении.

В процессе ОФИ молекулы ионизируются отдельными фотонами, энергия которых превышает энергию ионизации молекулы (Рисунок 2). Для ионизации большинства типичных промежуточных продуктов горения с тремя или более атомами и большинства радикалов обычно требуется энергия 6–11 эВ (вакуумно-ультрафиолетовый (ВУФ) диапазон). Чаще всего настраиваемое вакуумно-ультрафиолетовое излучение генерируется с использованием лазера на красителе [129]. Очень удобным источником фотонов с энергией 10,5 эВ является утроение частоты в ксеноне третьей гармоники 355 нм лазера Nd: YAG [130]. В принципе, ВУФ-лазерное излучение, основанное на четырехволновых схемах смешения, может охватывать диапазон 6–19 эВ [131]. Однако перестраиваемые ВУФ-лазеры имеют небольшие зоны низкой интенсивности, и их использование для покрытия широкого диапазона энергий, требуемого для многих экспериментов, весьма трудоёмко. Тем не менее, однофотонная ионизация вакуумным ультрафиолетом, генерируемым лазерами, широко использовалась для изучения химии горения [132–135].

Современные ВУФ-лазеры не вполне подходят для реализации ОФИ при масс-спектрометрических исследованиях пламени из-за высокой интенсивности излучения, короткой длительности импульсов, низкой частоты повторения импульсов и сложностей в настройке. Обойти эти ограничения позволяет использование ВУФ-излучения из источника синхротронного излучения. Впервые разработать и ввести в эксплуатацию масс-спектрометр с молекулярно-пучковой системой пробоотбора из пламени и ионизацией синхротронным излучением удалось команде американских исследователей под руководством Т. Кула [106, 107]. Первый эксперимент был проведен на станции химической динамики (Chemical Dynamics Beamline) источника синхротронного излучения ALS (Advanced Light Source) в Национальной лаборатории им. Лоуренса в Беркли (США) в 2002 году, а позднее второй эксперимент был проведен в Национальной лаборатории синхротронного излучения (NSRL) в Хэфэе (Китай) [136]. Гораздо более высокая средняя мощность квазинепрерывного синхротронного излучения обеспечивает отношение сигнал/шум при обнаружении фотоионов, в сотни раз превосходящее таковое для лазерного ВУФ-излучения. Кроме того, синхротронное излучение некогерентное, в отличие от

лазерного, и поэтому вызывает только «мягкую» однофотонную ионизацию, сводя вероятность многофотонного захвата практически к нулю. Эти преимущества, в сочетании с возможностью точной настройки длины волны, успешно использовались для идентификации множества промежуточных продуктов горения.

1.2.4. Измерение температуры в пламени

Температура выступает важным параметром любой реагирующей системы и потому ее точное экспериментальное определение во фронте неадиабатического пламени, коим является пламя, стабилизированное на горелке, имеет большое значение. Для того чтобы масс-спектрометрические экспериментальные данные могли быть использованы в разработке и валидации кинетических моделей, необходимо определять температурный профиль пламени и использовать его в качестве входного параметра при расчётах. Таким образом, измерение температуры является ключевым звеном, обеспечивающим связь между МПМС-экспериментом и моделированием. Следует отметить, что, хотя результаты расчета структуры пламени меняются в зависимости от того, какой температурный профиль задан, авторы работы [137] показали, что интерпретация процессов в пламени будет достоверной даже при наличии неточностей определения температуры.

Для измерения температуры разработан широкий спектр экспериментальных методов [138, 139]. Наибольшее распространение получили бесконтактные лазерные методики, в частности, лазерно-индуцированная флуоресценция (ЛИФ). Принцип метода основан на регистрации распределения Больцмана по колебательно-вращательным уровням, где в качестве индикатора, как правило, служит радикал ОН. Такой подход представляется обоснованным, поскольку в реакционной зоне пламени и за его фронтом ОН присутствует в достаточно высоких концентрациях. Однако в низкотемпературной зоне, скажем, вблизи горелки, при температурах ниже ~ 1500 К, концентрация ОН слишком мала, что ограничивает применение метода. Для решения этой проблемы в пламя добавляют небольшое количество NO, который используют в качестве индикатора [140, 141]. Обычно погрешность измерений температуры методом ЛИФ составляет порядка 5–10%. Более высокая точность ($\sim 2\%$) достигается при использовании методов лазерной абсорбционной спектроскопии в ИК-диапазоне [142].

Сравнимые значения погрешностей характерны и для термопарных измерений [64, 73, 138]. С одной стороны, термопары обеспечивают простой, надёжный и малозатратный способ определения температуры, с другой — их применение сопряжено с рядом ограничений. При интерпретации данных необходимо учитывать теплопередачу от термопары в окружающую

среду за счёт теплопроводности и излучения, её эмиссионные свойства, а также каталитические эффекты [143, 144]. Последние крайне сложно учесть теоретически, поэтому обычно предпринимаются меры по их минимизации на практике, например, нанесение покрытий на рабочий спай (SiO_2 , BeO , Al_2O_3). Кроме того, помещение термопары в пламя неизбежно вносит возмущения в течение газа и структуру фронта, что приводит к искажению профилей температуры [144]. Тем не менее, эти возмущения оказывают существенно меньшее влияние на конечный результат по сравнению с возмущениями, которые вносит в пламя пробоотборный зонд.

1.2.5. Возмущающее влияние пробоотборника на пламя

Для отбора газовых проб из пламени, как правило, используются кварцевые зонды. Однако их геометрия (размеры, угол раствора, диаметр отверстия, толщина стенок и пр.) заметно различается в различных исследовательских группах [74, 83, 85, 89, 141, 145–147]. В литературе отсутствуют единые рекомендации, и, потому, «стандартной» конструкции зонда не существует. Введение зонда в пламя неизбежно возмущает его структуру, что требует особого внимания при интерпретации результатов. Зонд вносит искажения в поле течения реагирующего газа, служит тепловым стоком и изменяет температурные и концентрационные поля. Кроме того, поверхность зонда может способствовать рекомбинации радикалов, а также не исключены гетерогенные или каталитические реакции. Все эти факторы взаимосвязаны, и их стараются учитывать при анализе экспериментальных данных [74, 141, 145, 148, 149].

Измеренные различия между возмущёнными и невозмущёнными температурными профилями (имеется в виду измеренными значениями температуры в разных точках пламени в присутствии зонда и без него) могут достигать нескольких сотен градусов [140, 141, 145, 147, 150]. Величина искажений зависит от скорости потока и состава смеси, ширины зоны пламени и геометрии зонда. Кроме того, что при наличии зонда снижается температура, меняется и форма температурного профиля: в «предпламенной» зоне температурный градиент становится менее выраженным, а охлаждающее влияние зонда распространяется и в радиальном направлении [145, 148, 151].

Универсального количественного описания этих возмущений пока не предложено, кроме того, что проводить прямые численные расчеты [101, 145, 148, 151]. Тем не менее считается, что возмущения температуры в пределах ~ 200 К не приводят к принципиальным изменениям в структуре пламени, а значит и фундаментальных выводов, которые делаются на основе анализа этих данных [74, 137]. Имеется ввиду, что интервал неопределенности расчета профилей

мольной доли соединений, который имеет место в результате погрешности определения температуры, остается в пределах экспериментальной ошибки измерения мольной доли соединений.

Возмущения температурного поля напрямую связаны с возмущениями полей концентраций. В ряде исследований выявлены различия между результатами измерения концентраций компонентов, полученными с использованием пробоотбора и оптическими бесконтактными методами [141, 150, 152–154], что объяснялось как тепловыми, так и газодинамическими возмущениями зонда, а также гетерогенной рекомбинацией радикалов на поверхности зонда. Особенно чувствительны к влиянию зонда профили концентраций радикалов Н, О, ОН и др., в то время как стабильные компоненты - в меньшей степени [149]. Поскольку диффузия радикалов в «предпламенную» зону (вверх по потоку от фронта) играет ключевую роль в распространении пламени, их потеря может существенно менять структуру фронта горения. Тем не менее считается, что максимальное искажение концентрационных профилей не превышает двукратного даже для наиболее реакционноспособных радикалов [155].

Ещё одним проявлением влияния зонда является кажущийся сдвиг концентрационных профилей: экспериментальные данные часто соответствуют «невозмущённому» пламени, но как если бы они были сдвинуты вверх по потоку на несколько диаметров отверстия зонда [145, 150, 152–154, 156]. Эти искажения объясняются возмущением поля течения, то есть поля аксиальной скорости (перпендикулярно поверхности горелки) и возникновением сильных радиальных градиентов [145, 155, 157]. Точное положение области отбора проба при этом остаётся неопределённым, что приводит к «сглаживанию» крутых градиентов. На практике для компенсации этого эффекта применяют сдвиг измеренных профилей мольной доли компонентов на несколько диаметров отверстия вверх по потоку [153, 156, 158]. Хотя был предложен альтернативный подход, основанный на учете «температурной предыстории» газа [140, 141], он не нашел широкого применения из-за высокой трудоёмкости при незначительном улучшении точности воспроизведения экспериментальных условий.

Возмущения состава пробы, возникающие после прохождения газа через отверстие зонда (внутренние возмущения), также имеют место, поскольку из-за межмолекулярных столкновений состав газа может меняться на ранних стадиях расширения. Однако, как было показано Хейхерстом [100, 124], эти возмущения менее выражены. Его оценки показали, что, несмотря на значительное падение температуры (может достигать 500 К) за счет квазиadiaбатического расширения, характерного времени этого процесса, который длится, пока не сформируется бесстолкновительное движение молекул, недостаточно для того, чтобы нейтральные

компоненты смеси успели прореагировать. По этой же причине рекомбинация радикалов на внутренней поверхности зонда несущественна [149].

Однако процессы формирования молекулярного пучка при отборе пробы из пламени всё же не вполне глубоко изучены на сегодняшний день. Наличие возбуждения по вращательным и колебательным степеням свободы у молекул, которые попали в область ионизации, может приводить к смещению измеряемой энергии ионизации молекул. Как следствие, это может приводить к дополнительной погрешности определения калибровочных коэффициентов. Руководствуясь этими соображениями, Шварцберг В.М. [159] исследовал влияние температуры в довольно широком диапазоне на значение калибровочного коэффициента для триметилфосфата на МПМС-установке в лаборатории кинетики процессов горения ИХКГ СО РАН, однако никакого влияния не обнаружил.

Попытка напрямую измерить «температуру молекулярного пучка» была предпринята Кампусом и соавторами [160]. Они использовали метод резонансно-усиленной многофотонной ионизации для определения вращательной температуры в молекулярном пучке, формирующемся при отборе пробы из пламен при пониженном давлении (объектами измерений были NO и бензол). Авторы установили, что вращательные температуры составляют порядка 300–400 K и практически не зависят от исходной температуры газа в пламени. Они объяснили этот результат тем, что числа Кнудсена в их экспериментах были слишком малы (длина свободного пробега/диаметр отверстия = 0,03) и потому релаксация могла интенсивно происходить при столкновении со стенками. Автору диссертации известна также лишь работа Мэйера и Баера [161], в которой проводились измерения колебательной температуры молекул, достигших области ионизации. Сопоставляя энергии ионизирующих фотонов, при которой начинается диссоциативная ионизация в РЕРИСО- эксперименте различных соединений, они показали, что эффективность охлаждения колебательных степеней свободы увеличивается с увеличением числа атомов в молекуле, а также с увеличением начального давления (перед зондом), но в целом колебательная температура в пучке составляет не более 300 K.

Таким образом, имеющиеся на сегодняшний день данные показывают, что вклад распределения энергии по внутренним степеням свободы молекул в молекулярном пучке слишком мал, чтобы иметь сколь либо значимое влияние на величину измеряемых калибровочных коэффициентов. Поэтому основное внимание обычно направляют на минимизацию или, по крайней мере, характеристику внешних (тепловых и газодинамических) возмущений зонда. Следует подчеркнуть, что несмотря на это, молекулярно-пучковый метод пробоотбора остаётся единственным подходом, позволяющим проводить количественный анализ всего спектра промежуточных соединений, образующихся при горении.

1.3. Горение водорода

Элементарные процессы, которые происходят при горении низших углеводородов (C_0 – C_4), имеют фундаментальное значение, поэтому значительные усилия были направлены на разработку соответствующих химико-кинетических механизмов. Особое место в этом ряду занимает реакционная система H_2/O_2 , которая является базовой для всех современных механизмов горения углеводородов. Интерес к водороду в последние годы усилился и по прикладным причинам: он рассматривается как один из наиболее перспективных энергоносителей будущего благодаря экологической чистоте продуктов сгорания и широкому потенциалу применения в энергетике и транспорте [162].

Современные модели, описывающие систему H_2/O_2 , включают сходный набор реакций, однако используют несколько различные значения констант скоростей. Для реакций в системе H_2/O_2 определение констант скорости, как правило, опирается на результаты прямых кинетических измерений, а при их отсутствии — на высокоточные квантово-химические расчёты.

Окисление водорода контролируется конкуренцией между реакциями разветвления цепи и реакциями её продолжения, скорость которых зависит от давления: $H + O_2 \leftrightarrow O + OH$ и $H + O_2 (+M) \leftrightarrow HO_2 (+M)$. Именно соотношение скоростей этих процессов определяет особенности воспламенения и распространения пламени водорода. Неудивительно, что химия горения водорода активно исследовалась на протяжении многих десятилетий, см, например, [54, 163–173], и в этом направлении был достигнут существенный прогресс.

Так, в 2014 году Санчес и Уильямс [166] представили обстоятельный обзор, посвящённый характеристикам воспламенения водорода в газовой фазе. В их работе систематизированы фундаментальные сведения о механизмах реакций и транспортных свойствах компонентов, определяющих особенности горения водорода, подробно рассмотрены процессы самовоспламенения и скорости распространения предварительно перемешанных пламен водорода. Кроме того, особое внимание уделено структуре и неустойчивостям водородных пламен, а также характеристикам детонации водорода.

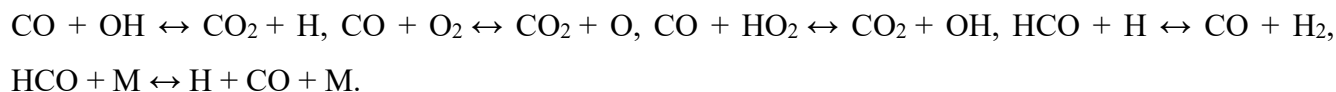
Ольм и соавторы [57] протестировали работоспособность 19 опубликованных химико-кинетических моделей горения водорода на основе обширного массива доступных на тот момент литературных данных. Точность различных механизмов была количественно оценена, и были выделены модели, продемонстрировавшие наилучшие предсказательные возможности в целом. На основе этого Турани и соавторы [174] выполнили оптимизацию констант скоростей реакций в механизме H_2/O_2 с применением математического подхода, предложенного Френкляхом [1],

позволяющего минимизировать отклонения предсказанных характеристик горения от экспериментальных данных по временам задержек воспламенения, по концентрациям промежуточных компонентов в реакторах и скорости распространения пламени. В дальнейшем попытки оптимизировать механизм горения водорода предпринимались неоднократно, с учетом новых экспериментальных данных, в частности, Славинской и соавторами [175], Янгом и др. [176]. Экспериментальные данные, которые использовались для оптимизации, как правило, включали скорость распространения пламени, задержки воспламенения и концентрации компонентов в реакторах и в пламенах. Дальнейшее усовершенствование механизма горения водорода активно продолжается до сих пор. Так, например, недавно, Шарипов и соавторы [177, 178] методами квантовой химии исследовали кинетику реакции $H + O + M \leftrightarrow OH^* + M$ с и предложили обновленный механизм, который наряду с многими другими экспериментальными данными хорошо описывает процессы образования и расходования электронно-возбужденного гидроксила OH^* при воспламенении и горении водорода.

Стоит отметить, что исследований, посвященных измерениям концентраций веществ в одномерных пламенах предварительно перемешанных смесей водорода, в литературе представлено не так уж много [146, 179–185]. В основном данные были получены для пламен, стабилизированных в условиях пониженного и атмосферного давления. Экспериментальные данные о химической структуре пламен водорода при повышенных давлениях (> 1 атм) опубликованы только в работе Палецкого и соавторов [184] из ИХКГ СО РАН. Им удалось измерить пространственное распределение мольных долей основных компонентов - водорода, кислорода и воды - в пламени $H_2/O_2/Ar$, стабилизированном на плоской горелке при давлении 10 атм, методом ЭИ-МПС. Об измерениях концентраций радикалов и атомов H и O при давлениях, выше атмосферного ранее не сообщалось, что подчёркивает ограниченность экспериментальной базы для валидации современных механизмов горения водорода в условиях, близких к практическим.

1.4. Горение смеси H_2/CO

Система H_2/CO является неотъемлемой частью всех детальных механизмов окисления углеводородов. В иерархическом подходе к построению механизмов она занимает промежуточное место между простейшей системой H_2/O_2 и более сложными подмеханизмами, описывающими окисление формальдегида и других C_1 – C_2 соединений. Поэтому точное описание химии горения смесей H_2/CO имеет фундаментальное значение для построения предсказательных моделей кинетики горения. Для адекватного описания горения смеси H_2/CO к реакциям, характерным для системы H_2/O_2 , добавляется, как правило, набор из 5 стадий:



Помимо своей методологической роли, система H_2/CO представляет самостоятельный практический интерес, так как она соответствует составу синтез-газа — важного альтернативного топлива, применяемого в промышленности и энергетике. В современных условиях синтез-газ получают не только из ископаемых углеводородов [186], но и из органических отходов и побочных продуктов нефтехимии. Его состав варьируется в зависимости от сырья и технологии получения: наряду с основными компонентами (H_2 и CO в различных соотношениях) он может содержать CO_2 , N_2 , CH_4 и примеси, включая H_2S . Такая изменчивость состава существенно влияет на характеристики горения, включая пределы распространения пламени [187], времена задержки воспламенения [188–190] и скорости ламинарного пламени [191], что осложняет проектирование и эксплуатацию установок. Синтез-газ находит широкое применение в энергетике — от газотурбинных и парогазовых установок [192] до перспективных технологий IGCC (комбинированного цикла с интегрированной газификацией) [193]. Его использование позволяет значительно снизить экологическую нагрузку по сравнению с традиционными угольными электростанциями, а также повысить их эффективность. Для таких приложений особенно актуально изучение кинетики горения при повышенных давлениях, характерных для турбинных камер сгорания.

Хотя было опубликовано довольно большое число работ, в которых авторы предлагали химико-кинетические механизмы горения синтез-газа (их обзор можно найти, например, в работе Варги с др. [194], а также в недавней работе Ванга и соавторов [195]), наиболее успешным среди них с точки зрения описания максимально большого количества экспериментальных данных был создан группой Т. Турани [174]. В рамках этой работы была выполнена комплексная оптимизация объединённого механизма горения водорода и синтез-газа. В частности, механизм Керомнеса и соавторов [188], созданный ранее для описания горения синтез-газа, был обновлён с использованием оптимизированного механизма горения водорода, предложенного Варгой и др. [196] и затем доработан на основе обширного массива экспериментальных данных, который включал измерения времен задержки воспламенения в ударных трубах и установках быстрого сжатия, скорости распространения пламени, а также концентрационные профили, полученные в ударных трубах, проточных реакторах и реакторах идеального перемешивания. Условия экспериментов охватывали широкий диапазон температур (800–2500 К), давлений (0,5–50 бар), коэффициентов избытка горючего ($\phi = 0,3\text{--}5,0$). В процессе оптимизации были скорректированы 48 аррениусовских параметров и 5 коэффициентов эффективности третьего тела для 18 элементарных реакций, при этом валидация опиралась как на упомянутые экспериментальные

данные, так и на прямые измерения констант скоростей для 15 ключевых стадий, включая указанные выше с участием CO, CO₂ и HCO. Сравнение с 19 современными на тот момент механизмами для горения водорода и синтез-газа показало, что обновлённый механизм группы Турани демонстрирует наилучшее описание экспериментальных данных.

Хотя опубликовано довольно большое количество экспериментальных исследований по скорости распространения пламен [66, 197–203], временам задержки воспламенения смесей H₂/CO [188–190], экспериментальных данных по структуре пламен в литературе исключительно мало. Так, Вандоорен и соавторы [92] измерили профили не только стабильных компонентов, но и радикалов H, O, OH, HO₂ в пламенах H₂/CO/O₂ при пониженном давлении. Эти данные, в частности, были использованы для оценки константы скорости реакции CO + OH ↔ CO₂ + H в диапазоне 1000–1800 К.

1.5. Горение низших углеводородов и их смесей с водородом

1.5.1. Метан

Метан является основным компонентом природного газа и ключевым промежуточным продуктом при окислении более тяжёлых углеводородов. Поэтому точное описание его химии горения имеет как фундаментальное, так и прикладное значение. Исследования кинетики горения метана проводятся уже несколько десятилетий, и значительная часть усилий была направлена на изучение процессов при повышенных давлениях, поскольку именно в таких условиях функционируют реальные энергоустановки (камеры сгорания двигателей, турбины, котлы и т.д.). С ростом давления проявляется два ключевых фактора: повышение концентраций активных частиц и, как следствие, ускорение реакций, а также изменение констант скоростей ряда ключевых реакций. Как правило, для исследования этих закономерностей проводились многочисленные эксперименты по измерению скоростей распространения ламинарного пламени [204], времен задержки воспламенения [205]. Поскольку такого рода данных было накоплено огромное количество особое внимание в последние годы уделялось их обобщению и систематизации.

Так, Жанг и соавторы [204] собрали обширную базу данных по измерениям скорости распространения пламен метан-кислородных смесей с различными разбавителями (N₂, H₂O, CO₂, Ar, He). Всего было обработано 646 наборов данных (около 5500 экспериментальных точек), охватывающих широкий диапазон коэффициентов избытка горючего, степеней разбавления, температур свежей смеси и давлений, собранных из 111 публикаций. На основе этой базы была проведена оценка предсказательной способности 12 детальных механизмов окисления метана.

Большинство механизмов хорошо описывают скорость горения смесей метана для стехиометрических и обеднённых смесей, а также для условий с высоким содержанием разбавителя (>60%). Однако в ряде других режимов (богатые смеси, слабое разбавление) наблюдались существенные расхождения. Механизмы Aramco-II-2016, Konnov-2009, Caltech-2015 и Glarborg-2018 показали наименьшие средние ошибки при описании всего массива доступных данных. Локальный чувствительный анализ позволил авторам этой работы выделить 29 ключевых реакций, определяющих точность расчётов скорости распространения пламени. Интересно, что часть этих реакций отсутствовала в ряде механизмов. Авторы показали, что добавление реакции $\text{CH}_3 + \text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO} + \text{H}$ в механизмы Konnov-2009 и Caltech-2015, а также реакции $\text{CH}_2\text{O} + \text{H} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2 + \text{H}$ в механизм FFCM-I-2016 приводит к значительным улучшениям согласия с экспериментальными данными.

Большой массив экспериментальных данных по временам задержки воспламенения метана в ударных трубах и установках быстрого сжатия был собран и систематизирован в работе [205]. Авторы включили 5521 экспериментальную точку из 643 наборов данных, опубликованных в 76 работах: 4939 измерений в ударных трубах (574 набора) и 582 измерения в установках быстрого сжатия (69 наборов). Эти данные охватывали широкий диапазон температур, давлений, коэффициентов избытка горючего и концентраций разбавителя. Для количественной оценки качества описания экспериментальных данных разными механизмами была использован метод наименьших квадратов. Были протестированы 13 современных механизмов окисления метана. Анализ показал, что большинство механизмов хорошо описывают времена задержки воспламенения, измеренные в ударных трубах, включая область низких температур (<1000 K). При описании экспериментов на установках быстрого сжатия наивысшую точность показал механизм AramcoMech 2.0-2016, тогда ударнотрубные эксперименты хорошо описывались механизмами SanDiego-2014, Caltech-2015, AramcoMech 2.0-2016 и Glarborg-2018. С помощью анализа чувствительности были выделены 15 реакций для каждой категории экспериментов. Авторы отметили, что для многих из этих реакций используются очень близкие по значению константы скорости. Исключением стала реакция $\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$, которая во всех механизмах проявляла высокую чувствительность, но использовалась с сильно различающимися константами.

Особый интерес исследования горения метана и других углеводородов при высоких давлениях привлекают в связи с проблемой образования сажи [206, 207]. В этих исследованиях широко применяются оптические методы для измерения температуры, концентраций интермедиатов и объёмной доли сажи [68, 208, 209], а также метод МПМС [74]. Так, например, авторы работы [19] исследовали профили концентраций радикала OH в предварительно

перемешанных противоточных пламенах $\text{CH}_4/\text{воздух}$ и $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{воздух}$ при различных коэффициентах избытка горючего (0.7–1.2) и давлениях 1–7 атм методом лазерно-индуцированной флюоресценции. Они показали, что большинство современных механизмов хорошо воспроизводят данные при высоких давлениях, но систематически завышают концентрацию гидроксила при 1 атм. Молекулярно-пучковая масс-спектрометрия применялась для изучения структуры ламинарных пламен метана в основном при пониженном давлении [83, 210–215], и лишь в нескольких работах [87, 216–218] – при атмосферном давлении в лаборатории кинетики процессов горения ИХКГ СО РАН.

Таким образом, несмотря на значительный прогресс в исследовании кинетики горения метана и разработке детальных механизмов, остаются нерешённые вопросы, связанные с описанием структуры пламени при повышенных давлениях. Особенно это касается предсказания концентраций ключевых радикалов (H , OH , CH_3) и промежуточных углеводородов (ацетилена, этилена и т.д.), играющих важную роль в процессах образования сажевых предшественников.

1.5.2. Этилен

Этилен (C_2H_4) представляет собой один из важнейших представителей ненасыщенных углеводородов и играет ключевую роль в химии горения. Он не только является ключевым компонентом газообразных топлив, в частности, сжиженного нефтяного газа [219] и широко используется в качестве топлива сам по себе [220], но также является промежуточным продуктом при окислении более тяжёлых углеводородов [221]. Поэтому точное описание кинетики горения этилена имеет фундаментальное значение для построения детальных механизмов окисления углеводородов. Кроме того, этилен часто выбирается в качестве модельного топлива для экспериментальных и численных исследований благодаря его относительной простоте и вместе с тем богатой химии, включающей как реакции ненасыщенных углеводородов, так и процессы образования сажевых предшественников.

Несмотря на наличие большого количества экспериментальных данных по химической структуре пламени C_2H_4 , большинство из них было получено при пониженном давлении, на что указывалось еще в работе Диас и соавторов [222]. Для атмосферного давления также имеются отдельные данные, например, полученные Дельфо и др. [223] для бедных смесей $\text{C}_2\text{H}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$. Стоит также отметить работу [224], авторы которой использовали СВУФ-МПС для исследования давления на концентрации различных соединений в предварительно перемешанных пламенах этилена (30, 150 и 760 Торр). Однако возможности этой установки пока

ограничены давлениями не выше атмосферного. Данные по структуре пламени этилена при повышенных давлениях в литературе отсутствуют.

Что касается измерений скорости распространения пламени этилена, то, как показано в обзоре Ранзи и соавторов [53], проведено значительное число экспериментов при атмосферном давлении с использованием различных методик. Относительно недавняя работа ван Трека и соавторов [225] расширила диапазон условий до экстремально богатых смесей ($\phi = 0.5\text{--}2.5$). Однако при повышенных давлениях ситуация осложняется тем, что пламена этилена склонны к развитию ячеистых неустойчивостей, что ограничивает экспериментальные возможности. Лишь небольшое число работ было выполнено при давлениях выше атмосферного. Все данные по скорости распространения пламен этилена систематизированы в работе Су и соавторов [226].

В указанной работе [226] была собрана обширная база экспериментальных данных по горению этилена, охватывающая широкий диапазон условий. В частности, ее авторы включили в нее не только данные по скорости горения этилена (59 наборов данных), но и по задержкам воспламенения, измеренным как в ударных трубах (114 наборов), так и в установках быстрого сжатия (5 наборов), по концентрациям веществ, измеренным в реакторах идеального перемешивания (157 наборов) и проточных реакторах (59 наборов). На основе этих данных была оценена предсказательная способность 14 детальных кинетических механизмов, большинство которых перечислено в Таблице 1. Результаты показали существенные различия в предсказательной способности разных моделей. Наиболее корректно описывают экспериментальные данные механизмы AramcoMech-2.0-2016, AramcoMech-3.0-2018 и NUIGMech-1.1-2020. Авторы провели анализ AramcoMech-2.0-2016 и выявили несколько ключевых реакций, влияющих на описание всего набора данных: значимую роль играют многочисленные реакции окисления водорода, синтез-газа и C1-углеводородов, а также реакции, специфичные для горения этилена, такие как $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{CH}_2\text{CHO} + \text{O}$ и $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{OH} \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2\text{O}$. К недостаткам этой работы следует отнести то, что авторы не реализовали на тот момент возможности использования экспериментальных данных по структуре пламен для тестирования механизмов. Кроме того, несмотря на появление в последнее время новых теоретических работ [227, 228], существенно уточняющих кинетику элементарных реакций этилена, эти достижения пока не были внедрены и проверены в последних моделях [229].

1.5.3. Пропилен

Как и этилен, пропилен (C_3H_6) является важным компонентом различных газообразных топлив, таких как сжиженный нефтяной газ [230] и пиролизный газ твердых отходов [231]. В то

же время он выступает ключевым промежуточным продуктом при горении более тяжелых углеводородов [2] и кислородсодержащих топлив [232], поскольку в реакциях разрыва C-C связей и при раскрытии циклов образуются интермедиаты с двойной связью. Важнейший радикал пропена - аллильный, обладающий резонансной стабилизацией, известен как предшественник бензола и ПАУ [233]. В связи с этим изучение горения пропена, с одной стороны, способствует более глубокому пониманию процессов горения реальных газообразных топлив [2, 234], а с другой - играет ключевую роль в исследовании механизмов образования бензола, ПАУ и сажи [235, 236].

Ранее исследования химической структуры пламени были сосредоточены либо на пламенах чистого пропена [237–242], либо на пламенах других топлив с добавками пропилена [237, 243, 244]. Так, Атакан и др. [240] и Бом и др. [239] применили ЭИ-МПС для измерения мольных долей различных соединений, включая короткоживущие интермедиаты, в богатых пламенах $C_3H_6/O_2/Ar$, стабилизированных на плоской горелке при давлении 50 мбар. Они также использовали метод лазерно-индуцированной флуоресценции измерения концентраций ОН и температуры. Однако все эти исследования проводились преимущественно при пониженных давлениях – 40-50 мбар [237–244]. В литературе отсутствуют данные о химической структуре ламинарных пламен пропилена при атмосферном и повышенных давлениях, что существенно ограничивает возможности для проверки химико-кинетических моделей в условиях, близких к практическим.

Первые измерения скоростей распространения пламени смесей пропена с воздухом при атмосферном давлении были выполнены Герштейном и др. с использованием горелки Бунзена [245], а также Гиббсом и Калкотом в экспериментах с трубчатым пламенем [246]. Позднее Дэвис и др. [247] определили скорости распространения пропиленовоздушных смесей методом противоточной горелки и показали, что данные, полученные в ранних работах [246], существенно завышают значения из-за влияния растяжения пламени. В дальнейшем Йомаас и др. [248] исследовали скорости распространения смесей пропен/воздух при давлениях до 5 атм, используя метод расширяющегося сферического пламени в замкнутом сосуде при постоянном давлении. Более недавние работы Бёрка и коллег [59, 249] охватили широкий диапазон условий, включая различные степени разбавления и начальные температуры смесей $C_3H_6/O_2/N_2$.

Совсем недавно Мэй и соавторы [250] экспериментально исследовали скорость распространения пропиленовоздушных смесей при давлениях до 10 атм в бомбе постоянного объема на основе анализа изображений фронта пламени. Было установлено, что большое значение для адекватного описания процесса распространения пламени имеют реакции образования формальдегида через каналы CH_2+O_2 и $CH_3 + O$, а также распад формильного

радикала HCO . Существенные эффекты давления на скорость распространения особенно выражены в бедных и богатых смесях, где возрастает роль реакций $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \leftrightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$ и $\text{CH}_4 + \text{M} \leftrightarrow \text{CH}_3 + \text{H} + \text{M}$, а также элементарных стадий $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{M} \leftrightarrow \text{C}_3\text{H}_5 + \text{H} + \text{M}$ и $\text{C}_3\text{H}_5 + \text{H} + \text{M} \leftrightarrow \text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_3 + \text{M}$.

За последние десятилетия предложен ряд кинетических моделей, описывающих горение пропена (см. Таблицу 1). Дэвис и др. [247] показали, что их собственная модель недооценивает скорости распространения пламени в богатых смесях при атмосферном давлении. Модель USC Mech II, изначально разработанная для систем $\text{H}_2/\text{CO}/\text{C}_1\text{--C}_4$, прошла валидацию на данных по химической структуре и скорости распространения пламен пропена. В последующем Бёрк и др. [249] представили механизм AramcoMech 2.0, который был подтверждён широким набором литературных данных по временам задержки воспламенения, профилям концентраций и скоростям распространения пламен пропилен. На его основе была создана модель NUIGMech 1.1, дополнительно проверенная на современных экспериментальных данных. Наряду с этим модель CRECK, изначально предназначенная для описания горения углеводородов и биотоплив, также прошла валидацию на данных по пропену. Однако возможности применения существующих моделей остаются ограниченными, поскольку их предсказательная способность при повышенных давлениях пока недостаточно подтверждена экспериментально.

1.5.4. Смеси водорода и низших углеводородов

Исследование горения смеси водорода с углеводородами представляет не только фундаментальный интерес, но и практический, который обусловлен тем, что природный газ – топливо для газотурбинных установок, котлов и транспорта – содержит не только метан, но и более тяжёлые углеводороды ($\text{C}_2 - \text{C}_6$), доля которых зависит от месторождения и сезона добычи [251]. Добавление водорода (или синтез-газа) к таким топливам рассматривается как перспективный способ расширения пределов воспламеняемости, снижения температуры продуктов сгорания и, как следствие, уменьшения выбросов NO_x и углеродсодержащих соединений [252]. Фундаментальный аспект исследования горения многокомпонентных топливных смесей $\text{H}_2 + \text{C}_x\text{H}_y$ состоит в том, что необходимо понимать взаимное влияние водорода и углеводородов на кинетику окисления, особенно при повышенных давлениях.

Наиболее тщательно изучено горение бинарных смесей $\text{H}_2 + \text{CH}_4$ и $\text{H}_2 + \text{C}_3\text{H}_8$. В большинстве работ исследовались ламинарные скорости распространения пламени в смесях с воздухом, а также задержки самовоспламенения в ударных трубах и проточных реакторах. Установлено, что добавка водорода ускоряет горение углеводородов, тогда как введение

углеводородов в водородную смесь, напротив, замедляет процесс [253–255]. Важно отметить, что, согласно экспериментальным данным, принцип Ле Шателье в данном случае не выполняется: скорость горения в смесях $H_2 + C_xH_y$ изменяется нелинейно при увеличении доли водорода [253, 254, 256–258]. Так, в экспериментах при атмосферном давлении на противоточной горелке было показано, что добавка водорода к смеси CH_4 /воздух и C_3H_8 /воздух приводит к заметному росту скорости пламени, причём зависимость сохраняет линейный характер лишь до определённой концентрации H_2 (около 50% для метана и 25% для пропана) [255]. Аналогичные результаты получены и для смесей природного газа с H_2 при различных коэффициентах избытка горючего ($\varphi = 0,6–1,4$) [259]. При более высоких концентрациях водорода зависимость становится нелинейной [258]. Другие исследования показали, что состав углеводородного компонента оказывает существенное влияние: замена части метана пропаном в системе $H_2 + CO + C_xH_y$ заметно снижает скорость пламени вследствие увеличения концентрации радикалов CH_3 и уменьшения доли H радикалов [260].

Роль давления и температуры в большинстве случаев выражена слабее, чем влияние состава смеси, однако отмечены исключения. Так, при атмосферном давлении добавка водорода к метану ведёт к почти линейному росту скорости пламени, тогда как при давлениях 3–5 атм зависимость становится существенно нелинейной [261]. Это может быть связано с изменением механизма взаимодействия между реакциями окисления CH_4 и H_2 .

Помимо скорости распространения пламени, водород влияет и на параметры самовоспламенения. В экспериментах в ударных трубах показано, что введение 20–40% H_2 к метану сокращает задержку воспламенения в несколько раз [262]. При этом энергия активации остаётся близкой к таковой для чистого метана. Жанг и др. [263] исследовали смеси $H_2/CH_4/O_2/Ar$ в ударной трубе при давлениях 5–20 атм и установили стимулирующее действие водорода, связанное с ростом концентраций H , O и OH . Аналогичные выводы были сделаны авторами работы [264] при исследовании окисления смесей $CH_4/C_2H_6/C_3H_8$ /воздух с добавками H_2 в реакторе со струйным перемешиванием. Они показали, что водород ускоряет низкотемпературное окисление за счёт роста концентраций HO_2 и OH радикалов. В дальнейшем Даго и Дейма [265] подтвердили этот эффект при повышенном давлении.

Исследование химической структуры пламени является наиболее информативным подходом к изучению влияния добавок водорода на кинетику процесса горения углеводородов. Так, авторы работы [266] исследовали влияние добавок водорода на структуру пламени смесей $CH_4/C_2H_6/C_3H_8/O_2/N_2$, имитирующих природный газ, которые стабилизировались на плоской горелке при 0,079 атм. Используя микрозондовый отбор проб с последующим анализом методом газовой хроматографии и ИК Фурье-спектроскопии, авторы получили профили концентраций

многих стабильных соединений. Они показали, что добавка водорода к смесям с низким содержанием углеводородов ускоряет реакции отщепления атомов Н от молекул углеводородов, приводя в итоге к более интенсивному их окислению и снижению концентраций промежуточных углеводородов - предшественников сажи. В последующих работах те же авторы [267] показали, что, как и при низком давлении, при 1 атм добавка H_2 ускоряет окисление углеводородов за счет возрастания вклада реакции рекомбинации $H + C_2H_5$ с образованием CH_3 , что также объясняло снижение концентраций C_2H_2 и C_2H_4 в пламени. Вместе с тем, в богатых пламенах добавление водорода может приводить к увеличению содержания углеводородов C_2 - C_7 , являющихся предшественниками ПАУ и сажи [268].

Таким образом, несмотря на многочисленные экспериментальные и численные исследования горения многокомпонентных смесей, содержащих водород, метан и другие углеводороды, механизмы взаимного влияния компонентов остаются недостаточно прояснёнными. Данных о структуре пламени, представляющие собой ключевой источник информации о протекающих элементарных процессах и служащие основой для верификации кинетических моделей, всё ещё недостаточно. Более того, большинство таких данных получено при низких и атмосферном давлении, тогда как структура пламени смесей при повышенных давлениях не исследована.

1.6. Кислородсодержащие органические соединения

Биотоплива, как правило, представляют собой кислородсодержащие органические соединения (оксигенаты), т.е. их молекулы содержат атомы кислорода, что является их основной отличительной чертой от компонентов традиционных нефтяных топлив. Атом кислорода обычно связан в виде гидроксильных ($-OH$), эфирных ($-O-$) или сложноэфирных ($-C(=O)O-$) групп. Различия в составе биотоплива влияют на реакционные пути и, как следствие, на характеристики горения, включая те, что описывают самовоспламенение и распространение пламени. В силу различных структурных особенностей разные биотоплива имеют разную реакционную способность, различающийся состав промежуточных продуктов окисления. Ясно, что некоторые виды биотоплива больше подходят для работы в двигателях с искровым зажиганием (обычно, спирты), тогда как другие лучше заменяют дизельное топливо в двигателях с воспламенением от сжатия (как правило, простые и сложные эфиры) [269]. В настоящем разделе приводится обзор работ, в которых исследовалось горение представителей кислородсодержащих органических соединений с эфирной (диметиловый эфир и пропиленоксид) и сложноэфирной группой (метилловые и этиловые эфиры). Кроме того, внимание уделяется исследованиям механизма

образования и расходования кетена - важного интермедиата, который образуется при горении как окисгенатов, так и углеводов.

1.6.1. Диметиловый эфир

Диметиловый эфир (ДМЭ) является перспективной альтернативой дизельному топливу, поскольку имеет высокое цетановое число, имеет высокое давление насыщенного пара, дает низкие выбросы сажи и ее предшественников при сгорании, благодаря отсутствию С-С связей, а также может быть синтезирован как из возобновляемых источников (например, биомассы), так и из традиционного ископаемого сырья [270, 271]. Изучение химии и механизма горения диметилового эфира остаётся приоритетным направлением исследований, несмотря на значительный прогресс в этой области.

Изучению структуры пламен ДМЭ посвящено лишь несколько работ [272–275]. Кайзер и соавторы [272] исследовали структуру пламени при атмосферном давлении, отбирая пробу с помощью микрозонда с последующим анализом методами газовой хроматографии и ИК-Фурье спектроскопии. Применение микрозонда позволяет отбирать пробы без существенного нарушения течения и температурного поля, однако данный метод не обеспечивает сохранения лабильных промежуточных компонентов. В последующих исследованиях [273–275]. применялась молекулярно-пучковая масс-спектрометрия. Так, Кул и соавторы [274] изучали пламя при коэффициентах избытка горючего 1,2 и 1,68 и давлениях 20–30 Торр методом СВУФ-МПМС, определив мольные доли многих компонентов, включая атомы Н и О, радикалы ОН и СН_3 , С_2 углеводороды, метанол, ацетальдегид и кетен. Впервые в пламени ДМЭ ими был идентифицирован метилэтиловый эфир ($\text{СН}_3\text{ОС}_2\text{Н}_5$).

Ванг и др. [275] применили СВУФ-МПМС и ЭИ-МПМС для анализа пяти пламен при пониженном давлении при различных коэффициентах избытка горючего ($\phi=0,93\text{--}1,86$). Авторы подробно исследовали влияние состава смеси на концентрационные профили формальдегида, радикалов НСО , СН_3 и $\text{С}_2\text{Н}_5$, а также метана, С_2 углеводородов, ацетальдегида, кетена и метанола. Полученные зависимости максимальных мольных долей от ϕ представляют значительный интерес для понимания химизма горения ДМЭ.

Несмотря на полученные результаты, структура пламен ДМЭ при атмосферном давлении не исследовалась. Важными задачами в этом направлении являются, во-первых, измерение пространственных профилей стабильных и лабильных компонентов, не обнаруженных ранее (НО_2 , $\text{Н}_2\text{О}_2$, соединения с числом атомов углерода >2 , за исключением метилэтилового эфира

[274]); во-вторых, проверка применимости существующих детальных механизмов для описания таких данных.

Для моделирования структуры пламени ДМЭ наибольшее распространение получил механизм Чжао и др. [276], верифицированный, в частности, на данных по пламенам при пониженном давлении [273]. Ванг и соавторы [275] также использовали этот механизм и показали удовлетворительное согласие с экспериментом. Позднее Лаббе и др. [277] предложили модификацию ряда кинетических схем, включая механизм [276], добавив быстрые реакции образования/расходования радикала НСО и превращения формальдегида в СО. Эти дополнения позволили улучшить описание скоростей распространения пламени в широком диапазоне коэффициентов избытка горючего. Однако модифицированный механизм [277], включающий 82 новые реакции, предсказал завышенные значения скорости распространения пламени ДМЭ/воздух по сравнению с экспериментом. Его способность описывать структуру пламени при этом не была проверена. Более поздние механизмы [278, 279] базируются на упомянутых выше и включают большой блок реакций низкотемпературного окисления ДМЭ.

Параллельно с развитием детальных механизмов горения ДМЭ активно ведутся работы по их сокращению и упрощению для создания компактных моделей, применимых в CFD-расчетах. Предложен ряд компактных моделей ДМЭ [280–282], различающихся числом реакций и компонентов. Так, Бхагатвала и др. [281] разработали скелетный механизм, включающий 175 реакций и 30 компонентов, тогда как Чин и др. [280] предложили существенно редуцированную модель из 24 реакций и 28 компонентов, в которой скорости глобальных реакций записаны в виде алгебраических выражений. Последняя была протестирована в расчетах осесимметричного струйного пламени. Остальные компактные схемы применялись для описания процессов самовоспламенения в ударных трубах и машинах быстрого сжатия.

Таким образом, упрощение кинетических схем при сохранении их адекватности для предсказания основных характеристик горения в широком диапазоне условий остаётся актуальной задачей. Разработка компактного механизма для высокотемпературного горения ДМЭ, способного воспроизводить не только параметры горения, но и детальную структуру пламени, имеет как практическое, так и фундаментальное значение. Более того, такие модели могут служить основой для построения скелетных и редуцированных механизмов, адаптированных к конкретным условиям экспериментов и численных расчётов.

1.6.2. Пропиленоксид

Интерес к эпоксидам и, в частности, к пропиленоксиду (окись пропилена, ПО, C_3H_6O , 1,2-пропиленоксид) обусловлен их значимостью как промежуточных продуктов, которые образуются при воспламенении и горении альтернативных топлив на основе оксигенатов [283]. 1,2-пропиленоксид, как и его изомер 1,3-пропиленоксид (оксетан) представляют собой циклические эфиры, образующиеся при разложении радикалов пропилгидропероксида (C_3H_7OOH), которые являются ключевыми промежуточными продуктами окисления углеводородов при низкой температуре [53, 284].

Помимо этого, оксид пропилена представляет собой важный промышленный химикат, используемый в основном как исходное сырьё для получения других соединений. Крупномасштабное производство ПО налажено в Кемеровской области, а мировой объём выпуска превышает 4 млн тонн в год [285]. Многочисленные исследования посвящены его прямому синтезу из пропилена [286], однако процесс эпоксидирования остаётся сложной задачей ввиду низкой селективности катализаторов [287]. Крупномасштабное производство ПО считается опасным из-за высокой летучести, высокой воспламеняемости и широких пределов взрываемости этого вещества [288]. По этой причине разработка детальной кинетической модели его горения является важным шагом для определения наилучших с точки зрения безопасности условий работы [289–292]. Более того, его также рассматривают как топливо для реализации объёмных взрывов [293–295], в связи с чем были проведены обширные экспериментальные и численные исследования механизмов взрыва смесей ПО/воздух с использованием редуцированных [296] и детальных [294] кинетических механизмов.

Для описания реакционной способности ПО первыми детальный химико-кинетический механизм предложили Лифшиц и Тамбуру [297]. На основании полученных ими экспериментальных данных о составе продуктов, образующихся за отраженными ударными волнами в смеси оксид пропилен/Ar, ими предложена схема, описывающая изомеризацию и разложение оксида пропилена. Позднее Бурлука и др. [283] расширили механизм Коннова для малых углеводородов, включив реакции ПО, и сопоставили расчёты со своими измерениями скоростей горения ПО и его изомеров (пропаналя и ацетона). Было показано, что пропиленоксид горит заметно быстрее, чем его изомеры, однако механизм давал заниженную скорость распространения пламени, в частности, при $\phi \approx 1.1$: ~ 58 см/с (расчёт) против ~ 70 см/с (эксперимент). Эти расхождения авторы объяснили неопределённостями в термодинамических данных, в частности в энтальпии образования ПО [53]. Следует отметить, что экспериментальный набор данных для валидации кинетического механизма горения ПО ограничивается только измерениями, упомянутыми выше, хотя многие детальные кинетические

механизмы, те же CRECK или Konnov, разработанные для описания горения углеводородов и оксигенатов, включают реакции с участием пропиленоксида.

Наряду с фундаментальным интересом к химии окисления ПО, важным направлением является его прикладное использование как добавки к топливам. Добавка ПО к бензину и дизельному топливу улучшает характеристики их сгорания, снижает выбросы CO, повышает детонационную стойкость и моющие свойства топлива, а также стабилизирует его при хранении [285, 298, 299]. Недавние исследования показали, что нет никаких доказательств того, что типичное воздействие ПО на человека в окружающей среде или на производстве представляет риск для здоровья [300]. Поэтому использование ПО в качестве улучшающего топливо агента может быть перспективным.

Авторы работы [298] также оценили мощность и технические характеристики добавки ПО, используя установку гидравлической нагрузки двигателя VEB Dieselmotorenwerk (Elbe). Были измерены характеристики двигателя ВТЗ ДТ40 при работе на чистом дизельном топливе и на дизельном топливе с добавкой оксида пропилена в различных концентрациях. Когда концентрация пропиленоксида в топливе составляла 0,04% по объему, наблюдался максимальный прирост мощности при снижении расхода топлива на 10,52%. Ходовые испытания добавки ПО также проводились на автомобилях КАМАЗ-65115 [298]. Во время испытаний автомобили поочередно заправлялись сначала чистым дизельным топливом, а затем улучшенным дизельным топливом (с добавкой ПО 0,04%). Было обнаружено, что пропиленоксид, добавляемый к дизельному топливу в количестве 0,04% по объему, снижает дымность выхлопных газов в среднем на ~ 30% и расход топлива в среднем на 8,8%.

Рассматриваются два возможных механизма воздействия ПО на процесс горения в автомобильных двигателях. Одним из них является то, что благодаря низкой температуре кипения ПО его добавка способствует диспергированию и, следовательно, лучшему смесеобразованию на ранних стадиях впрыска топлива. Другой механизм, вероятно, связан с химическим воздействием добавки ПО на процесс горения топлива.

Хорошо известно, что при горении кислородсодержащих органических соединений образуется меньше ПАУ и сажи по сравнению с углеводородами аналогичной молекулярной массы [301, 302], причём эффективность сильно зависит не только от содержания кислорода, но и от молекулярной структуры оксигената [303–306]. В связи с этим значительное внимание в литературе уделяется поиску и испытанию кислородсодержащих добавок среди спиртов, эфиров, сложных эфиров и кетонов [307]. Представители этих классов исследовались как в качестве самостоятельных топлив, так и в виде присадок к традиционным углеводородным топливам. Таким образом, поиск оптимального кислородсодержащего топлива или добавки является

актуальным направлением современных исследований, которое во многом основано на понимании химии горения таких соединений. С этой точки зрения пропиленоксид представляет интерес, поскольку в пламени он преимущественно изомеризуется в ацетон и пропиональдегид и, таким образом, может рассматриваться как «смесь» двух классов кислородсодержащих соединений — кетона и альдегида. Однако, исследования влияния добавок пропиленоксида на процессы образования ПАУ и сажи при горении углеводородных топлив в литературе отсутствуют.

1.6.3. Кетен

Кетен ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$) является важным промежуточным продуктом в процессах окисления углеводородов и кислородсодержащих органических соединений. Пути его образования и превращения составляют неотъемлемую часть базовых механизмов горения $\text{C}_0\text{--C}_4$ углеводородов [308–314]. Одной из последних вариантов кинетической схемы, описывающей химию кетена, является механизм, разработанный Кристенсеном и Конновым [309]. Однако последующие теоретические исследования показали необходимость пересмотра констант скорости ряда ключевых реакций в этом механизме [308, 315, 316].

Пиролиз кетена изучался ранее в ударнотрубных экспериментах [311–313], однако высокая реакционная способность этого соединения делает получение его в чистом виде крайне затруднительным. В связи с этим, в более поздних исследованиях чаще проводились эксперименты, где кетен образуется как промежуточный продукт [308, 309, 317, 318]. Среди возможных предшественников кетена особый интерес представляет диацетил ($(\text{CH}_3\text{CO})_2$), поэтому кинетика его превращения в кетен, а также соответствующие механизмы реакций активно исследовались в последние годы [308, 309, 317–319].

Ещё в ранней работе Хёрда и Тэллина [320] было показано, что максимальная мольная доля кетена в экспериментах по пиролизу диацетила может достигать 15%. В дальнейшем Янг и соавторы [321], изучая диссоциацию диацетила, исследовали зависимость от давления констант скорости первичных стадий его расщепления, для чего получили данные в ударнотрубных экспериментах и провели теоретические расчёты. Коннов и коллеги [308, 309] изучали химию горения диацетила, исследуя скорость распространения ламинарных пламен. В рамках этих исследований были уточнены механизм деструкции кетена и кинетика реакций с участием диацетила, что позволило улучшить точность предсказания скорости распространения пламени.

Что касается исследований структуры пламени диацетила, то здесь следует отметить работу Сун и соавторов [317], которые методом МПМС измерили концентрации различных

компонентов в пламенах при пониженном давлении. На основе полученных данных они доработали модель Коннова [309] с привлечением дополнительных теоретических расчётов [316, 321–324]. Модель хорошо показала себя при описании экспериментальных профилей концентраций кетена при пониженном давлении.

Экспериментальные данные, с одной стороны, необходимы для построения и проверки кинетических моделей, а с другой — служат основой для дальнейшего их анализа и оптимизации, включая планирование экспериментов [325–327], анализ чувствительности [328, 329] и оптимизацию моделей [46, 330–332]. При доработке кинетической схемы окисления диацетила также проводился анализ кинетики реакций с участием кетена, в частности в работе Сун и соавторов [317]. Анализ чувствительности и анализ неопределённостей показали, что первичные стадии окисления топлива оказывают решающее влияние на концентрацию кетена, а для дальнейшей оптимизации кинетики этих стадий было рекомендовано выбирать богатые и стехиометрические пламена. Между тем, в бедных пламенах концентрацию кетена определяет кинетика реакций, в которых участвует непосредственно сам кетен.

1.6.4. Сложные метиловые эфиры

Глобальный прогресс во всем мире требует различных источников энергии. Жидкое биотопливо на основе эфиров представляется весьма эффективным в контексте топливной диверсификации. Как и любой другой альтернативный источник энергии, биотопливо обладает особыми преимуществами и недостатками, которые всесторонне обсуждаются в различных обзорах с акцентом на промышленные [333], физико-химические [232] и экономические [334] аспекты. Переэтерификация с метанолом, дающая метиловые эфиры жирных кислот (МЭЖК), была признана доминирующим процессом для обработки сырья на основе растительных масел, которые, как правило, представляют собой комбинацию глицеридов пальмовой, стеариновой, олеиновой, линолевой и линоленовой кислот в различных пропорциях.

Рост потребления энергии, истощение невозобновляемых углеводородных ресурсов и негативное влияние выбросов от сжигания традиционных топлив на окружающую среду усиливают интерес к биодизельному топливу как возобновляемому, экономически целесообразному и экологически более чистому источнику энергии. Такие топлива представляют собой алкиловые эфиры с молекулярной структурой и свойствами, близкими к углеводородным дизельным фракциям, но с рядом особенностей, определяемых наличием эфирной группы [269, 335, 336]. В частности, метиловые эфиры обладают цетановыми числами, сравнимыми с традиционным дизельным топливом, и могут использоваться в существующих двигателях без

значительной их модификации. При этом процессы горения биодизеля демонстрируют отличия от горения углеводородного топлива: отмечаются пониженное образование сажи [337], повышенные выбросы NO_x [338] и специфические особенности образования CO_2 на ранних стадиях горения. Эти эффекты объясняются влиянием метиловой эфирной группы на кинетику окисления.

Несмотря на многочисленные исследования, кинетика процессов, сопровождающих горение метиловых эфиров, изучена недостаточно глубоко. Основная трудность заключается в том, что реальные молекулы биодизельного топлива — метилстеарат ($\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{O}_2$), метилпальмитат ($\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_2$), метилолеат ($\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{O}_2$), метиллинолеат ($\text{C}_{19}\text{H}_{34}\text{O}_2$), метиллиноленат ($\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{O}_2$) — являются крупными, содержат насыщенные и ненасыщенные алкильные цепи, что делает соответствующие кинетические механизмы чрезвычайно сложными, а расчеты — затратными. Так, модель биодизельного топлива, полученного из сои и рапса, которая была разработана Уэстбруком и соавторами [339, 340], включала более 5000 компонентов и около 20 000 элементарных реакций. Исследования с использованием реакторов струйного (идеального) перемешивания [339–348] позволили проанализировать кинетику воспламенения и окисления. Конечно, основная сложность таких кинетических механизмов связана с низкотемпературной кинетикой изомеризации алкилпероксильных радикалов, и блоки низкотемпературных реакций обычно не требуются для моделирования ламинарного пламени, но даже механизмы, включающие только высокотемпературные процессы ($>1100\text{ K}$), для реальных биодизельных топлив оказываются слишком громоздкими. В этой связи особое внимание уделяется изучению горения модельных топлив — малых метиловых эфиров (метилформиат, метилацетат, метилпропаноат, метилбутаноат, метилкротонат и др.) [137, 349–351]. Эти исследования позволяют выявить общее влияние сложноэфирной группы на пиролиз и горение, а также уточнить роль ключевых промежуточных радикалов HOCO и CH_3OCO [19–23]. Таким образом, исследование ламинарных пламен метиловых эфиров, имеющих алкильную цепь средней длины ($\text{C}_5\text{--C}_{10}$) является важным шагом для понимания химии горения реальных биодизельных топлив.

1.6.4.1. Метилпентаноат

Эфиры пентановой кислоты (валераты) в последнее время вызывают особый интерес и рассматриваются как перспективный класс биотоплив второго поколения [352]. В отличие от традиционных метиловых эфиров жирных кислот, пентаноаты синтезируются из так называемых платформенных соединений, образующихся при переработке лигноцеллюлозной биомассы — в первую очередь из левулиновой кислоты и γ -валеролактона [353]. Такой подход позволяет

объединить способы переработки биомассы с уже существующими нефтехимическими технологиями. Таким образом, валераты можно рассматривать как одну из наиболее перспективных групп новых биотоплив, которые могут дополнить или частично заменить традиционные метиловые эфиры жирных кислот.

Существенный вклад в разработку детального химико-кинетического механизма горения метилпентаноата, а также метилгексаноата был сделан авторами из ИХКГ СО РАН совместно с проф. Ч. Вестбруком (Ливерморская национальная лаборатория им. Лоуренса, Ливермор, США) Н. Хансеном (Сандийские национальные лаборатории, Ливермор, США) и Б. Янгом (Университет Циньхуа, Пекин, Китай) [354], [355]. Важно также отметить, что детальный механизм горения метилпентаноата, предложенный в работе [354], был позднее использован в качестве основы для разработки редуцированной версии [356], также весьма успешно показавшей себя при описании экспериментальных данных по скорости распространения пламени метилпентаноата при давлениях до 4 атм в широком диапазоне коэффициентов избытка горючего [357].

Для усовершенствования механизма, авторы работы [354] использовали кинетические механизмы, разработанные ранее для моделирования ламинарных предварительно перемешанных пламен малых алкиловых эфиров при пониженном давлении. В качестве базового блока реакций для $C_0 - C_4$ углеводородов использовалась самая поздняя версия механизма горения малых углеводородов AramcoMech 1.3, разработанного совместно группами из Ирландского национального университета в Голуэе (NUI Galway) и Центра исследований и разработок Сауди Арамко под руководством проф. Г. Куррана [358]. Блок реакций превращения малых метиловых эфиров (от метилформиата до метилбутаноата) был заимствован из механизма для горения метилбутаноата, предложенного несколько ранее [349].

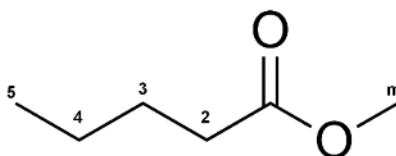


Рисунок 3. Структура молекулы метилпентаноата и нумерация атомов углерода.

Наличие кислородсодержащей функциональной группы в сложных метиловых эфирах привносит свои особенности в кинетику их окисления в пламени по сравнению с алканами. Она влияет, в частности, на величину константы скорости отрыва атома водорода от атомов углерода в различных положениях при атаке радикалами пламени. Так, например, реакции отрыва H из положений '3' и '4' (см. Рисунок 3) в молекуле метилпентаноата имеют те же скорости, что и

реакции отрыва Н от вторичных атомов углерода в алканах, а отрыв Н от метокси-группы (положение 'm') и от атома углерода в положении '5' (или '6' в случае метилгексаноата) происходит с такой же скоростью, что и отрыв Н от первичных атомов С в алканах. Связь С-Н в положении '2' у сложных эфиров слабее, чем у вторичных атомов углерода в алканах, из-за делокализации электронов за счет присутствия оксигенированной группы [359]. Было сделано предположение, что константа скорости отрыва Н из этого положения примерно равна константе скорости отрыва атома водорода от третичных атомов углерода в алканах, то есть отщепление атома Н из положения '2' идет с наибольшей скоростью. Образующиеся первичные радикалы (топливные радикалы) фрагментируются за счет с разрыва по β -связи со скоростью, сравнимой с таковой в алканах, с образованием более легкого радикала и олефина.

В механизм также были включены реакции радикальной изомеризации за счет внутримолекулярной миграции атома водорода с теми же константами скорости (зависящими от типа С-Н связи (у первичного, вторичного, третичного атома С) и размера кольца переходного состояния), что и для алкильных радикалов [47, 360]. Влиянием эфирной группы на скорость изомеризации авторы пренебрегли, основываясь на недавних исследованиях [361], было лишь учтено количество атомов, образующих цикл переходного состояния. Реакции элиминирования с разрывом С-С и С-О связей [61] также были включены, однако они не вносят значительного вклада в расходование топлива в условиях ламинарного пламени, оно происходит в основном за счет реакций отщепления Н при атаке радикалами.

Хорошая работоспособность разработанного детального механизма горения метилпентаноата была подтверждена на экспериментальных данных по структуре предварительно перемешанных пламен метилпентаноата (МП) при пониженном давлении (20 Торр) и при атмосферном давлении. Данные при пониженном давлении были получены методом ВУФ-МПМС на базе источника синхротронного излучения Advanced Light Source (ALS) Национальной лаборатории им. Лоуренса в Беркли (США), а при атмосферном - в лаборатории кинетики процессов горения ИХКГ СО РАН методом ЭИ-МПМС.

Анализ механизма показал, что одни и те же реакционные пути играют ключевую роль в пламенах различного состава. Отщепление атома Н является единственным процессом, в котором потребляется значительная доля топлива, причем наибольший вклад (~40%) дает отрыв Н в положении '2', и примерно равные вклады (~20% каждый) – от вторичных атомов углерода в положениях '3' и '4'. Образовавшиеся топливные радикалы расходуются в основном за счет мономолекулярной фрагментации по С-С связи в β -положении. Изомеризация между радикалами МП вносит незначительный вклад в скорость их расходования, но реакции изомеризации радикалов 'm'-метилпентаноата, '4'-метилпентаноата и '5'-метилпентаноата могут привести к

образованию более стабильного резонансно стабилизированного радикала '2'-метилпентаноата и сделать канал расходования МП через его образование его еще более значимым. При фрагментации этого радикала по С-С связи в β -положении образуются метил-2-пентеноат (MP2D) и этил, который затем превращается в этилен.

Следуя такой логике, авторы пришли к выводу, что эти же интермедиаты будут интенсивно образовываться при горении всех метиловых эфиров с насыщенной алкильной цепью, и причина тому всё та же - преимущественное образование резонансно стабилизированного радикала с неспаренным электроном у атома углерода в положении '2' за счет радикальной атаки или изомеризации с миграцией атома водорода. Для любого линейного насыщенного метилового эфира, с более длинной алкильной цепью, чем у метилпентаноата, фрагментация этого радикала приводит к образованию метил-2-пропеноата и алкильного радикала, который распадается с образованием, по меньшей мере, двух молекул этилена через последовательность реакций С-С разрыва в β -положении. Таким образом, с увеличением длины алкильной цепи на каждые два атома углерода скорость образования этилена, предполагается, будет увеличиваться ступенчато.

Было установлено, что фрагментация первичных радикалов эфира также приводит к образованию значительного количества CO_2 на относительно ранних стадиях. Этого обычно не наблюдается при окислении алканов, где большая часть CO_2 не образуется до тех пор, пока не будет израсходовано практически всё топливо или его промежуточные продукты деструкции и концентрация радикалов не станет достаточной для конверсии CO в CO_2 . В случае метиловых эфиров «ранний» CO_2 образуется в основном в результате реакций, приводящих к деструкции радикала CH_3OCO [362]. Эта особенность имеет большое значение, поскольку «быстрое» образование CO_2 при окислении метиловых эфиров ограничивает их способность снижать образование сажи при горении дизельного топлива по сравнению с другими оксигенатами [303].

1.6.4.2. Метилдеcanoат

Весьма большое внимание уделялось исследованию кинетики горения метилдеcanoата, как наиболее оптимальной модели для описания горения биотоплив на основе сложных метиловых эфиров. Процессы окисления метилдеcanoата МД исследовались с использованием различных экспериментальных реакторов: с идеальным перемешиванием [363], проточных [364], ударных труб [365, 366], а также диффузионных пламен [367–370]. На основе совокупности многих данных различными группами было предложено несколько детальных и сокращенных механизмов горения метилдеcanoата [351, 363, 367, 368, 371–373]. Из всех этих моделей наиболее

оптимальный по соотношению степени детализации и предсказательной способности высокотемпературных процессов - механизм Сарати и соавторов [368], включающий 648 компонент и 2998 реакций.

Таблица 2. Интермедиаты, идентифицированные методом ГХ-МС в реакционной зоне пламени метилдеcanoата [374].

Название и m/z		Структура	Название и m/z		Структура
изобутен			метилпропаноат		
C ₄ H ₈	m/z56		C ₄ H ₈ O ₂	m/z88	
1-бутен			1-гептен		
C ₄ H ₈	m/z56		C ₇ H ₁₄	m/z98	
изопентен			метил-3-бутеноат		
C ₅ H ₁₀	m/z70		C ₅ H ₈ O ₂	m/z100	
пентадиен			1-октен		
C ₅ H ₈	m/z68		C ₈ H ₁₆	m/z112	
1-пентен			метил-4-пентеноат		
C ₅ H ₁₀	m/z70		C ₆ H ₁₀ O ₂	m/z114	
изопентен			метилпентаноат		
C ₅ H ₁₀	m/z70		C ₆ H ₁₂ O ₂	m/z116	
2-пентен			1-нонен		
C ₅ H ₁₀	m/z70		C ₉ H ₁₈	m/z126	
1-гексен			метил-5-гексеноат		
C ₆ H ₁₂	m/z84		C ₇ H ₁₂ O ₂	m/z128	
метил-2-пропеноат (метилакрилат)			метил-6-гептеноат		
C ₄ H ₆ O ₂	m/z86		C ₈ H ₁₄ O ₂	m/z142	

В дополнение экспериментальной базы данных по химии горения метилдеcanoата авторами из ИХКГ был сделан существенный вклад [355, 374]. Они детально исследовали состав “тяжелых” промежуточных продуктов горения метилдеcanoата, используя метод ГХ-МС,

отбирая пробу из предварительно перемешанного пламени, стабилизированного на плоской горелке при 1 атм. В Таблице 2 перечислены преобладающие среди них соединения. Неудивительно, что таковыми являются в основном олефины и более легкие метиловые эфиры с насыщенной и ненасыщенной алкильной цепью.

Кроме того, методом ЭИ-МПС ими была исследована структура этого пламени и полученные данные использованы для валидации и анализа механизма Сарати и др. [368], который показал хорошую способность описывать как эти данные, так и данные по скорости ламинарного горения смеси МД/воздух [375] при 1 атм. Анализ модели показал, что преобладающий канал расщепления МД – отрыв Н в положении '2' алкильной цепи и дальнейшая фрагментация с образованием метил-2-пропеноата. В механизме Сарати и др. [368] предполагается примерно в 2 раза более высокая скорость реакции отщепления Н во втором положении (схема обозначений атомов углерода аналогична показанной на Рисунке 3) по сравнению с положениями у других вторичных атомов углерода и в 4 раза более высокая скорость, чем у первичных (положения '10' и 'm'). Каждый из топливных радикалов имеет по два основных пути фрагментации (за исключением 'm'-радикала): (1) с образованием олефина и радикала более легкого эфира с неспаренным электроном на крайнем атоме углерода алкильной цепи и (2) с образованием алкильного радикала и эфира с ненасыщенной связью в алкильной цепи. Так, в частности, образуются метил-2-пропеноат, метил-3-бутеноат, метил-7-октеноат, метил-5-гексеноат, метил-8-ноненоат, метил-4-пентеноат, 1-нонен, 1-пентен, 1-гексен, этилен, пропилен, 1-гептен, 1-бутен, 1-октен. Сравнивая этот список с перечнем компонентов, перечисленных в Таблице 2, можно видеть, что почти все из них обнаружены в пробе газов из пламени методом ГХ-МС.

1.6.4.3. Метилметакрилат

Наряду с биотопливными эфирами, в последние годы внимание уделяется и метилметакрилату (ММА, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_3$) как простейшему ненасыщенному метиловому эфиру, который имеет важное прикладное значение как мономер для получения полиметилметакрилата (ПММА). Последний широко используется в строительстве, транспорте и производстве потребительских товаров благодаря устойчивости к атмосферным воздействиям, прозрачности и низкой стоимости. С точки зрения горения ПММА и его мономер интересны тем, что при термическом разложении полимер преимущественно разлагается до мономера [376], что позволяет изучать кинетику горения ПММА, рассматривая ММА как модельный объект. Таким образом, разработка механизма горения ММА имеет значение не только в контексте исследований биотоплив, но и для задач пожарной безопасности, поскольку позволяет предсказывать характеристики горения синтетических полимерных материалов [377–379].

Структура пламени ММА при пониженном давлении ранее изучалась в ряде работ методом МПМС [350, 380, 381]. Так, Янг и соавторы [350], исследуя пламена трёх эфиров $C_5H_8O_2$ с ненасыщенной алкильной цепью (включая ММА), показали, что в отличие от насыщенных C_5 -эфиров, они образуют более широкий спектр оксигенатов как за счёт реакций отрыва атома водорода, так и присоединения радикалов H , O , OH , CH_3 к двойным связям. Данные по ламинарной скорости распространения пламени ММА/воздух были впервые получены Нильсон и Конновым [382]. Исследования, направленные на построение кинетических моделей окисления ММА также немногочисленны. Детальный кинетический механизм горения ММА, предложенный Янгом и др. [350] позволил вполне адекватно описать полученные в той же работе экспериментальные данные по структуре пламен ММА при пониженном давлении, а значит может быть использован как база для дальнейшего развития моделей горения ПММА. Однако, мало того, что этот механизм не был проверен на других экспериментальных данных, он еще слишком громоздок, чтобы использовать его в газодинамических расчетах горения ПММА.

1.6.5. Сложные этиловые эфиры

Использование биоэтанола вместо метанола при переэтерификации с получением этиловых эфиров жирных кислот (ЭЭЖК) [383, 384] позволяет повысить степень возобновляемости и, следовательно, сделать их более предпочтительными в роли биодизельного топлива, чем метиловые эфиры. Биодизельное топливо на основе этиловых эфиров (биотопливо второго поколения) считается более привлекательным и «зелёным», чем топливо на основе метиловых эфиров, поскольку этанол получают из возобновляемого сырья, тогда как метанол преимущественно из синтез-газа [383, 384]. Кроме того, экспериментальный анализ выхлопных газов показал, что сгорание этилового эфира, полученного из рапсового масла, сопровождается меньшими выбросами NO_x , CO и сажи по сравнению с метиловым эфиром [385].

Химия горения этиловых эфиров с алкильными цепями различной длины изучалась достаточно широко, чтобы понять, как присутствие сложноэфирной функциональной группы влияет на состав продуктов горения и кинетику по сравнению с обычными углеводородными топливами. Несмотря на кажущееся сходство с МЭЖК, ЭЭЖК имеют дополнительный путь расщепления - шестицентровой мономолекулярный распад с образованием алкена и соответствующей карбоновой кислоты. Эта реакция активно обсуждалась на примере окисления этилпропаноата [386] и этилбутаноата [387]. Она протекает при более низких температурах, чем отщепление H при атаке радикалами пламени. Таким образом, ЭЭЖК подвергаются более быстрому разложению, чем метиловые эфиры - изомеры, что было доказано в ряде экспериментов в ударных трубах [386, 388, 389] и реакторах со струйным перемешиванием [61,

387]. Однако шестицентровой распад - не единственное различие в химии горения этиловых и метиловых эфиров. Хотя детальные химико-кинетические механизмы окисления ЭЭЖК представляют большой интерес, до сих пор не хватает экспериментальных данных для их проверки и дальнейшего совершенствования.

Для построения детальных механизмов горения этиловых эфиров применяется всё тот же иерархический подход, и потому исследования проводились, начиная с легких эфиров и переходя к тяжелым. Среди малых этиловых эфиров наибольшее внимание привлекли этилформиат, этилацетат и этилпропаноат. Кинетика окисления этилформиата представляет интерес как с точки зрения возобновляемой энергетики, так и астрохимии [390]. Она изучалась экспериментально с использованием ударных труб [389], противоточных [391] горелок, путем исследования структуры пламени плоской горелке [322, 392], а также теоретически [393, 394]. Однако отсутствие алкильной цепи делает его не вполне хорошей моделью биодизеля, поэтому основное внимание было перенесено на этилацетат и этилпропаноат. Эти соединения также исследовались в ударных трубах (задержки воспламенения и пиролиз) [388, 389], измерялась скорость их ламинарного горения при разных давлениях [352, 391, 395, 396], а также структура пламени [349, 397, 398]. Хотя эти эфиры тоже представляют собой относительно слабые модели биодизеля, на основе полученных экспериментальных данных и теоретических расчетов [7,17,18,25] были разработаны детальные механизмы их окисления (например, [399]), которые послужили основой для создания моделей горения более тяжёлых этиловых эфиров. Последние, к слову сказать, изучены значительно слабее. Для этилбутаноата разработаны детальные кинетические механизмы на основе ударнотрубных данных [387] и данных по составу продуктов окисления в проточном реакторе [400]; были проведены измерения скоростей его ламинарного горения [396].

Как и метилпентаноат, этилпентаноат (этилвалерат) вызывает наибольший практический интерес, поскольку может быть получен из лигноцеллюлозной биомассы (см. предыдущий раздел). Дейма и др. [28] исследовали его окисление в реакторе со струйным перемешиванием, измеряли скорость ламинарного горения смесей этилпентаноат/воздух при различных давлениях и предложили детальный кинетический механизм [401]. Позднее была исследована структура ламинарных предварительно перемешанных пламен этилпентаноата с применением микрозондового отбора пробы с последующим газохроматографическим анализом [402, 403]. Авторами этих работ было показано, что модель Деймы и др. [401] не вполне адекватно описывала образование ряда интермедиатов в пламени. Более тяжелые эфиры не изучались систематически, и лишь в нескольких работах исследовалась кинетика окисления этилгексаноата, этилгептаноата, этилнонаноата и этиллевулината [400, 404, 405]. Таким образом

несмотря на то, что предложенные модели для различных этиловых эфиров были подтверждены рядом экспериментальных данных, в литературе (за редким исключением) практически нет упоминаний о том, что они могут адекватно предсказать концентрации промежуточных продуктов в пламени при давлениях близких к атмосферному или выше, что является наиболее актуальным для практического использования.

1.7. Влияние добавок кислородсодержащих соединений на горение углеводов

Горение углеводородного топлива и широкая зависимость многих стран от этой стратегии преобразования энергии создают ряд политических и экологических проблем. Это стимулировало правительства различных стран искать более чистые и эффективные методы сжигания, а также альтернативные виды топлива. В связи с истощением запасов ископаемого топлива, ростом глобального спроса на энергию, проблемами энергетической безопасности, выбросами парниковых газов и негативным воздействием на окружающую среду и здоровье человека, рассматривается возможность использования топлив, получаемых из биосырья, вместо традиционных ископаемых видов топлив [406, 407].

В настоящее время наиболее распространены биоэтанол и биодизель, производимые соответственно из сахаросодержащих и масличных культур. Эти виды топлива относятся к вторичным биотопливам первого поколения. Первичные биотоплива, например древесина, применялись преимущественно для отопления и приготовления пищи. Биотоплива второго поколения получают посредством процессов, позволяющих преобразовывать целлюлозу, гемицеллюлозу и лигнин, что при коммерциализации технологий позволяет значительно расширить производство биотоплива из различных видов биомассы. Биотоплива третьего поколения получают из водорослей, дрожжей или грибов посредством прямой ферментации целлюлозы [408, 409].

Использование биотоплив, однако, связано с рядом проблем. Биотоплива первого поколения конкурируют с продовольственными ресурсами, а производство биотоплива второго и третьего поколения пока экономически неустойчиво. Кроме того, текущие масштабы производства биотоплива не способны удовлетворить мировой спрос на энергию [410]. Поэтому биотоплива на рынок чаще всего выходят не как самостоятельное топливо, а как добавка к нефтяным топливам.

Для понимания химического воздействия добавок биотоплива на горение углеводов необходимо рассматривать процессы горения при разных температурах. В частности, важными

асpekтами являются поведение при воспламенении как при низких, так и при высоких температурах, а также образование ПАУ и сажи. Таким образом, влияние оксигенатов на горение углеводородов определяется как их структурными особенностями, так и температурным режимом процессов горения, что требует комплексного подхода к изучению этих систем.

Одним из важнейших параметров, определяющих влияние оксигенатов на процессы горения углеводородов, является время задержки воспламенения. Низкотемпературная область окисления соответствует диапазону температур $\sim 500\text{--}700\text{ K}$, где ключевую роль играют реакции с участием гидропероксидов, которые образуются в результате последовательности реакций взаимодействия топливных радикалов (R) с молекулами кислорода, их изомеризации и последующего разветвления цепей [411]. Совокупность всех этих реакций в этом режиме очень чувствительна к структуре молекулы исходного топлива. В частности, известно, что линейные алканы проявляют более высокую реакционную способность, тогда как разветвлённые более инертны при низких температурах [412]. Это объясняется различием в количестве слабых $C\text{--}H$ связей, доступных для отрыва атома водорода (их больше в случае линейных углеводородов), и, соответственно, возможностью образования алкильных радикалов R и протекания изомеризации $ROO \leftrightarrow QOOH$. Аналогичные различия наблюдаются и для кислородсодержащих органических соединений. Например, диметилловый эфир демонстрирует высокую реакционную способность в низкотемпературном режиме, тогда как его изомер этанол проявляет низкую активность [413, 414]. Причина снова кроется в молекулярной структуре и больших возможностях в случае ДМЭ образования радикалов R и $QOOH$.

С ростом температуры характер реакций разветвления и распространения цепей существенно изменяется [4, 63]. В так называемом режиме отрицательного температурного коэффициента (NTC, *negative temperature coefficient*, $\sim 700\text{--}1100\text{ K}$) реакционная способность снижается, что связано с конкуренцией реакционных каналов, в частности образованием циклических эфиров из $QOOH$. В этом диапазоне ключевую роль играет радикал HO_2 и его взаимодействие с молекулами топлива и топливными радикалами. При температурах выше $\sim 1100\text{ K}$ реакционная способность вновь возрастает, и воспламенение определяется классическим разветвлением цепей по реакции $H + O_2 \leftrightarrow OH + O$. В этом режиме кинетика относительно проще, чем в низко- и среднетемпературных режимах. Основные классы реакций, как уже говорилось, включают мономолекулярный распад топлива, отрыв атомов водорода, распад топливных радикалов и изомеризацию [4].

Для оксигенатов характерны дополнительные пути реакции. Например, при окислении спиртов важным каналом является внутримолекулярная дегидратация через четырёхцентровый переходный комплекс, ведущая к образованию алкена и воды [414]. В случае этиловых эфиров

существенное влияние оказывает образование этилена и кислоты через шестицентровой переходный комплекс [322]. Для альдегидов и кетонов значимыми оказываются реакции с радикалами пламени (H, O, OH), конкурирующие с процессами рекомбинации [415]. Различия в энергиях диссоциации связей в кислородсодержащих молекулах по сравнению с углеводородами также существенно сказываются на кинетике процессов.

Наличие кислорода в молекуле топлива изменяет состав промежуточных продуктов и существенно влияет на образование ПАУ и сажи. В целом, использование кислородсодержащих добавок приводит к снижению склонности к образованию ПАУ и сажи и сопровождается ростом выбросов кислородсодержащих продуктов, таких как альдегиды и кетоны [416]. Однако не всё так однозначно – эффективность подавления сажевых предшественников во многом зависит от условий [417, 418]. Так, в группе Еремина [417] оптическими методами исследовалось образование ПАУ при пиролизе смесей бензола и ДМЭ за отражёнными ударными волнами. Было показано, что при добавлении ДМЭ увеличивается концентрация малых ароматических соединений (с одним-двумя кольцами) и одновременно снижается доля более тяжёлых ПАУ, что сопровождается уменьшением оптической плотности смеси и, следовательно, снижением выхода сажи. В другой серии экспериментов [418] те же методы (ЛИФ и лазерная экстинкция) были применены для исследования пиролиза этилена с добавками диметилового эфира, диэтилового эфира и диметоксиметана (ДММ). Показано, что эти добавки по-разному влияют на образование ПАУ и сажи: в присутствии всех трёх соединений наблюдалось ускорение образования крупных ароматических структур и сажевых частиц при повышении температуры. Моделирование позволило авторам установить, что ДМЭ и ДММ способствуют образованию сажи за счёт образования метильных радикалов, тогда как ДЭЭ, помимо метильных, генерирует также этильные радикалы, что приводит к дополнительному образованию этилена и, как следствие, увеличению выхода сажи.

За последние десятилетия был достигнут значительный прогресс в понимании химии и физики образования ПАУ и сажи [233, 419–421]. Механизм образования сажи, в целом, включает несколько стадий: образование малых ароматических соединений (бензол, толуол, нафталин), их дальнейший рост с увеличением молекулярной массы, нуклеацию и рост частиц. Ключевыми радикалами в этих процессах являются C_3H_3 (пропаргильный), C_3H_5 (аллильный), C_4H_5 и C_5H_5 (циклопентадиенильный), а важнейшим молекулярным реагентом остаётся ацетилен (C_2H_2), участвующий в последовательности реакций, называемой НАСА-механизмом (*hydrogen-abstraction-acetylene-addition*) [422]. Кроме ацетилена, вклад в образование ароматических структур вносят аллен, пропин, диацетилен и винилацетилен [420]. В литературе представлена также кинетическая модель, включающая реакции образования ПАУ и сажевых частиц из

полиинов [423], [424]. Данная модель успешно прошла валидацию на экспериментальных данных по пиролизу и окислению углеводородов в ударных трубах (см., например, работу Власова и соавторов [425] и ссылки в ней). Однако на текущем этапе она требует дальнейшего развития для описания процессов образования ПАУ и сажи в пламенах, в частности, требует дополнения блока транспортных свойств для ряда компонентов.

Изучение добавок оксигенатов на образование ПАУ и сажи проводилось, главным образом, путем исследования структуры ламинарных пламен предварительно перемешанных богатых смесей. Эти работы можно условно разделить на три группы:

- Исследования влияния конкретного оксигената на структуру пламени углеводородов;
- Сравнение влияния оксигенатов с различной молекулярной структурой и/или различными функциональными группами на процессы образования ПАУ, сажи и их предшественников;
- Изучение закономерностей при добавлении разных количеств оксигената к углеводородному топливу.

К первой группе следует отнести одно из самых ранних исследований, которое было посвящено влиянию добавки диметоксиметана на структуру пламени этилена [426]. Замещение части C_2H_4 приводило к значительному снижению концентраций углеводородных интермедиатов (особенно C_5 - C_{10}) и сажевых предшественников вплоть до нафталина. Было показано, что корректнее сопоставлять результаты при одинаковом C/O отношении.

Этанол неоднократно рассматривался в качестве добавки к различным пламёнам: этилена [427–431], пропилена [237, 244], гептана [432, 433], бензина [434]. При этом особый интерес представляют этилен или пропилен, так как они являются важными промежуточными продуктами, образующимися в значительных количествах при окислении тяжёлых углеводородов. По этой причине пламена этих топлив нередко используются как модельные системы для изучения процессов горения традиционных углеводородных топлив. В упомянутых работах было показано, что при добавлении этанола в богатых пламенах снижались концентрации ПАУ. Исследовались также слабосажистые пламена ацетилена, в которые добавлялся этанол, и было установлено, что его присутствие в исходной горючей смеси приводит к снижению содержания полиенов ($C_{2n+2}H_2$) и полиинов ($C_{2n}H_4$) [435].

Образование первого ароматического кольца признано лимитирующей стадией процесса формирования сажи при горении алифатических топлив. В связи с этим представляло интерес изучение влияния добавок оксигенатов в пламя, где ароматические кольца уже присутствуют в исходном топливе. Так, в работе Диас и соавторов [436] этанол вводился в богатое пламя бензола, и было показано, что это приводит к уменьшению концентраций C_2H_2 , C_4H_2 , C_4H_4 и C_5H_6 , но при

этом отмечалось незначительное увеличение концентрации фенола и толуола. Анализ путей расходования топлива показал, что химические превращения этанола практически не изменяют кинетику образования первого ароматического кольца; уменьшение же концентраций более тяжёлых углеводородов в пламени объясняется главным образом снижением исходного содержания бензола.

В работах, которые отнесены ко второй группе, внимание уделялось прежде всего тому, как связана молекулярная структура оксигената с эффективностью в подавлении образования ПАУ и сажи [303]. Этанол и диметиловый эфир образуют типичную пару изомеров, которая рассматривалась исследователями. Так, при добавлении их в пламя этана [437] было показано, что оба снижают концентрации ароматических соединений, однако ДМЭ более эффективен в этом смысле за счёт своей более высокой энтальпии образования и, как следствие, повышения температуры горения. Кроме того, исследования пламен пропилена показали, что добавка этанола увеличивает выход ацетальдегида, а ДМЭ — формальдегида [237, 438]. Сравнение метанола и этанола как добавок в пламя смеси н-гептан/толуол показало [439], что эти спирты ведут себя сходным образом: оба значительно снижают образование ПАУ за счёт повышения концентраций HO_2 и OH радикалов в зоне умеренных температур, что ускоряет расходование толуола.

Другая пара - диэтиловый эфир (ДЭЭ) и н-бутанол. Будучи добавленными в богатые пламена н-бутана, они демонстрировали совершенно разные эффекты [440]. ДЭЭ приводил к заметному снижению концентраций углеводородных интермедиатов, тогда как н-бутанол не только не уменьшал, но в ряде случаев даже усиливал образование предшественников сажи. Ключевой причиной оказалось образование 1-бутена из н-бутанола, который участвовал в дальнейших реакциях, характерных для углеводородов.

Диметоксиметан и диэтоксиметан в богатом пламени этилена снижали концентрации предшественников сажи, причём этот эффект проявлялся сильнее на $\text{C}_5\text{--C}_{10}$ интермедиатах, чем на $\text{C}_2\text{--C}_4$. [222]. ДММ при этом действовал эффективнее, по всей видимости, за счёт отсутствия C--C связей в молекуле, и потому сильнее способствовал образованию C_2 интермедиатов.

Важным выводом работы, авторы которой изучали влияние различных оксигенатов на КПД и выхлоп дизельного двигателя [441], стало то, что при увеличении массовой доли кислорода в смесях дизельного топлива с оксигенатами до 25–30% выбросы сажи практически исчезают. Таким образом, содержание кислорода в топливной смеси рассматривается как один из ключевых факторов, определяющих эффективность оксигенатных добавок в снижении выбросов сажи и предшественников. Однако результаты исследований в пламенах показывают,

что степень уменьшения сажевых предшественников не является линейной функцией от количества атомов кислорода в оксигенате. Некоторые соединения, содержащие всего один атом кислорода (например, метанол и ДМЭ), наиболее эффективно подавляют образование сажи [269]. Это обстоятельство привело к введению понятия эффективности использования кислородного атома для подавления образования сажевых прекурсоров. В частности, в пламени сложных эфиров в значительных количествах присутствует радикал $\text{RO}\dot{\text{C}}(=\text{O})$, который подвержен мономолекулярному распаду по двум конкурирующим каналам — с образованием CO или CO_2 . Второй канал, как было показано теоретически [442], более выгоден, поэтому оба атома кислорода фактически не участвуют в удалении углерода из реакционной среды и, следовательно, в меньшей степени способствуют снижению образования предшественников сажи. Это объясняет более низкую эффективность оксигенатов со сложноэфирной группой в ингибировании процессов сажеобразования.

Влияние степени ненасыщенности C-C связей в алкильной цепи сложных метиловых эфиров также изучалось. В частности, в работе [443] на примере пламен смесей метилкротоната и метилбутаноата с $\text{C}_2\text{-C}_4$ углеводородами было показано, что наличие ненасыщенной связи влияет только на концентрации углеводородных интермедиатов, тогда как образование кислородсодержащих соединений (формальдегида, метанола) в случае обоих эфиров протекает одинаково.

Наконец, целый ряд работ, которые отнесены к третьей группе, был выполнен по исследованию влияния количества оксигената в смеси с углеводородом на состав продуктов горения. В частности, при замене части пропилена этанолом (7,5% и 15%) было показано, что увеличение доли добавки приводит к росту концентраций кислородсодержащих промежуточных соединений, тогда как содержание бензола и его C_3 -предшественников снижаются [138]. Аналогичные тенденции были выявлены при исследовании смесей диметилового эфира с н-гептаном [139] и изооктаном [140]. Добавление ДМЭ приводило к росту концентраций C_1 -комеонентов и одновременному уменьшению содержания более тяжёлых углеводородных интермедиатов. Диэтиловый эфир по влиянию на интермедиаты пламени изооктана аналогичен диметиловому эфиру, с той лишь разницей, что способствует образованию ряда C_2 и C_3 соединений, включая этилен и ацетальдегид, которые напрямую получают из ДЭЭ [140].

Влияние сложных эфиров также изучалось на примере метилбутаноата, добавки которого вводились в пламя метана [141]. В стехиометрических пламенах при замещении до 50% метана метилбутаноатом наблюдалось снижение образования NO на ~20%, что объясняется «быстрым» образованием CH_3 и CH_2O и последующим быстрым расходом NO по каналу $\text{NO} + \text{HCO} \leftrightarrow \text{HNO} + \text{CO}$.

При последовательном увеличении доли оксигенатов в смесях прослеживаются тенденции в поведении определенных интермедиатов. Так, для серии пламён пропилен/ДМЭ и пропилен/этанол (с замещением от 0 до 100%) было показано [36], что концентрации C_2H_x и C_4H_x снижаются с ростом доли добавки, причём более сильно в случае ДМЭ. Концентрации C_3H_x и бензола уменьшаются почти линейно. При замене бензола на ДМЭ или этанол также наблюдалось снижение концентраций ПАУ, что, очевидно, объясняется уменьшением содержания соединений с одним ароматическим кольцом, а также C_3 и C_5 углеводородов [142]. Однако при введении н-бутанола в пламя толуола снижение содержания ПАУ сопровождалось увеличением концентраций C_2 – C_4 углеводородов, которые образовывались из самого бутанола [143].

Особое внимание уделялось добавкам оксигенатов, не содержащих С–С связей - диметоксиметану и диметилкарбонату [144]. При их введении в пламя этана (0–75%) наблюдалось существенное снижение концентраций ненасыщенных углеводородов и ацетальдегида, при этом мольная доля формальдегида возрастала практически линейно. Важным выводом такого рода исследований является то, что во многих случаях наблюдаемые изменения обусловлены не химическими взаимодействиями, а «разбавлением». Например, для смеси этана с диметоксиметаном в вышеупомянутой работе показано, что ДММ действует как «разбавитель», снижая концентрации этилена почти так же, как инертный аргон.

Отдельный интерес представляют исследования влияния изомеров бутанола. При их добавке в пламя 1,3-бутадиена концентрации C_3 и C_4 соединений, а также бензола снижались, однако перекрёстных реакций между топливными компонентами не было выявлено [145,146]. В то же время для бинарных смесей изо-бутанола с н-гептаном было показано, что продукты их разложения могут взаимодействовать, способствуя образованию как сажевых прекурсоров, так и малых кислородсодержащих интермедиатов [146]. Для метановоздушных пламен с добавками изомеров бутанола, было показано, что различия в молекулярной структуре приводят к заметным различиям в концентрациях бензола и ПАУ, главным образом за счёт образования аллена и пропина [147,148]. В диффузионных пламенах н-гептана добавки анизола и бензилового спирта, напротив, усиливали образование бензола и сажи [149]. Для смесей этилена с ДМЭ наблюдалась нелинейная зависимость: малые добавки ДМЭ усиливали образование сажи за счёт образования метильных радикалов, тогда как добавки метанола снижали образование бензола и проявляли эффект разбавления за счёт «быстрого» образования СО [150,151]. Интересно, что в случае малых добавок этанола отмечался противоположный эффект — усиление образования ПАУ, что авторы объяснили увеличением скорости образования пропаргила в реакциях CH_3 с C_2 углеводородами.

Таким образом, анализ исследований показывает, что влияние оксигенатов на процессы горения углеводородов определяется как структурными особенностями молекулы, так и условиями горения. При низких температурах оксигенаты способны ускорять реакции инициирования и разветвления цепей, влияя на время задержки воспламенения, тогда как в высокотемпературных режимах их добавление чаще приводит к изменению путей образования промежуточных продуктов, особенно ПАУ и сажевых предшественников. Наличие атома кислорода в составе молекулы может как ингибировать рост ароматических структур, так и, напротив, усиливать их образование за счёт проявления дополнительных каналов реакций с участием CH_3 , C_2H_5 и т.д. В целом, влияние биотопливных добавок на кинетику горения нельзя считать универсальным: оно определяется балансом различных эффектов, а также конкретными условиями эксперимента. Эти обстоятельства подчёркивают необходимость комплексных исследований, направленных на уточнение кинетики элементарных стадий окисления оксигенатов и построение химико-кинетических моделей, адекватно описывающих образование и эволюцию промежуточных соединений в пламени. В связи с этим исследование структуры пламени приобретает ключевое значение. Такие данные позволяют напрямую верифицировать детализированные химико-кинетические модели, а изучение структуры ламинарных пламен с добавками оксигенатов является необходимым этапом для установления взаимосвязей между составом топлива, кинетикой его окисления и склонностью к образованию ПАУ и сажи.

ГЛАВА 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

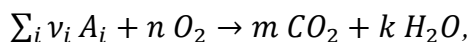
2.1. Исследуемые топлива и смеси

В работе проведены исследования пламён водорода, ряда углеводородов, их смесей в различных комбинациях, синтез-газа (H_2+CO), ряда легких оксигенатов (диметилового эфира, диацетила и окиси пропилена), ряда сложных метиловых и этиловых эфиров, а также смесей углеводородов и оксигенатов. Список всех изученных горючих и смесей представлен в Таблице 3. В этой таблице также указано давление, при котором стабилизировались пламёна, и кратко сформулирована мотивация исследования. Многие из исследованных горючих при нормальных условиях представляют собой жидкости, поэтому для их испарения и подачи паров в горелку использовались соответствующие приспособления. Температуры их кипения также приведены в Таблице 3. В работе исследовались горючие смеси, состоящие из трех компонентов: собственно, топлива (углеводород, оксигенат или топливная смесь), кислорода и аргона.

Пламена характеризовались следующими параметрами: (1) расходом горючей смеси через горелку, который индивидуально для каждой смеси выбирался таким образом, чтобы линейная скорость газа на выходе из горелки была ниже скорости свободного распространения пламени по смеси; (2) температурой смеси, которая определялась температурой корпуса горелки; (3) коэффициентом избытка горючего в смеси; (4) молярным соотношением горючих компонентов топливной смеси; (5) мольной долей инерта (аргона) в смеси. Хотя ряд экспериментов был выполнен с использованием азота в качестве газа-разбавителя, предпочтение было отдано аргону, поскольку присутствие N_2 приводит к появлению интенсивного пика $m/z=28$, перекрывающегося с сигналами CO и этилена, а также дополнительного вклада в пик $m/z = 30$ из-за образования NO . Коэффициент избытка горючего вычислялся следующим образом:

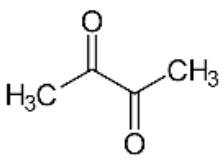
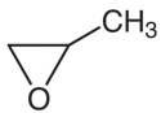
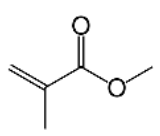
$$\varphi = \frac{F/O}{(F/O)_{st}}$$

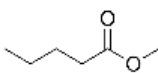
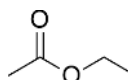
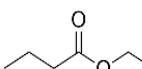
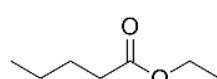
где F и O – мольная доля горючего и кислорода, соответственно, в смеси, индекс st означает принадлежность к стехиометрической смеси. Величина $(F/O)_{st}$ определялась как отношение суммы стехиометрических коэффициентов $\sum_i \nu_i$ перед компонентами топлива (A_i) к стехиометрическому коэффициенту n перед O_2 в уравнении брутто-реакции:



m и k – стехиометрические коэффициенты. Соотношение между ν_i при этом определялось заданным молярным соотношением горючих компонентов.

Таблица 3. Исследуемые топлива. Для веществ, имеющих жидкое агрегатное состояние при н.у. указана температура кипения T_k (К) с точностью до 1 К. Р – давление, при котором стабилизировались пламёна.

Название (T_k , К)	Формула	Р	Мотивация
Водород, синтез-газ и углеводороды			
водород	H_2	1-5 атм	Составляют базовый механизм горения углеводородов. Являются компонентами природного газа. Влияние добавок водорода на состав продуктов горения углеводородов.
метан	CH_4	1-5 атм	
этилен	C_2H_4	1-5 атм	
пропилен	C_3H_6	2-5 атм	
синтез-газ	H_2/CO	1-5 атм	
смесь C_0 - C_3 углеводородов	$H_2/CH_4/C_3H_8$	1-5 атм	
смесь н-гептана (371 К) и толуола (384 К)	$C_7H_{16}+C_6H_5-CH_3$	1 атм	Эталонное (суррогатное) топливо
Легкие кислородсодержащие соединения			
диметиловый эфир, ДМЭ	$H_3C-O-CH_3$	1 атм	Перспективное моторное топливо
диацетил, $C_4H_6O_2$ (361 К)		1 атм	Прекурсор кетена $H_2C=C=O$ (важный интермедиат)
1,2-пропиленоксид, ПО, C_3H_6O (308 К)		1 атм	Добавка для подавления сажеобразования
Сложные эфиры			
метилметакрилат, ММА, $C_5H_8O_2$ (373 К)		1 атм	1. Влияние наличия ненасыщенной связи в алкильной цепи на состав продуктов горения. 2. Мономер поли-метилметакрилата.

метилпентаноат, МП C ₆ H ₁₂ O ₂ (410 K)		1 атм	Модельные биодизельные топлива
этилацетат, ЭА, C ₄ H ₈ O ₂ (350 K)		1 атм	
этилбутаноат, ЭБ, C ₆ H ₁₂ O ₂ (394 K)		1 атм	
этилпентаноат, ЭП, C ₇ H ₁₄ O ₂ (415 K)		20 Торр, 1 атм	
Смеси «углеводород +оксигенат»			
этилен + этанол		1 атм	Влияние добавок оксигенатов на образование предшественников сажи
н-гептан +МП		1 атм	
н-гептан +толуол+ МП		1 атм	
н-гептан +толуол +ПО		1 атм	

2.2. Плоскопламенные горелки и система подачи компонентов горючей смеси

Исследуемые пламена стабилизировались на плоскопламенных горелках в трех диапазонах давлений: при субатмосферном (20 Торр), при атмосферном (~740-760 Торр или ~0,098-0,10 МПа) и при повышенном (~2-6 атм или ~0,2-0,6 МПа) давлениях. Каждая из горелок, использовавшаяся в своем диапазоне давлений, имела в целом схожую конструкцию. Основной их элемент – перфорированная или пористая пластина обычно в виде диска (матрица), через которую продувается газообразная предварительно перемешанная горючая смесь. Стационарное ламинарное пламя стабилизировалось над матрицей, расход и состав смеси, а также температура матрицы поддерживались при этом постоянными. Пламя, стабилизированное на такой горелке, имеет одномерную структуру, то есть состав и температура реагирующего газа изменяется только вдоль направления, перпендикулярного поверхности матрицы. Для стабилизации пламен в условиях пониженного или повышенного давления горелка помещалась в соответствующую камеру, где создавалось требуемое давление, а камера при этом монтировалась ко входному фланцу масс-спектрометрической установки. Отличительной особенностью трех типов горелок является диаметр матрицы, вблизи которой стабилизируется пламя: для субатмосферных пламен он составлял 60 мм, для атмосферных – 16 мм, а для пламен при 2-6 атм – 6 мм или 10 мм (см. Таблицу 4). Выбор диаметра

обусловлен характерной шириной зоны исследуемых пламени в различных условиях (характерным расстоянием, на котором газовая смесь полностью состоит из конечных продуктов горения): ~1-2 мм при 1 атм, ~0,3-0,7 мм при 2-6 атм и ~5-10 мм при субатмосферных условиях. Опыт предыдущих исследований показал, что достаточно и вполне разумно использовать горелку с диаметром матрицы, превосходящим ширину зоны горения примерно в 10 раз, а исследование одномерной структуры пламени проводить до расстояния, превосходящего ширину зоны горения примерно в 3-4 раза. При меньших диаметрах матрицы или на слишком больших расстояниях от нее могут сказываться эффекты подмешивания окружающего газа в исследуемую смесь. Особенности конструкции горелок и камер, а также системы подачи газообразных и жидких компонентов смеси описаны ниже.

Таблица 4. Общие характеристики горелок и пламен.

Условия	Диаметр матрицы горелки, мм	Характерная ширина реакционной зоны пламени, мм	Макс. расстояние от горелки для исследования структуры пламени, мм
< 1 атм	60	~3-10	30
~1 атм	16	~0,7-2,0	3-6
~2-6 атм	6 и 10	~0,2-0,7	1-4

2.2.1. Стабилизация пламени при атмосферном давлении

Конструкция горелки для стабилизации пламен при атмосферном давлении схематично показана на Рисунке 4. Матрица горелки представляла собой перфорированный латунный диск диаметром 16 мм и толщиной 3 мм. Отверстия в диске имели диаметр 0,5 мм и были просверлены с шагом 0,7 мм (расстояние между центрами). Матрица была изготовлена А.Г. Шмаковым на его личном станке с числовым программным управлением. Матрица имела резьбу на периферии для крепления в латунный корпус горелки. Корпус имел внутреннюю полость, заполненную стальными шариками диаметром 3 мм. Это позволяло выровнять, с одной стороны, поток газа перед матрицей, а с другой - его температуру за счет контакта шариков с корпусом, температура которого поддерживалась постоянной за счет циркуляции термостатированной жидкости через специальный канал в корпусе.

Стабилизация температуры жидкости и ее прокачка через горелку осуществлялась с помощью термостата (в большинстве экспериментов использовался термостат Termex BT4-1). Следует отметить, что если поддерживать температуру горелки достаточно низкой, например, комнатной, то на периферии матрицы будут конденсироваться пары воды, образующейся в процессе горения. Это безусловно отрицательно скажется на стабильности пламени и качестве проводимого эксперимента. Поэтому температура жидкости-теплоносителя поддерживалась равной, как правило, около 368 К, и в

этом случае в качестве нее использовалась дистиллированная вода. При исследовании пламен горючих, имеющих высокую температуру кипения (например, метилдеcanoат с $T_k=497$ К), во избежание конденсации их паров внутри горелки температура последней поддерживалась при 393 К, и в этом случае в качестве теплоносителя использовалась полиметилсилоксановая жидкость ПМС-100, допускающая нагрев до 588 К.

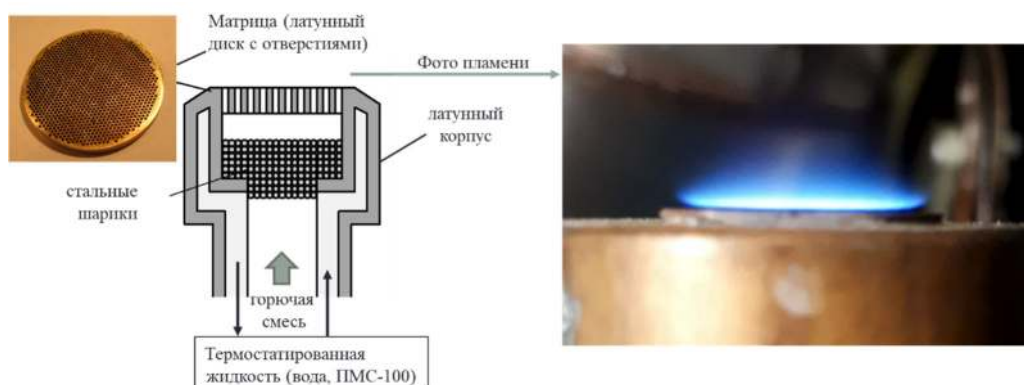


Рисунок 4. Схема конструкции горелки для стабилизации пламени при 1 атм. В качестве примера показана фотография пламени предварительно перемешанной смеси этилен/кислород/аргон.

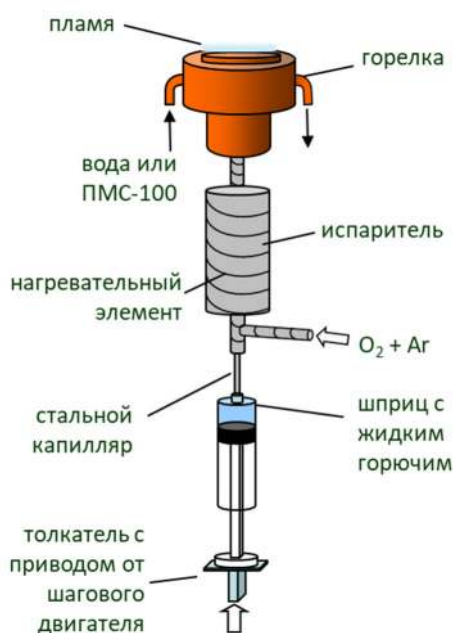


Рисунок 5. Система подачи жидкого горючего.

Требуемые расходы газообразных компонентов горючей смеси (горючие газы, кислород и аргон) через горелку устанавливались и контролировались с помощью электронных регуляторов массового расхода газа (MKS Instruments и/или Bronkhorst). Перед каждым экспериментом проводилась калибровка регуляторов с использованием либо барабанного счетчика газа (RITTER Drum-type Gas Meter, 0,5 л), либо электронного калибратора расхода газов

FlexCal (MesaLabs). Погрешность установки расхода каждого компонента газовой смеси составляла не более ~ 0.2 мл/с, при этом типичный суммарный поток горючей смеси через горелку с 16 мм матрицей составлял 25 мл/с (при 25 °C и 1 атм).

Подача паров жидких топлив в горелку осуществлялась с применением системы, конструкция которой схематично показана на Рисунке 5. Жидкость при помощи пластикового шприца с требуемым расходом выдавливалась через стальной капилляр в испаритель, где ее пары перемешивались с другими газами и направлялись во входной патрубок горелки. Толкатель поршня шприца приводился в действие шаговым двигателем, подключенным к системе числового программного управления, которая обеспечивала тонкую регулировку скорости подачи жидкости. При использовании шприца с диаметром поперечного сечения 22,7 мм шаг регулирования подачи жидкости составлял ~ 0.1 мкл/с, что соответствовало шагу регулирования расхода горючего в газовой фазе $\sim 0,015$ мл/с. Испаритель представлял собой электрически нагреваемый сосуд, выполненный из пирекса и наполненный стальными шариками. Его температура поддерживалась примерно на 10 К ниже температуры кипения исследуемого горючего. С одной стороны, это обеспечивало полное испарение жидкости, непрерывно поступающей в испаритель, а с другой - позволяло предотвратить ее кипение в капилляре и, таким образом, создать стабильную подачу паров в горелку.

2.2.2. Стабилизация пламени при повышенном давлении

Для стабилизации пламени при давлениях выше атмосферного горелка размещалась внутри камеры высокого давления, которая присоединялась ко входному фланцу масс-спектрометрической установки. Конструкция горелки и камеры схематично представлена на Рисунке 6. Матрица горелки была впрессована в медную трубку подходящего диаметра, обернутую медной рубашкой охлаждения, через которую прокачивалась термостатированная дистиллированная вода. Хороший тепловой контакт между основной трубкой и рубашкой обеспечивался пайкой. Температура воды поддерживалась, как правило, равной 333 К.

Использовались горелки как с пористой матрицей, так и с перфорированной в зависимости от технических возможностей лаборатории в конкретный момент времени. На Рисунке 7 показаны фотографии поверхностей горелок. Пористая матрица, наиболее простая в изготовлении, представляла собой спрессованный из порошка алюминия (диаметр частиц $\sim 0,1$ мм) диск толщиной 4 мм. Перфорированные матрицы диаметром 6 и 10 мм и толщиной 2 мм были изготовлены Шмаковым А.Г. Отверстия в них имели диаметр 0,2 мм, а межцентровое расстояние составляло 0,26 мм. Вид и диаметр матрицы (6 или 10 мм) не влиял на исследуемые

пламена, однако горелка с перфорированной десятимиллиметровой матрицей, по сравнению с остальными, позволяла стабилизировать пламена в более широком диапазоне условий за счет большего расхода горючей смеси и, как следствие, большего тепловыделения из пламени.

Горелка была помещена в латунный корпус (Рисунок 6), снабженный механизмом перемещения с микрометрическим винтом и патрубками для подключения воды и газообразной горючей смеси. Механизм позволял перемещать горелку относительно корпуса в вертикальном направлении. Медные трубки, по которым к горелке подавалась вода и газовая смесь, были свернуты спиралевидным образом внутри корпуса, чтобы не допустить их чрезмерного перегиба или поломки при перемещении горелки.

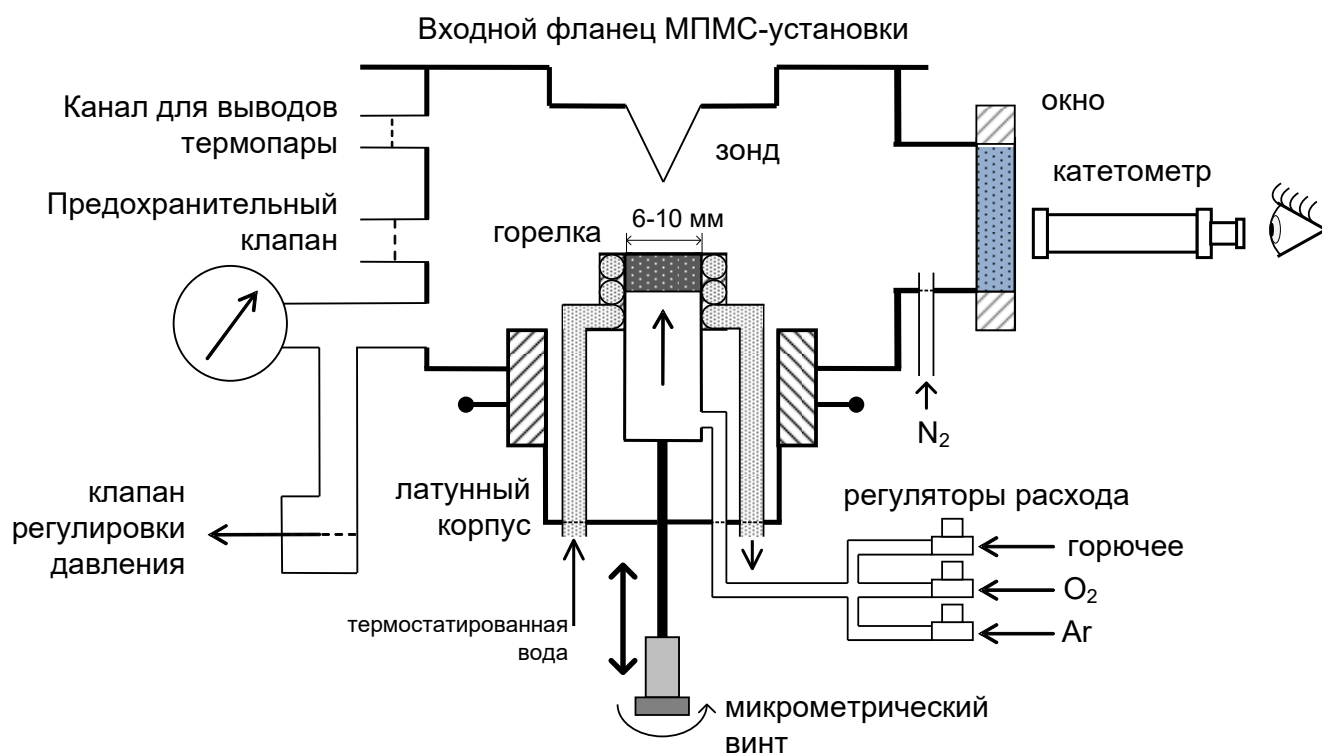


Рисунок 6. Камера и горелка для стабилизации пламен при давлениях от 2 до 6 атм.

Латунный корпус плотно крепился к нижней части камеры высокого давления с помощью легкоъемного резьбового соединения. Камера была выполнена из нержавеющей стали и рассчитана на работу при давлении до 10 атм. Она была оборудована боковым фланцем для окна, обеспечивающего оптический доступ. Повышенное давление внутри нее обеспечивалось наддувом азота через входной патрубок в этом фланце. Это позволяло предотвратить образование конденсата на поверхности окна и, таким образом, обеспечить его прозрачность во время эксперимента. Давление в камере регулировалось с помощью мембранного клапана на выпускной линии. Погрешность задания давления в камере составляла около 1%. Камера была

оборудована предохранительным клапаном, обеспечивающим сброс излишков газа в случае аварийного повышения давления, и манометром для контроля давления. Камера также была оснащена трехкоординатным механизмом с ручным управлением для позиционирования термопары, с помощью которой производились измерения температуры пламени.

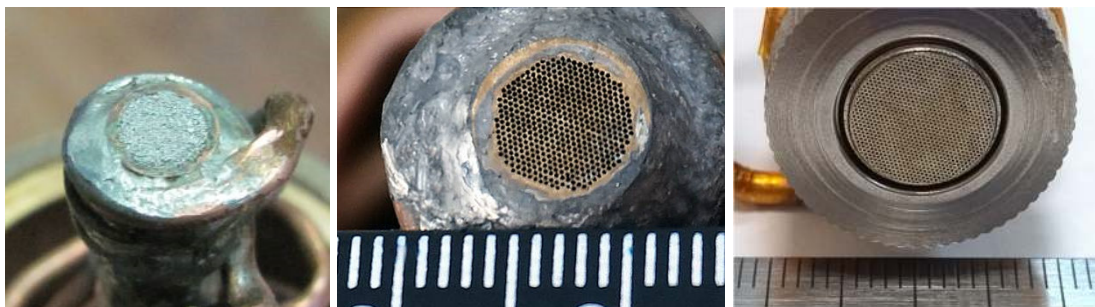


Рисунок 7. Фотографии поверхности горелок с пористой матрицей диаметром 6 мм (а), с перфорированной матрицей диаметром 6 мм (б) и 10 мм (в) для стабилизации пламени при давлениях выше 1 атм.

Для стабилизации пламени при любом давлении, превышающем атмосферное, выполнялась следующая процедура. Перед началом эксперимента латунный корпус, в котором была закреплена горелка, был отстыкован от камеры высокого давления. Затем через горелку, находящуюся в условиях атмосферного давления, подавалась горючая смесь и поджигалось пламя. Поскольку поток и состав смеси соответствовал выбранному для условий повышенного давления, светящаяся зона пламени в условиях атмосферного давления выглядела искривленной и находящейся на расстоянии около 1-2 мм от поверхности горелки. После этого латунный корпус вместе с горелкой при помощи резьбового соединителя состыковывался с камерой высокого давления. Затем производилось постепенное увеличение давления внутри камеры до необходимого путем подачи в нее азота. Пламя при этом прижималось ближе к поверхности горелки и приобретало плоскую форму. Такой подход для установления пламени был выбран как из соображений безопасности, так и из тех соображений, чтобы не повредить пробоотборник в момент зажигания пламени внутри камеры из-за возможного скачка давления.

2.2.3. Стабилизация пламени при пониженном давлении

Для стабилизации пламени при давлениях ниже атмосферного использовалась горелка МакКенна, ее конструкция показана на Рисунке 8. Ее главное отличие от горелок, упомянутых выше, заключается в особенности конструкции охлаждающего контура: как видно из Рисунка 8, он размещается внутри матрицы. При диаметре матрицы 60 мм ее охлаждение неэффективно,

если контакт с теплоносителем (водой) осуществляется только по периферии, как это реализовано в горелках с меньшим размером матрицы. Горелка размещалась внутри камеры низкого давления, которая откачивалась форвакуумным насосом, а регулировка и контроль давления (как правило, в диапазоне 15-30 Торр) с точностью $\sim 0.2\%$ осуществлялась с помощью датчика Баратрон MKS Instruments. Поджиг пламени осуществлялся нихромовой спиралью, разогреваемой электрическим током, которая размещалась в подвижном керамическом держателе, закрепленном на специальном фланце камеры низкого давления.

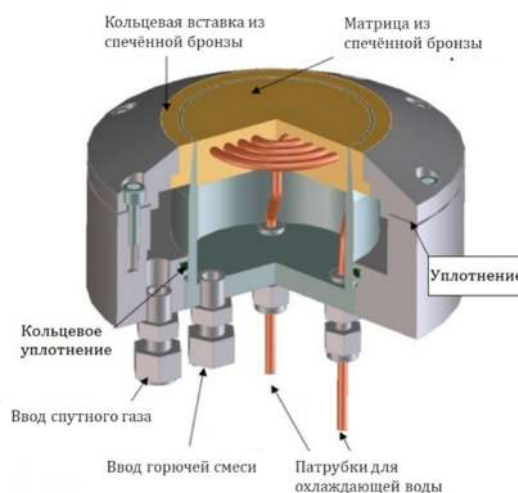


Рисунок 8. Схема горелки МакКенны для стабилизации пламени при давлениях ниже атмосферного. Диаметр матрицы составляет 60 мм.

2.3. Молекулярно-пучковая масс-спектрометрия с мягкой ионизацией

2.3.1. МПМС-установка с ионизацией электронным ударом

Масс-спектрометрическая установка с молекулярно-пучковой системой отбора пробы создана в 1989 году коллективом сотрудников лаборатории КПГ ИХКГ СО РАН по инициативе и под руководством д.ф.-м.н., профессора Коробейничева О.П. для исследования газовых пламен. Коллегами автора, в том числе при его участии, на этой установке проведена обширная серия экспериментов по исследованию химической структуры пламен газофазных топлив с добавками различных веществ, включая фосфорорганические [218], железосодержащие [444], титанорганические [122]. В течение многих лет работы составляющие ее узлы модифицировались, обновлялись, в том числе при участии автора. Схема последней версии установки представлена на Рисунке 9.

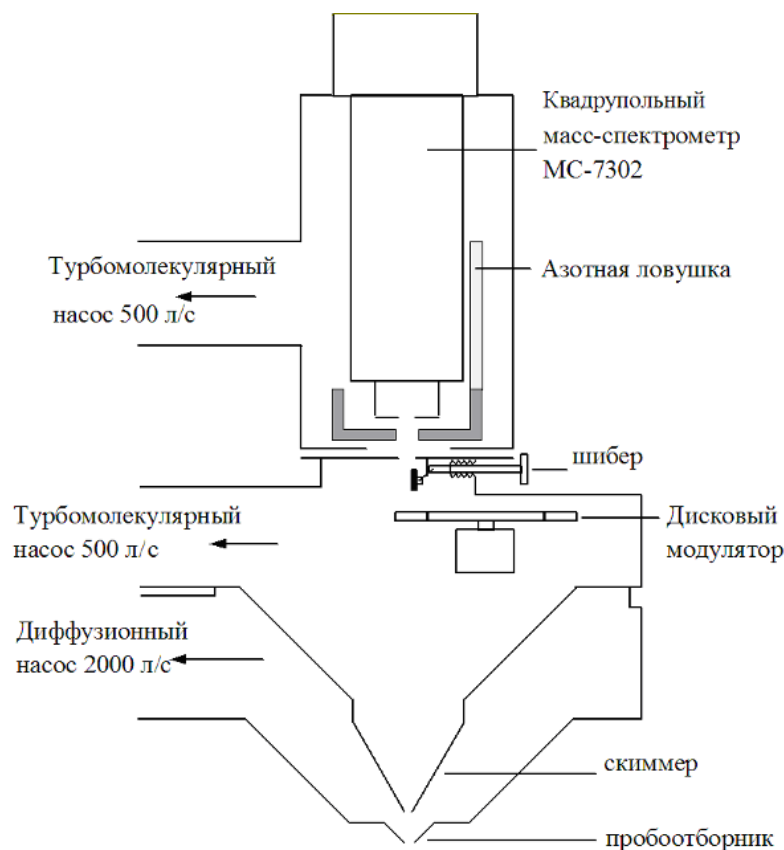


Рисунок 9. Схема МПМС-установки с электронной ионизацией для исследования структуры пламени.

Поскольку предназначалась она изначально для исследования пламен не только при пониженных давлениях, установка имеет три ступени откачки (соответственно, первую, вторую и третью вакуумную камеру), разделенные между собой соосно расположенными коническим скиммером и коллиматором (отверстие в металлической перегородке). Отбор пробы осуществлялся в непрерывном режиме кварцевым коническим соплом (зондом), расположенным соосно со скиммером и коллиматором на входе в первую камеру, которая откачивалась паромасляным диффузионным насосом с производительностью 1100 л/с. Во время работы давление в первой камере составляло $\sim 10^{-3}$ Торр.

При расширении газа в первую камеру формируется молекулярный пучок, центральная часть которого проходит через скиммер, представляющий собой конус из нержавеющей стали, имеющий отверстие диаметром 0.64 мм с острой кромкой на кончике, внутренним углом 40° и внешним углом 60° . Расстояние между апертурами пробоотборника и скиммера составляет 20 мм. Вторая камера (промежуточная) откачивалась турбомолекулярным насосом Shimadzu TMP-B300 производительностью 300 л/с, а рабочее давление в ней поддерживалось равным около 3×10^{-5} Торр.

Пройдя коллиматор, расположенный на 350 мм от апертуры скиммера, молекулярный поток попадает в третью (высоковакуумную) камеру, которая откачивалась турбомолекулярным насосом Adixen ATH-500M производительностью 500 л/с. Давление в этой камере во время работы составляло $2 \times 10^{-8} \div 5 \times 10^{-8}$ Торр. Она также оснащена криогенной (азотной) ловушкой, которая позволяет эффективно вымораживать пары воды, содержание которых в отбираемой из пламени пробе могло достигать 40%. Внутри высоковакуумной камеры размещался квадрупольный масс-спектрометр MS-7302 с электронной ионизацией.

Внутри второй камеры располагался модулятор молекулярного пучка, представляющий собой диск с отверстиями, который вращаясь периодически перекрывал пучок. Синхронизация системы детектирования ионов с периодами «есть пучок» и «нет пучка» позволяла избавиться от вклада фоновых сигналов от остаточных газов в третьей камере в измеряемый сигнал на той или иной массе. Отличительной особенностью используемого масс-спектрометра от стандартных аналогов, предлагаемых на рынке, является его модифицированный ионный источник, разработанный в Институте энергетических проблем химической физики РАН. Катод накала с системой компенсации падения напряжения на нём создаёт поток ионизирующих электронов с узким разбросом по энергиям ($\pm 0,25$ эВ). Этот разброс определяется максвелловским распределением по энергии электронного газа в области ионизации, и был оценен из предположения, что температура электронного газа приблизительно равна температуре катода.

Конический зонд – важный элемент системы пробоотбора. От его качества и геометрических параметров зависит не только качество отбираемой пробы, т.е. степень изменения ее состава по сравнению с тем, что имеет место перед входом в него, но и характер и величина возмущений, которые он вносит в пламя. В исследованиях, проводимых в рамках данной работы, использовались тонкостенные конусы из кварцевого стекла с внутренним углом раствора 40° . Внешний угол был несколько больше и, как правило, составлял около 50° . На вершине конуса делалось отверстие, диаметр которого выбирался индивидуально под конкретную серию экспериментов. В частности, для атмосферных пламен он обычно составлял 80 ± 5 мкм, а для пламен при повышенных давлениях от 30 до 60 мкм. Толщина стенок на вершине у отверстия обычно составляла 70-80 мкм, а полная высота конуса – $20 \div 25$ мм.

На Рисунке 10 схематично показана конструкция пробоотборника и узла его крепления на входном фланце установки. При помощи состава на основе эпоксидной смолы зонд приклеивался к латунной шайбе, которая зажимается между двумя фланцами с резиновыми прокладками. Фланцы изготовлены из нержавеющей стали и снабжены системой водяного охлаждения.

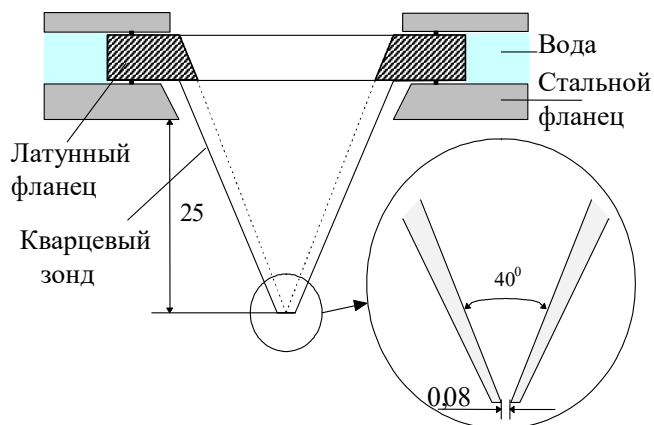


Рисунок 10. Конструкция кварцевого зонда и узла его крепления на входном фланце МПМС-установки.

Система сбора данных создана на основе стандарта КАМАК. Она обеспечивает регистрацию сигнала в режиме синхронного детектирования, а также управляет настройкой масс-спектрометра на массу и задает энергию ионизирующих электронов ионного источника. Блок питания электродвигателя модулятора выполнен также в стандарте КАМАК. Импульсы с детектора (вторичного электронного умножителя ВЭУ-6) через усилитель-формирователь поступают на счетчик. Прерывание молекулярного пучка модулятором регистрируется фотодатчиком, сигнал от которого является опорным, и подается на входы таймеров, которые формируют разрешающие интервалы для счетчика импульсов. Выделение переменной составляющей сигнала производится компьютером. Значение измеряемой массы задается с компьютера путем подачи через цифро-аналоговый преобразователь (ЦАП) управляющего напряжения на генератор высокой частоты масс-спектрометра. Второй ЦАП управляет ионизирующим напряжением электронов ионного источника и позволяет задавать его в диапазоне от 8 до 20 В с точностью 2,5 мВ, и изменять напряжение за время не более 0,02 с.

2.3.2. МПМС-установка с ионизацией вакуумным ультрафиолетом из источника синхротронного излучения

Эксперименты по исследованию структуры пламен некоторых сложных эфиров (Таблица 3) при пониженном давлении проводились совместно с коллегами из Сандийских национальных лабораторий (Sandia National Laboratories), г. Ливермор (США), Центра горения и энергетики Университета Циньхуа (Center for Combustion Energy, Tsinghua University), г. Пекин (Китай), на масс-спектрометрической установке [107] с фотоионизацией вакуумным ультрафиолетом на базе специализированного источника синхротронного излучения Advanced Light Source (ALS) в

г. Беркли (США). Установка располагалась на экспериментальной станции 9.0.2 “Chemical Dynamics Beamline” и использовалась для изучения структуры большого количества пламен различных топлив при пониженном давлении (10-100 Торр) несколькими командами специалистов из разных стран, см., например, [74]. Результаты исследований структуры пламен этилпентаноата при 20 Торр, представленные в данной работе, были получены на этой установке автором совместно с Герасимовым И.Е. при участии иностранных коллег Н. Хансена (Сандийские национальные лаборатории, Ливермор, США), А. Лукассена (Федеральный физико-технический институт Брауншвейга, Германия), Б. Янга (Университет Циньхуа, Пекин, Китай), Т. Биркандта (Университет Дуйсбурга-Эссена, Германия).

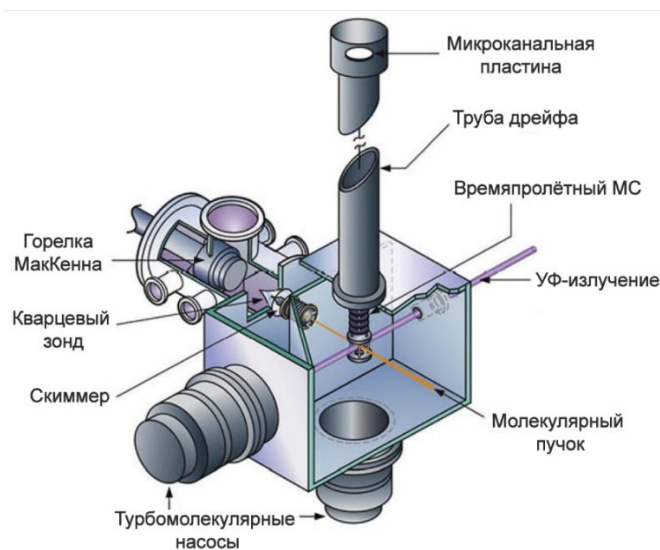


Рисунок 11. Схема молекулярно-пучковой масс-спектрометрической установки с фотоионизацией синхротронным ВУФ-излучением для исследования структуры пламен при пониженном давлении.

Синхротронное излучение создается путем ускорения электронов по криволинейной траектории до релятивистских энергий, как правило, в диапазоне ГэВ. В ALS используется ондулятор с периодом 10 см [445] для обеспечения энергий фотонов от 7,8 до 24 эВ при энергии электронов 1,9 ГэВ. Газовый фильтр (рабочие газы – аргон и гелий) подавляет гармоники ондулятора с более высокой энергией [446]. Монохроматор Eagle с вольфрамовой дифракционной решеткой (600 штрихов/мм) на станции обеспечивает поток фотонов $2 \div 5 \times 10^{13} \text{ с}^{-1}$. Разрешение по энергии выходящего из монохроматора излучения определялось раскрытием его выходной щели и варьировалось в пределах $E/\Delta E \sim 250\text{--}400$.

Схематическое изображение масс-спектрометрической установки с молекулярно-пучковой системой отбора пробы из пламени при пониженном давлении показано на Рисунке 11. Отбор пробы осуществлялся с помощью кварцевого конического зонда с отверстием диаметром 0,4 мм, который был закреплен на охлаждаемом фланце. Давление в первой камере (за зондом)

поддерживалось равным около 10^{-4} Торр. Эта камера откачивалась турбомолекулярным насосом производительностью 2400 л/с. Сформировавшийся молекулярный пучок проходил через скиммер, выполненный из никеля и имеющий отверстие диаметром 2 мм, во вторую вакуумную камеру, где в области ионизации и экстракции его под прямым углом пересекал луч ВУФ-излучения из монохроматора. Откачка второй камеры производилась двумя турбомолекулярными насосами с общей производительностью 3000 л/с, рабочее давление в ней составляло около 10^{-6} Торр. Средний поток ВУФ-фотонов, попадающих в ионизационную камеру, непрерывно измерялся калиброванным кремниевым фотодиодом (SXUV-100, International Radiation Detectors, Inc.). Экстракция фотоионов из области ионизации осуществлялась электрическим импульсом в направлении, перпендикулярном молекулярному пучку и ВУФ-лучу (ортогональная экстракция), в трубу дрейфа длиной 1.3 м времяпролетного масс-спектрометра (рефлектрона) Stefan Kaesdorf с разрешением по массе $m/\Delta m \approx 3500$. Труба дрейфа дополнительно откачивалась турбомолекулярным насосом производительностью 200 л/с, чтобы поддерживать давление на уровне 10^{-7} Торр.

Для формирования выталкивающих импульсов с частотой 15 кГц применялся цифровой генератор (DEI PVM-4150). Его выходной сигнал одновременно служил триггером для системы регистрации данных. Ионный поток, проходящий через дрейфовую трубу, направлялся на микроканальную пластину, откуда сигнал поступал на модуль подсчёта импульсов (multiscaler FAST Comtec P7886). Этот модуль обеспечивал регистрацию и накопление откликов масс-спектрометра, используя 15008 временных каналов по 2 нс каждый. Таким образом, полный масс-спектр в диапазоне масс от 1 до 200 а.е.м. фиксировался менее чем за 25 мкс. Чтобы добиться приемлемой точности измерений, выполнялось накопление масс-спектров по большому числу последовательных запусков масс-спектрометра (как правило, в диапазоне 2^{19} – 2^{22}), в зависимости от плотности ионного потока в конкретной области пламени.

2.3.3. Процедура измерения масс-спектров отбираемой из пламени пробы и идентификация соединений

При пониженном давлении в каждом из исследованных пламён выполнялись два типа экспериментов. В первом регистрировались масс-спектры на различных расстояниях между поверхностью горелки и кончиком зонда, при этом энергия фотонов была фиксирована: 9.5, 9.7, 10.0, 10.5, 11.0, 11.5, 12.3, 13.2, 14.35, 15.4, 16.2 и 16.65 эВ (всего 12 сканирований). Во втором измерялись масс-спектры при неизменном положении горелки (как правило, около 5 мм от ее поверхности, что соответствует области наибольшей концентрации большинства промежуточных компонентов), но при различных энергиях фотонов в диапазоне от 9 до 12 эВ с

шагом 0,05 эВ. Первый тип измерений позволял получить пространственное распределение сигналов различных компонентов в пламени, а второй — кривые эффективности ионизации (КЭИ), необходимые для их идентификации по потенциалам ионизации. Далее, для каждого идентифицированного компонента в пламени выбирался пространственный профиль соответствующего массового пика, при той энергии фотонов, при которой обеспечивалось оптимальное соотношение «сигнал/шум» и при этом вклад от других компонентов в интенсивность этого пика отсутствовал или был минимальным. Значения потенциалов ионизации для разных компонентов из базы данных NIST [447] использовались в качестве референсных, чтобы идентифицировать тот или иной интермедиат.

В качестве примера на Рисунке 12 показана КЭИ при $m/z = 56$, измеренная в богатом пламени метилвалерата при давлении 20 Торр, а также приведены КЭИ для 1-бутена (потенциал ионизации 9.55 эВ) и его изомера 2-бутена (9.1 эВ), взятые из базы данных по сечениям фотоионизации [448]. Этот рисунок четко показывает, что пространственный профиль интенсивности массового пика $m/z = 56$, измеренный при энергии фотонов, например, 9.5 эВ будет содержать вклад только от 2-бутена, а профиль интенсивности сигнала, соответствующего 1-бутену может быть получен путём обработки сигнала, записанного при 10 эВ: из него вычитается профиль, измеренный при 9.5 эВ, предварительно умноженный на коэффициент, равный отношению интенсивностей сигналов 2-бутена при энергиях 10 и 9.5 эВ, рассчитанному по справочным данным.

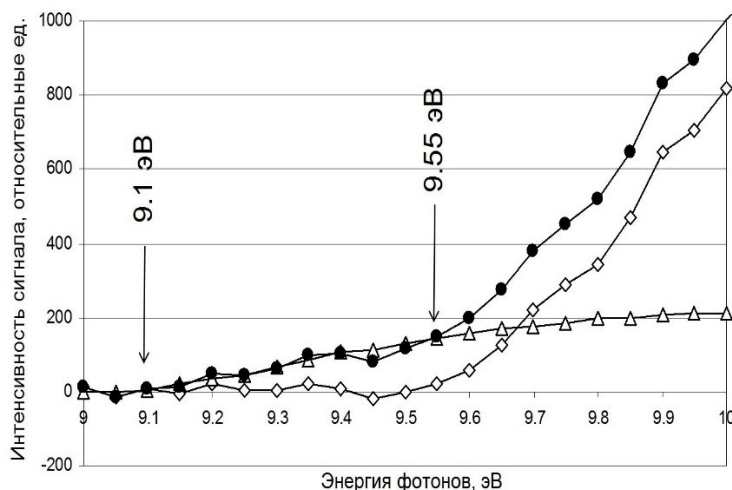


Рисунок 12. Измеренные кривые эффективности ионизации (КЭИ) при $m/z = 56$ в пламени — темные символы. КЭИ 2-бутена — треугольники, и КЭИ 1-бутена — ромбы (из базы данных [448]).

Поскольку для исследования пламен в условиях атмосферного давления использовался квадрупольный масс-спектрометр, стратегия была немного другой, а именно: проводились измерения интенсивностей различных масс-пиков на различных высотах от горелки при

выбранных значениях энергиях ионизирующих электронов в диапазоне от 10,4 до 18,0 эВ. При этом для каждого исследуемого пламени перечень регистрируемых масс-пиков формировался индивидуально, исходя из литературных данных и предполагаемых путей разложения соответствующего топлива. Для выбранных соединений в качестве рабочего сигнала использовался либо пик «материнского» иона, либо наиболее интенсивного фрагментного иона, а в некоторых случаях - оба варианта.

Во многих исследуемых пламенах при атмосферном и повышенных давлениях состав стабильных интермедиатов был довольно сложным, чтобы его расшифровать, опираясь только на масс-спектрометрические данные при низких энергиях ионизирующих электронов, поэтому дополнительно проводились следующие измерения. Проба газа из реакционной зоны пламени отбиралась при помощи кварцевого зонда, соединённого со стеклянной, предварительно вакуумированной колбой (~ 1 Торр) до достижения давления около 400 Торр. Далее давление в колбе поднималось до атмосферного путем напуска аргона, и полученная смесь анализировалась с использованием хромато-масс-спектрометра Agilent HP6890/5973N.

2.4. Количественный анализ МПМС-данных

2.4.1. Процедура конвертации интенсивности сигналов в молярные доли компонентов

Для установления связи между интенсивностями массовых пиков и молярным составом исследуемой смеси была применена описанная ниже методология. Сигнал, регистрируемый от ионов i -го вещества в молекулярном пучке (I_i), связан с молярной долей этого вещества (X_i) через калибровочный коэффициент S_i , который зависит от ряда параметров:

$$I_i = X_i \cdot S_i = X_i \cdot \Phi(E) \cdot \sigma_i(E) \cdot D(m_i) \cdot F(\alpha, T, P), \quad (2.1)$$

$\Phi(E)$ – поток частиц с энергией E , вызывающих ионизацию; $\sigma_i(E)$ – эффективное сечение ионизации данного вещества при заданной энергии E ; $D(m_i)$ – коэффициент дискриминации по массе, отражающий селективность МПМС-системы к массе, который учитывает в том числе эффект повышенной концентрации более тяжелых молекул в центральной области пучка [449]; $F(\alpha, T, P)$ – эмпирическая функция, которая устанавливает взаимосвязь между плотностью пучка в зоне ионизации и параметрами пламени: давлением (P) и температурой (T). На вид функции $F(\alpha, T, P)$ влияют газодинамические и конструктивные особенности пробоотборного узла (скиммера и зонда), а также термодинамические свойства среды, характеризующиеся удельной теплоемкостью (α). Важно, что поскольку $F(\alpha, T, P)$ определяется макроскопическими параметрами всей пробы, она является общей для всех компонентов газовой смеси.

Соотношение интенсивностей сигналов для одного и того же компонента в одном пламени при температурах T и T_0 (т.е. на разных расстояниях от горелки) выглядит следующим образом:

$$I_i(T)/I_i(T_0) = [X_i(T)/X_i(T_0)] \cdot [F(\alpha, T, P)/F(\alpha, T_0, P)]. \quad (2.2)$$

Для упрощения расчетов целесообразно использовать нормированную функцию:

$$FKT(T, T_0) = F(\alpha, T, P)/F(\alpha, T_0, P), \quad (2.3)$$

где за T_0 принимается температура у горелки. Нормировка полученного из эксперимента пространственного профиля интенсивности сигнала на той или иной массе на $FKT(T, T_0)$ позволяет найти профиль мольной доли, используя значение коэффициента чувствительности S_i , определенное лишь при одной температуре T_0 .

Непосредственное экспериментальное определение $FKT(T, T_0)$ в высокотемпературной зоне пламени сопряжено со значительными трудностями. В связи с этим в настоящем исследовании был применен косвенный метод ее оценки, используя профиль интенсивности сигнала массы $m/z=40$ при 16,2 эВ, который отвечает аргону - основному компоненту всех исследованных пламен. Этот сигнал изменяется в основном по двум причинам. Во-первых, общее количество вещества по мере перемещения по потоку от горелки изменяется за счет протекающих реакций. Во-вторых, по мере увеличения температуры происходит снижение количества отбираемого газа зондом; именно этот фактор и определяет вид $FKT(T, T_0)$. Поэтому, чтобы установить вид $FKT(T, T_0)$, необходимо провести оценку того, как меняется мольная доля аргона по мере перехода от реагентов к продуктам.

Метод этой оценки основан на допущении, что относительное молярное содержание аргона возле горелки $X_{Ar}(T_0)$ практически равно его доле в исходной топливной смеси. В то же время в зоне продуктов горения его доля ($X_{Ar}(T_P)$), предполагается, соответствует равновесному составу, рассчитанному для свежей смеси при измеренной в этой зоне температуре. Затем производится масштабирование экспериментального сигнала аргона так, чтобы полученный профиль его концентраций соответствовал этим граничным значениям. Соотношение для масштабирования имеет следующий вид:

$$\frac{X_{Ar}(T) - X_{Ar}(T_P)}{\Delta X_{Ar}} = \frac{I_{Ar}(T) - I_{Ar}(T_P)}{\Delta I_{Ar}}, \quad (2.4)$$

где

$$\Delta X_{Ar} = [X_{Ar}(T_0) - X_{Ar}(T_P)] \text{ и } \Delta I_{Ar} = [I_{Ar}(T_0) - I_{Ar}(T_P)],$$

Сведя выражение (2.4) к виду:

$$\frac{X_{Ar}(T)}{X_{Ar}(T_0)} = \frac{X_{Ar}(T_P)}{X_{Ar}(T_0)} + \left[\frac{I_{Ar}(T) - I_{Ar}(T_P)}{\Delta I_{Ar}} \right] \cdot \frac{\Delta X_{Ar}}{X_{Ar}(T_0)} \quad (2.5)$$

и подставив соотношения (2.3) и (2.5) в формулу (2.2), можно получить искомую функцию:

$$FKT(T, T_0) = \frac{I_{Ar}(T)}{I_{Ar}(T_0)} / \left[\frac{X_{Ar}(T_P)}{X_{Ar}(T_0)} + \left[\frac{I_{Ar}(T) - I_{Ar}(T_P)}{\Delta I_{Ar}} \right] \cdot \frac{\Delta X_{Ar}}{X_{Ar}(T_0)} \right]. \quad (2.6)$$

Стоит отметить, что при высоком содержании аргона в смеси и если молекулярная масса смеси незначительно изменяется во фронте пламени, то эта функция близка к отношению сигналов аргона в произвольной точке пламени и вблизи поверхности горелки $FKT(T, T_0) \approx \frac{I_{Ar}(T)}{I_{Ar}(T_0)}$.

Для получения пространственных профилей интенсивности сигналов различных массовых пиков, которые пропорциональны пространственному распределению мольных долей соответствующих компонентов пламени, измеренные профили сигналов нормировались на $FKT(T, T_0)$ и поток ионизирующих частиц $\Phi(E)$. Поток фотонов на установке СВУФ-МПМС измерялся фотодиодом, а на установке ЭИ-МПМС определялся током эмиссии электронов. Для конвертации профилей интенсивности сигнала в мольные доли использовались калибровочные коэффициенты $S_{i/Ar}$, зависящие от энергии ионизирующих частиц, которые определялись относительно аргона $S_{i/Ar}$, исходя из соотношения (2.1) по формуле:

$$S_{i/Ar} = \frac{S_i}{S_{Ar}} = \frac{I_i}{I_{Ar}} \frac{X_{Ar}}{X_i} \quad (2.7)$$

2.4.2. Методы определения калибровочных коэффициентов

Калибровочные коэффициенты для многих стабильных соединений определялись в ходе прямых калибровочных экспериментов с газовыми смесями известного состава. Как правило, в этих экспериментах использовались бинарные смеси с аргоном (жидкие компоненты смеси предварительно пропускались через испаритель), подача которых на зонд производилась через подогреваемую до ~470-680 К кварцевую трубку во избежание образования кластеров аргона. Стоит отметить, что в этих экспериментах кластеризация в процессе адиабатического охлаждения пробы в зонде – это «вредный» процесс, поскольку кластеры имеют большее сечение захвата электрона при ионизации, чем отдельные атомы, что в итоге приводит к серьезной ошибке при определении калибровочного коэффициента (занижению). Сигнал аргона регистрировался как в пламени, так и в калибровочных экспериментах при одной и той же энергии ионизирующих частиц (16.2 эВ).

Важно отметить, что калибровочные коэффициенты, полученные на одной установке, не зависели от давления (в диапазоне 1–6 атм в случае ЭИ-МПМС), что свидетельствует об отсутствии влияния давления на процесс формирования молекулярного пучка и подтверждает

корректность полученных экспериментальных данных. Прямые калибровочные эксперименты также проводились для того, чтобы определить вклад фрагментированных ионов «тяжелых» топлив, например, н-гептана, толуола, метилпентаноата и т.п. во все измеренные массовые пики промежуточных продуктов. Этот вклад вычитался из сигнала соответствующего масс-пика, измеренного в пламени.

Для определения калибровочного коэффициента для перекиси водорода насыщенную смесь $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$ получали путем пропускания потока аргона через барботер, содержащий термостатируемый 35 %-ный (по массе) раствор H_2O_2 в воде. Мольная доля паров H_2O_2 и H_2O в калибровочной смеси определялась с использованием значений давлений паров перекиси водорода и воды над раствором при данной температуре.

Калибровочные коэффициенты для основных продуктов горения углеводородов (CO , CO_2 , H_2O , H_2) вычислялись на основе системы уравнений материального баланса. В основе метода лежало допущение о незначительности концентраций других продуктов на больших расстояниях от горелки (как правило, примерно 5-10 ширин реакционной зоны пламени). Предварительно было измерено отношение калибровочных коэффициентов $S_{\text{CO}}/S_{\text{CO}_2}$ из калибровочного эксперимента. Это соотношение, совместно с уравнением баланса по углероду, позволило определить концентрации CO и CO_2 в области продуктов горения. Затем из уравнений баланса по кислороду и водороду были вычислены, соответственно, мольные доли воды и водорода.

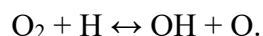
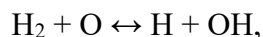
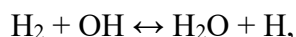
Для радикалов и ряда других промежуточных компонентов (H , OH , CH_3 и др.) калибровочные коэффициенты были вычислены методом отношения сечений ионизации (МОСИ), предложенным в работе [107]. Метод основан на том, что калибровочный коэффициент для i -ого компонента $S_{i/\text{Ar}}$ пропорционален сечению ионизации $\sigma_i(E)$ при заданной энергии ионизирующих частиц E . Таким образом, неизвестный коэффициент для промежуточного компонента $S_{i/\text{Ar}}$ может быть связан с известным коэффициентом для другого компонента $S_{j/\text{Ar}}$, который был определен, скажем, из прямых калибровок, следующим образом:

$$S_{i/\text{Ar}} = S_{j/\text{Ar}} \frac{\sigma_i(E_i) \cdot D(m_i)}{\sigma_j(E_j) \cdot D(m_j)}. \quad (2.8)$$

Отношение факторов дискриминации по массе $\frac{D(m_i)}{D(m_j)}$ можно определить экспериментально, однако если рассматривать только i и j компоненты, которые близки по массе, то это отношение можно с хорошей точностью принять равным единице. Значения сечений ионизации при заданных энергиях электронов и фотонов были взяты соответственно из базы

данных NIST по электрон-ударной ионизации [447] и базы данных по сечениям фотоионизации [448].

Стоит также сказать, что помимо описанного выше метода, калибровочные коэффициенты для H, O и OH были также определены с использованием альтернативного подхода, который основан на предположении о достижении частичного равновесия по трём «быстрым» реакциям в зоне продуктов горения в водородных и углеводородных пламенах [64]:



Было получено хорошее согласие (в пределах $\pm 20\%$) между коэффициентами для этих компонентов, определенными двумя методами.

Для некоторых компонентов сечения ионизации при той или иной энергии электронов в базе NIST [447] отсутствовали, поэтому для их оценки применялся метод, предложенный Биорди [150]. Он предполагает сходство между молекулой эталонного соединения и молекулой, для которой нужно определить сечение ионизации, однако нет четкого определения того, что подразумевается под сходством или какими свойствами должны обладать молекулы, чтобы быть пригодными для применения этой процедуры. Тем не менее этот метод широко используется различными группами [222, 450, 451] и, как было показано в работе, дает точность для многих углеводородов и оксигенатов [451] в пределах $\pm 10\text{--}20\%$. Он может быть использован только для молекул, для которых энергия ионизации и сечение ионизации при 70 эВ ($\sigma_i(70 \text{ эВ})$) известны, и основывается на том, что кривые эффективности ионизации таких молекул подобны. Связь между сечениями ионизации молекулы, которая интересует, и эталонной молекулы с известной энергией ионизации $IE_{\text{эт}}$ и сечением ионизации $\sigma_{\text{эм}}(E)$ при энергии E предполагается следующей [150]:

$$\sigma_i(E) = \sigma_{\text{эм}}(E + IE_{\text{эт}} - IE_i) \frac{\sigma_i(70 \text{ эВ})}{\sigma_{\text{эм}}(70 \text{ эВ})} \quad (2.9)$$

В тех случаях, когда было неизвестно и сечение ионизации при 70 эВ применялся метод его оценки, предложенный Фитчем и Саутером [452]. В Приложении (Таблица П1) приведён список соединений, идентифицированных в пламенах методом ЭИ-МПС, с указанием их энергий ионизации, энергии ионизирующих электронов, использованных условий калибровки и погрешности определения мольных долей.

2.4.3. Погрешности определения мольных долей компонентов

При обработке экспериментальных данных была проведена оценка точности определения мольных долей основных реагентов, стабильных продуктов и промежуточных компонентов в исследуемых пламенах. Следует выделить два основных независимых источника погрешностей при определении мольных долей: (1) погрешность в значении калибровочного коэффициента и (2) погрешность измерения интенсивности соответствующего массового пика. Мольные доли реагентов и стабильных продуктов (CO , CO_2 , H_2O , H_2 , C_2H_2 , C_2H_4) определялись с погрешностью не более $\pm 15\%$ от максимальных значений, наблюдаемых в пламени. Для радикалов H , OH , CH_3 , C_3H_3 , C_3H_5 и пр., а также других соединений, для которых использовался при калибровке метод отношения сечений ионизации, ошибка была существенно выше и достигала $\pm 50\%$. Это обусловлено совокупным влиянием неопределенностей в значениях сечений ионизации и в калибровочных коэффициентах стабильных соединений, использованных в качестве эталонных.

Ошибки измерения интенсивностей массовых пиков имели преимущественно статистический характер. Для их минимизации в экспериментах увеличивалось время накопления сигнала и количество повторных измерений для каждого массового пика. Величина погрешности измерения сигналов зависела от ряда факторов — уровня фонового сигнала, концентрации в пламени анализируемого соединения, а также чувствительности установки к данному веществу. В большинстве случаев эта погрешность не превышала 20%.

Несмотря на относительно высокую погрешность в определении мольных долей радикалов, их относительное изменение при варьировании давления регистрировалось с существенно большей точностью. Эта характеристика в основном определялась статистическими ошибками измерений интенсивности соответствующих массовых пиков.

2.5. Методики определения температуры в пламени

В работе применялись два различных метода определения «возмущенных» профилей температуры в пламенах, которые затем использовались при моделировании структуры пламен, чтобы учесть охлаждающее влияние зонда. Микротермопарный метод использовался для измерения температуры в пламенах при давлениях от 1 атм и выше, а при пониженных давлениях использовался так называемый метод «пневматического» зонда. Оба подхода имеют свои преимущества и недостатки, однако дают весьма близкие результаты.

2.5.1. Микротермопарная методика

В экспериментах при 1-6 атм использовались тонкие термопары S типа (Pt-Pt/10%Rh). Они изготавливались путем точечной сварки отрезков 0,02, 0,03 или 0,05 мм проволоки из соответствующих материалов длиной около 10-15 мм. При этом качество полученного спая контролировалось под микроскопом. Готовый чувствительный элемент крепился к выводам большего диаметра (~0,2 мм). Конструкция термопарного узла схематично показана на Рисунке 13. Чтобы минимизировать механические деформации термопары во время эксперимента, конструкция узла предусматривала компенсационные пружины: один их конец фиксировался на тонкостенных керамических держателях, другой — на подводящих проводах.

Для снижения каталитического влияния поверхность термопары покрывалась тонким слоем диоксида кремния, осаждение которого производилось, помещая термопару в пламя спиртовки, заправленной смесью этанола и небольшого количества полиметилсилоксановой жидкости ПМС-100. Толщина покрытия SiO_2 составляла, как правило, 0,01-0,02 мм. Длина рабочего участка термопары подбиралась немного большей, чем диаметр матрицы горелки, а сам он во время эксперимента располагался параллельно поверхности горелки с фиксированным расстоянием «спай-кончик зонда» (см. Рисунок 14). При этом само это расстояние в экспериментах обычно выбиралось равным ~0.1 мм.

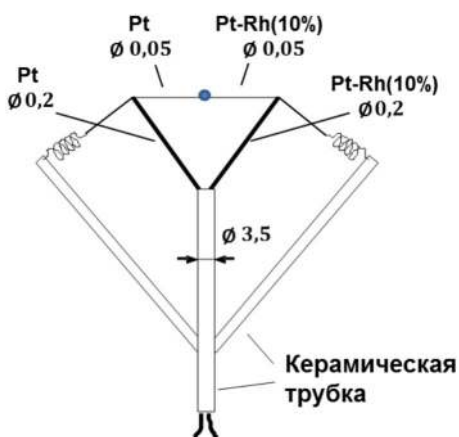


Рисунок 13. Схема конструкции термопарного узла.

Из-за излучательных потерь спай термопары в пламени нагревается слабее, чем окружающий газ, поэтому измеряемая температура не совпадает с действительной и требует внесения поправки. Оценка поправки производилась из предположения конвективно-радиационного баланса между термопарой и окружающим газом:

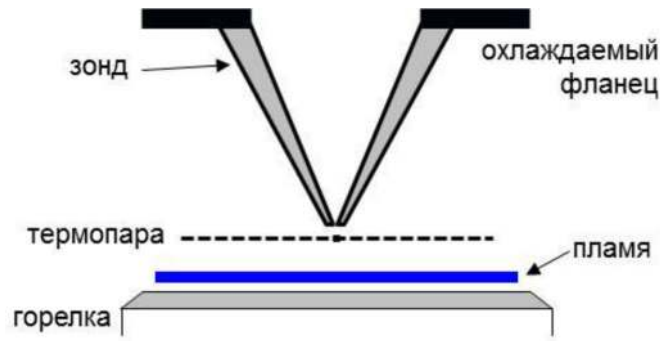


Рисунок 14. Расположение термопары при измерении температуры в пламени.

$$\alpha(T_g - T_{tc}) = \varepsilon\sigma(T_{tc}^4 - T_w^4)$$

$$T_g = T_{tc} + \varepsilon\sigma(T_{tc}^4 - T_w^4) \frac{d}{\lambda Nu},$$

где T_{tc} – температура спая термопары, T_g – температура газа, T_w – температура окружающей среды, d – диаметр термопары, ε – степень черноты термопары, σ – постоянная Стефана-Больцмана, α – коэффициент теплообмена между термопарой и газом, λ – коэффициент теплопроводности газа, $Nu = \alpha d / \lambda$ – число Нуссельта [143]. Для цилиндра, обтекаемого горячим газом в литературе предложено много различных соотношений, связывающих Nu с другими критериями подобия [453]. В частности, один из них был предложен Кескеном [454] и использовался многими исследователями [64, 73, 355], а также в этой работе для оценки радиационной поправки к показаниям термопар:

$$\Delta T = T_g - T_{tc} = \frac{1}{\lambda} [1.25 \cdot \varepsilon \cdot \sigma \cdot d^{\frac{3}{4}} \cdot (T_{tc}^4 - T_w^4) \cdot (\eta / \rho v)^{\frac{1}{4}}],$$

где η , ρ и v – вязкость, плотность и скорость газа, соответственно.

Измерения температурных профилей в одном пламени повторялись несколько раз. Максимальный разброс измеренных значений температуры не превышал, как правило, ± 50 К. Однако в пламени градиенты температуры, согласно термопарным измерениям, достигают ~ 2500 К/мм при 1 атм и ~ 10000 К/мм при более высоких давлениях. Таким образом, точность измерения температуры в зоне пламени, где имеют место эти градиенты температуры, оценивалась как диаметр термопары, умноженный на величину градиента температуры. Для пламени при атмосферном давлении эта погрешность составляет около ± 50 К (т.е. аналогична заявленной выше). Для пламен при повышенных давлениях величина неопределенности составляет около ± 150 К (на расстояниях от горелки менее $\sim 0,2$ мм).

2.5.2. Метод «пневматического» зонда

Метод основывается на том, что массовый расход газа w при адиабатическом истечении в вакуум через отверстие площади S_x связан с его начальным давлением p и температурой T следующим образом [455]:

$$w = S_x \cdot p \cdot (\gamma M / RT)^{1/2} \cdot (2/(\gamma + 1))^b, \quad (2.10)$$

где γ – показатель адиабаты, M – молекулярная масса газа, R – газовая постоянная, $b = (\gamma + 1)/2(\gamma - 1)$. Сложность применения этой формулы состоит в том, что реагирующий газ на разных расстояниях от горелки имеет разные характеристики, которые трудно отследить, не прибегая к численному моделированию, а также в том, что она не учитывает «шероховатость» отверстия. Однако, во всех МПМС-экспериментах нами был определен вид функции $FKT(T, T_0)$, которая, по своей сути, и отражает количество газа, поступающего в отверстие пробоотборника, т.е. $w \sim FKT(T, T_0)$. Температурный профиль в возмущенном пламени был определен, таким образом, используя масштабирующее соотношение, аналогично тому, как это было сделано в разделе 2.4.1, используя в качестве T_0 температуру горелки и подбирая в качестве температуры в зоне продуктов горения то значение, при котором рассчитанное положение фронта пламени совпадало с экспериментальным.

2.6. Методика численного моделирования структуры пламени

2.6.1. Краткий обзор программных продуктов

В главе 1 были упомянуты специализированные программные продукты, применяемые для моделирования структуры фронта пламени в различных конфигурациях, включая случаи, актуальные для данной работы — пламя предварительно перемешанной смеси, стабилизированное на плоской проницаемой матрице либо распространяющееся свободно. Все они ориентированы на расчёт стационарных одномерных пламен с учётом детальной химической кинетики. Термохимические свойства веществ в них задаются через полиномиальные аппроксимации NASA, а транспортные характеристики рассчитываются на основе модели Леннарда–Джонса.

Несмотря на общую физическую основу, включающую уравнения сохранения массы, энергии и компонентов, программные реализации отличаются используемыми численными алгоритмами (например, метод Ньютона в PREMIX и более современные решатели нелинейных систем в OpenSMOKE++), устройством встроенных баз данных и уровнем

удобства работы с интерфейсом. Кроме того, различия заключаются в доступности и открытости исходного кода и возможностях интеграции с другими инструментами.

- PREMIX - классический надежный инструмент, разработанный в рамках пакета CHEMKIN, который широко используется для моделирования горения. Ограничением его коммерческой версии (ANSYS CHEMKIN) является относительно устаревшая численная схема и закрытость исходного кода.

- Cantera - современная открытая библиотека, частично повторяющая функционал CHEMKIN. Реализует алгоритм, аналогичный тому, что зашит в коде PREMIX, но использует более гибкую систему работы с транспортными и термодинамическими данными. Поддерживает интеграцию с Python и MATLAB, что существенно облегчает проведение параметрических исследований и постобработку результатов.

- Cosilab - коммерческий пакет, ориентированный на комплексное моделирование процессов горения. Поддерживает как одномерные расчёты, так и многомерные задачи. По сравнению с PREMIX и Cantera обладает более развитым интерфейсом и удобными средствами анализа, однако доступен только в лицензионной версии.

- OpenSMOKE++ - открытый программный продукт, активно развиваемый в последние годы, использует современные численные методы и оптимизирован для высокопроизводительных расчётов.

- FlameMaster - открытый программный пакет для моделирования горения в одномерной и нульмерной постановке задачи. Имеет удобные инструменты для анализа кинетики реакций и анализа чувствительности. Однако его распространённость и поддержка ограничены по сравнению с теми же Cantera или OpenSMOKE++.

- Chemical WorkBench – семейство программных продуктов от Kintech Lab, ориентированное на решение задач проектирования химических процессов и разработки детальных и редуцированных химических моделей для описания процессов в реагирующих средах в газах, плазме и на поверхности раздела газ/твёрдое тело. В отличие от PREMIX или Cantera, Chemical WorkBench изначально проектировался как универсальная среда для проведения термодинамических расчётов, кинетического моделирования и редуцирования механизмов.

В рамках данной работы расчёты выполнялись с использованием программных пакетов PREMIX, Cantera, FlameMaster и Chemical WorkBench. Следует отметить, что при одинаковых исходных условиях и параметрах расчётной сетки все указанные коды обеспечивают сопоставимые результаты как по структуре пламени, так и по его скорости распространения

пламени. Поэтому выбор конкретного инструмента носил во многом субъективный характер и определялся удобством работы, доступностью и особенностями реализации интерфейса.

2.6.2. Математическая постановка задачи расчета структуры пламени

В основе модели распространения одномерного пламени предварительно перемешанной горючей смеси лежит система из $N+3$ уравнений на $N+3$ переменные (Y_i – массовая доля i -ого компонента смеси (всего N компонентов); ρ , v , T – плотность, скорость и температура смеси, соответственно).

Уравнение состояния (идеальный газ):

$$P = \frac{\rho RT}{M}.$$

Уравнение неразрывности:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{1}{S} \frac{\partial}{\partial x} (\rho v S) = 0.$$

Уравнение сохранения массы i -ого компонента смеси (N уравнений):

$$\rho \left(\frac{\partial Y_i}{\partial t} + v \frac{\partial Y_i}{\partial x} \right) = - \frac{1}{S} \frac{\partial}{\partial x} (j_i S) + w_i, 1 \leq i \leq N.$$

Уравнение сохранения энергии:

$$\rho c_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + v \frac{\partial T}{\partial x} \right) = \frac{1}{S} \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda S \frac{\partial T}{\partial x} \right) - \frac{\partial T}{\partial x} \sum_{i=1}^N j_i c_{pi} - \sum_{i=1}^N h_i w_i - \frac{1}{S} \frac{\partial}{\partial x} (q_r S).$$

В этих уравнениях используются следующие обозначения: R – универсальная газовая постоянная, x – пространственная координата, t – время, T – температура, P – давление, ρ – плотность газовой смеси, v – скорость газовой смеси, c_p , λ – теплоёмкость при постоянном давлении и теплопроводность газовой смеси, M – средняя молекулярная масса смеси, S – площадь поперечного сечения трубки тока (по умолчанию принимается постоянной), q_r – тепловой поток, Y_i – массовая доля i -го компонента смеси (N компонентов всего), c_{pi} – теплоёмкость при постоянном давлении i -го компонента, $j_i = \rho Y_i V_i$ – диффузионный поток i -го компонента, где V_i – диффузионная скорость i -го компонента, h_i – удельная энтальпия образования i -го компонента, w_i – массовая скорость образования i -го компонента в химической реакции на единицу объёма.

Каждой реакции назначается константа прямой скорости k_i в модифицированном аррениусовском виде:

$$k_i = A_i T^{n_i} e^{-\frac{E_i}{RT}},$$

где A_i – предэкспоненциальный множитель, n_i – показатель степени при температурном множителе, E_i – энергия активации. Набор реакций и этих трех параметров для каждой и составляют основу химико-кинетического механизма. Выражение для k_i может быть задано в пределе низких и высоких давлений с параметрами переходной зависимости по давлению (обычно используется формат Троэ или PLOG). Константа скорости обратной реакции также может быть задана отдельно, либо рассчитана из константы равновесия, которая, в свою очередь, определяется термодинамикой. Кроме того, для тримолекулярных реакций задается эффективность третьего тела – множитель перед константой скорости, соответствующий разным молекулам, участвующим в этой роли

Зависимость от температуры термодинамических параметров компонентов (теплоемкости C_p^0 , энтальпии H_T^0 , энтропии S_T^0 при 1 атм для 1 моля) задается в виде полиномов:

$$\frac{C_p^0}{R} = a_{p,1}^0 + a_{p,2}^0 T + a_{p,3}^0 T^2 + a_{p,4}^0 T^3 + a_{p,5}^0 T^4$$

$$H_T^0 = a_{p,6}^0 R + \int_{T=298}^T C_p^0 dT$$

$$S_T^0 = a_{p,7}^0 R + \int_{T=298}^T \frac{C_p^0}{T} dT.$$

Для каждого компонента приводятся по два набора коэффициентов $a_{p,1}^0 - a_{p,7}^0$ для высоких и низких температур с целью более точной аппроксимации.

Диффузионная скорость каждого компонента смеси описывается моделью многокомпонентной диффузии:

$$V_i = \frac{1}{X_i M} \sum_{j=1}^i M_j D_{ij} \frac{dX_j}{dx} - \frac{D_i^T}{\rho Y_i} \frac{1}{T} \frac{dT}{dx},$$

где M_j – молекулярная масса j ого компонента, или моделью диффузии, усредненной по смеси:

$$V_k = -D_{km} \frac{1}{C_k} \frac{dC_k}{dx} - \frac{D_k^T}{\rho Y_k} \frac{1}{T} \frac{dT}{dx},$$

где $D_{im} = \frac{1-Y_i}{\sum_{j \neq i} \frac{X_j}{D_{ji}}}$ $D_{km} = \frac{1-Y_k}{\sum_{j \neq k} \frac{C_j}{D_{jk}}}$ - усредненный для смеси коэффициент диффузии, D_{ji} и

D_{ij} - бинарные коэффициенты диффузии, D_i^T - коэффициенты термодиффузии. Бинарные коэффициенты диффузии для каждой пары компонентов выражаются, используя приближение Чепмена-Энскога, через параметры межмолекулярного взаимодействия, которое, в свою очередь, задается потенциалом Леннарда-Джонса (6-12).

В зависимости от вида задачи (свободное распространение пламени или стабилизированное на горелке пламя) по-разному определяются граничные условия. Для стационарного пламени, стабилизированного на горелке, фиксируется массовый расход горючей смеси ρv . На холодной границе фронта задаются температура и массовые скорости компонентов в соответствии с начальными условиями. На горячей границе полагают равными нулю градиенты температуры и концентраций всех веществ, что обеспечивает отсутствие диффузионных потоков массы и энергии через эту границу. Температурный профиль $T(x)$ может быть также задан в каждой точке x , что позволяет учесть охлаждающее влияние пробоотборника, если его взять из эксперимента. В этом случае нет необходимости решать уравнение сохранения энергии.

В случае свободно распространяющегося пламени массовый расход горючей смеси не задаётся явно, а определяется как собственное значение вышеприведенной системы уравнений. Для замыкания задачи вводится дополнительное граничное условие. Обычно в качестве такого условия фиксируется температура в выбранной точке расчетной области. Это обеспечивает пренебрежимо малые градиенты концентраций компонентов и температуры на холодной границе, что эквивалентно отсутствию теплового потока в горелку. Такого рода расчеты проводились с целью вычисления скорости свободного распространения пламени с целью валидации химико-кинетических механизмов.

Таким образом, система уравнений (2.4)–(2.7), совместно с заданными входными параметрами и граничными условиями, образует замкнутую краевую задачу. Она решается численными методами на основе конечных разностей, реализованными в упомянутых пакетах. Результатом расчёта является совокупность распределений мольных долей компонентов, температуры и других характеристик вдоль координаты.

2.6.3. Анализ путей реакций

Детальные химико-кинетические механизмы часто включают сотни химических компонентов и тысячи элементарных реакций, что делает их анализ чрезвычайно сложной задачей. Для установления связей между глобальными характеристиками системы и отдельными реакционными путями широко применяются методы численного анализа кинетических схем. Наибольшее распространение получили анализ чувствительности и анализ скоростей образования и расходования компонентов (rate-of-production analysis или ROP-анализ).

Анализ чувствительности позволяет количественно оценить, насколько решение системы уравнений, описывающих пламя или процессы в реакторе, зависит от вариации отдельных параметров модели. По сути, этот метод сводится к вычислению частных производных

некоторого глобального параметра \mathcal{L} , например, температуры, концентрации определённого компонента, времени задержки воспламенения, скорости распространения пламени и т.п., по константам скоростей различных реакций (для удобства, по их предэкспонентам A_i). Обычно для этого используют нормированные коэффициенты чувствительности:

$$S_i = \frac{A_i}{\mathcal{L}} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial A_i}.$$

Знак коэффициента чувствительности имеет физический смысл: положительные значения означают, что увеличение константы скорости данной реакции ускоряет процесс (например, сокращает время воспламенения или увеличивает скорость горения), тогда как отрицательные значения указывают на ингибирующую роль реакции. Следует отметить, что чувствительность может существенно изменяться в зависимости от условий, в том числе от положения относительно фронта пламени.

ROP-анализ позволяет непосредственно проследить химические пути превращения веществ и определить, за счёт каких реакций они преимущественно образуются и расходуются, то есть для каждой реакции можно определить её частный вклад в образование или расходование данного компонента и, таким образом, проанализировать «химические потоки» через разные реакционные каналы.

Различают два основных подхода: локальный ROP-анализ и интегральный. Первый выявляет мгновенные вклады реакций в образование или расходование вещества в конкретной точке пламени, когда имеет место определенная температура, состав и т.п. Такой подход удобен для анализа пламен, где ожидаются несколько зон образования и расходования одного компонента. Например, в случае «холодных» пламен радикалы OH и HO₂ имеют две зоны образования по разным реакциям. Однако при высокотемпературном горении углеводородов (имеется ввиду, когда разветвление идет в основном по пути $\text{H} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{O} + \text{OH}$) все процессы идут в основном в одной узкой зоне пламени и потому интегральный ROP-анализ более удобен с точки зрения обработки данных. В этом случае учитываются суммарные вклады реакций по всей области пламени. В случае одномерного пламени интегральная скорость образования/расходования компонента по i -ой реакции Ω_i (моль/см³) рассчитывалась, как было предложено Хелдом и Драером [456]:

$$\Omega_i = \int_0^\infty \omega_i dt = \int_0^\infty \frac{\omega_i}{v} dx$$

где ω_i - локальная скорость i -ой реакции (моль/см³с), v - локальная скорость газа (см/с), x - расстояние от горелки (интегрирование проводится по всей зоне пламени). Для расчета общей интегральной скорости образования/расходования интересующего компонента было проведено суммирование

по всем реакциям, связанным с его участием. Соответственно, процентный интегральный вклад i -ой реакции в общую скорость расходования вычислялся как отношение $\Omega_i / \sum_j \Omega_j$.

2.7. Обоснование метода МПМС для исследования структуры пламен

Метод МПМС давно зарекомендовал себя как эффективный инструмент для исследования химической структуры ламинарных пламен при атмосферном и пониженном давлении. Было показано, что при таких условиях искажения, вносимые пробоотборным зондом, могут быть учтены, что обеспечивает возможность адекватного сопоставления с результатами численного моделирования и успешной валидации кинетических механизмов.

В частности, автором совместно с коллегами П.А. Сковородко, О.П. Коробейниковым, А.Г. Шмаковым и А.Г. Терещенко [145, 457, 458] было продемонстрировано это путем сопоставления экспериментально измеренных на ЭИ-МПМС-установке профилей мольных долей основных компонентов (CH_4 и H_2O) в пламени предварительно перемешанной смеси $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}=0,06/0,15/0,79$, стабилизированном на горелке с 16 мм матрицей при 1 атм, с результатами трех наборов расчетных данных (Рисунок 15). Один из них был получен расчетом профилей с использованием кода PREMIX с опцией решения уравнения сохранения энергии (невозмущенные профили), другой - используя тот же код, но, применяя измеренный с помощью термопары профиль температуры вблизи зонда (возмущенные профили), а третий набор был получен путем прямого численного моделирования (П.А. Сковородко) реагирующего течения вблизи конического зонда в рамках решения системы уравнений Навье-Стокса в цилиндрически симметричной постановке (2D), когда пробоотборник был расположен на различных расстояниях от горелки. Для уменьшения вычислительных затрат 2D моделирование проводилось, используя источники членов в уравнении диффузии, которые обеспечивали заданное распределение концентраций метана и воды в невозмущенном пламени. Аналогично были заданы источники в уравнении энергии, чтобы обеспечить распределение температуры как в невозмущенном пламени (без зонда). В качестве граничных условий на поверхности зонда было задано распределение температуры, полученное экспериментально с помощью термопары (Рисунок 16).

Как видно из Рисунка 15, расчётные возмущённые профили (3, 4 и 7) сдвинуты относительно невозмущённых (1 и 5) вниз по потоку, что качественно хорошо согласуется с экспериментальными данными (2 и 6). При этом стоит отметить, что измеренный профиль мольной доли CH_4 даже лучше согласуется с возмущенным (профиль 4), чем с тем, что получен в 2D-расчетах (профиль 3). Количественное совпадение между профилями 2 и 3, а также 6 и 7 не

столь точное; однако, с учётом существенных упрощений, допущенных при двумерном моделировании, полученные результаты можно считать весьма удовлетворительными.

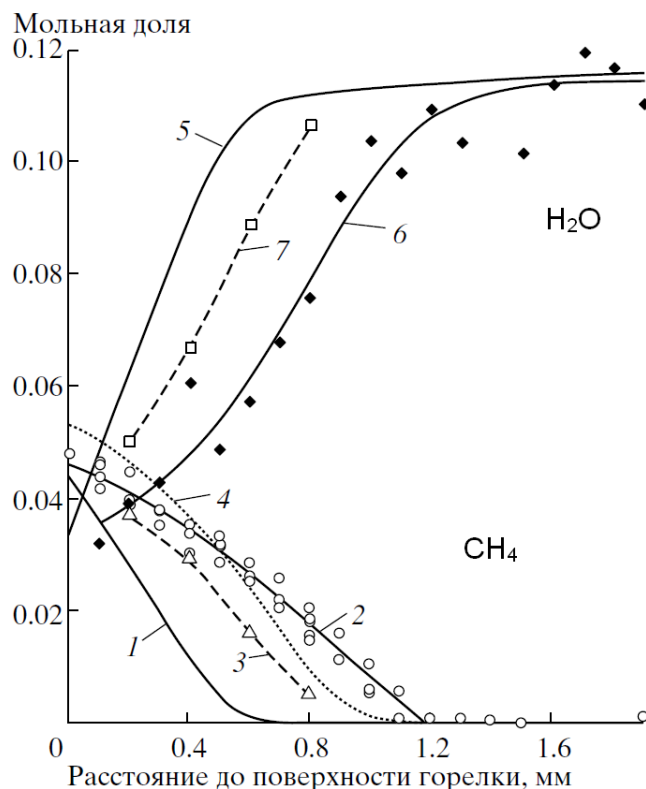


Рисунок 15. Профили мольной доли, соответственно, CH_4 и H_2O в пламени $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$: 1 и 5- невозмущенные, 2 и 6 – экспериментальные (точки и сплайн), 3 и 7 – получены прямым численным моделированием течения вблизи зонда, 4 – возмущенный профиль CH_4 .

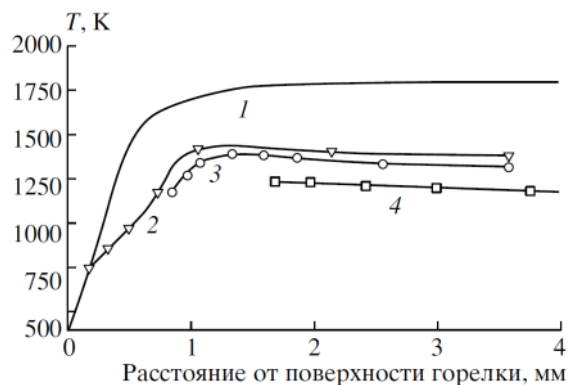


Рисунок 16. Профили температуры в невозмущенном пламени (1) и в трех различных точках на поверхности зонда: 2 – на торце, 3 и 4 – на стенке зонда на 0,76 и 1,56 мм, соответственно.

Однако обоснований применения аналогичных подходов для учета зондовых возмущений при исследовании структуры пламен при повышенных давлениях (выше 1 атм) ранее не было предложено, а влияние зонда и связанных с ним возмущений пламени в таких условиях оставалось неизученным. В настоящей работе эта задача была поставлена и решена.

Как уже отмечалось, наиболее существенным фактором, определяющим эти искажения, является сток газа в зонд и связанное с ним возмущение полей скоростей, концентраций и температуры вблизи области отбора пробы. Как видно из классической формулы (2.10), массовый расход газа через отверстие зонда пропорционален давлению p . Этот расход, в свою очередь, равен $\rho v S$, где ρ и v - плотность и скорость газа до того, как начинается ускорение потока за счет всасывания, а S - эффективное сечение в области вверх по потоку, откуда газ поступает в зонд (Рисунок 17). Площадь S фактически определяет объём отбираемого газа и, следовательно, степень возмущения пламени.

В наших экспериментах массовый расход смеси через горелку обычно поддерживался постоянным в диапазоне изучаемых давлений 2–5 атм, поэтому, исходя из того, что $S \sim p S_x$, следует, что возмущающее действие зонда возрастает как с увеличением давления, так и с диаметром отверстия. Так, численные исследования Каракайи и соавторов [99] показали, что увеличение отверстия зонда вызывает сильное искривление линий тока и попадание в зонд проб газа с различными временами пребывания в пламени. При повышении давления ожидаются аналогичные эффекты.

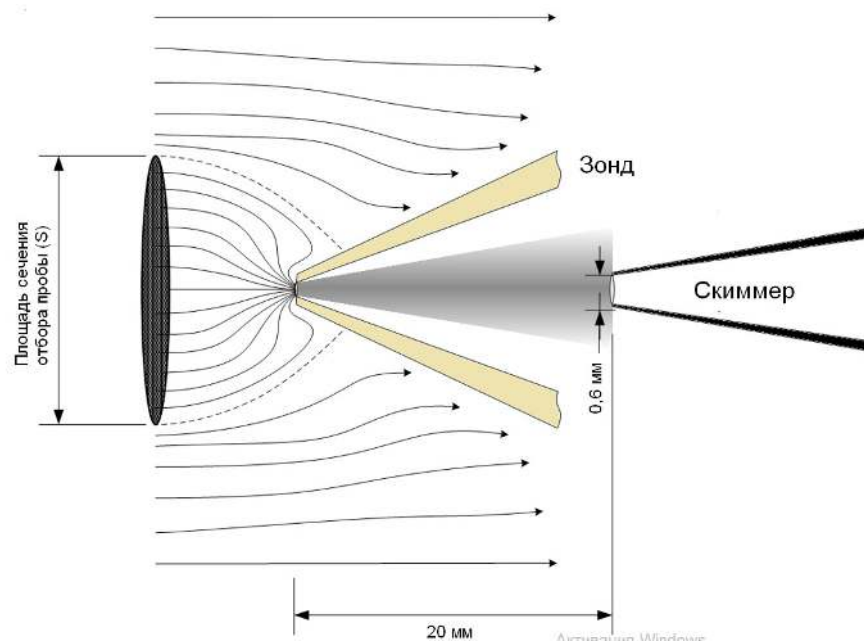


Рисунок 17. Схематическое изображение линий тока вблизи пробоотборника (без соблюдения масштаба).

Для количественной оценки влияния зонда на структуру пламени при разных давлениях были проведены прямые двумерные численные симуляции конфигурации «пламя–зонд» в программном пакете ANSYS Fluent [459]. Расчеты выполнялись Большовой Т.А. Решались уравнения Навье–Стокса в стационарной постановке с использованием Pressure-Based алгоритма коррекции давления. Для снижения вычислительных затрат использовался редуцированный

кинетический механизм, включающий 42 компонента и 99 реакций. Его построение выполнялось по алгоритму, подробно описанному в нашей работе [101]. Суть метода заключается в итеративном применении оптимальной последовательности техник сокращения: анализа графа прямых связей (Directed Relation Graph - DRG), ROP-анализа и метода вычислительных сингулярных возмущений (CSP). За основу в качестве детального механизма был использован AramcoMech 2.0. В качестве физической модели для редукции использовался адиабатический калориметрический реактор, имитирующий процессы самовоспламенения. Такой подход обеспечивает симуляцию всех основных стадий горения — от инициирования до разветвления цепей и образования основных продуктов. В качестве исходной рассматривалась богатая смесь ($\phi=1,5$) пропилен/кислород/аргон с молярным соотношением 5,4/16,2/78,4 (результаты экспериментальных исследований структуры пламени этой смеси методом МПМС описаны в главе 4). Начальная температура изменялась в пределах 600–2500 К. В процессе редукции контролировались следующие целевые параметры: время задержки воспламенения, максимальная температура пламени и максимальные концентрации ключевых радикалов (Н, О, ОН). Критерием сохранения предсказательной способности редуцированной схемы являлось совпадение профилей мольных долей компонентов, которые включены в сокращённую модель, рассчитанных в пламени, стабилизированном на плоской горелке, с результатами, полученными на основе детального механизма (эти результаты также подробно описаны в разделе 4.3). Сравнение показало, что пространственные распределения мольных долей основных компонентов в пламени, рассчитанные по полной и редуцированной схемам, находятся в отличном согласии. Это подтвердило корректность выбора процедуры редукции и позволило использовать полученный механизм в двумерных расчётах реагирующего течения в конфигурации «пламя–зонд».

Схема расчетной области для численного решения цилиндрически симметричной задачи для описания течения вблизи пробоотборника при 2 и 5 атм показана на Рисунке 18. Левую и правую границы области принимали проницаемыми, причём левая соответствовала поверхности горелки. Параметры на этой границе задавались в соответствии с экспериментом: свежая смесь при температуре 368 К, давлении 2 или 5 атм, массовом расходе $0.1026 \text{ г/см}^2\cdot\text{с}$ и нулевой радиальной скорости. На правой границе внутри зонда задавалось давление 10^{-3} Торр, что соответствует условиям в первой ступени откачки в установке. Геометрия пробоотборного зонда в модели соответствовала зонду, который использовался в экспериментах. Для внутренних стенок зонда принимались адиабатические условия, а на наружной поверхности, включая торец, предполагалась сопряженная граница. Температура внешней стенки на расстоянии 10 мм от торца зонда задавалась равной 1000 К, согласно измерениям, выполненным с помощью термопары.

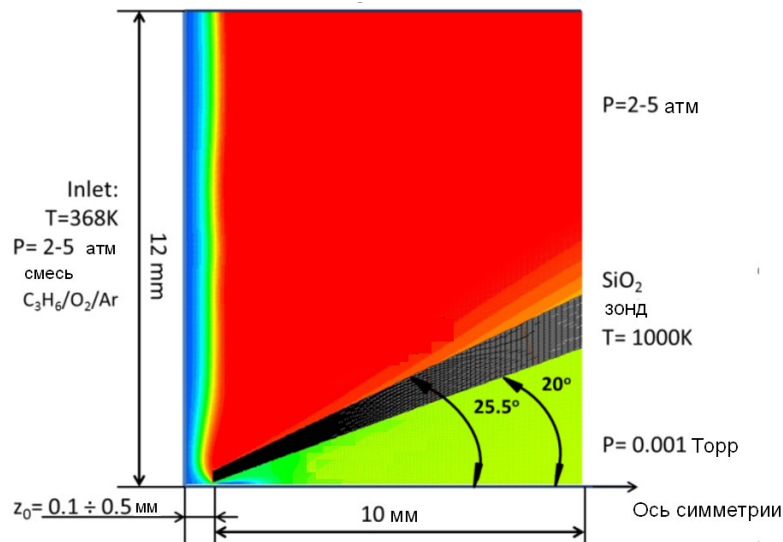


Рисунок 18. Расчетная область для 2D симуляции реагирующего течения вблизи кварцевого конического пробоотборника, размещенного в пламени предварительно перемешанной смеси пропилен/кислород/аргон при давлениях 2 и 5 атм. Левая граница – поверхность горелки.

Для области внутри зонда расчеты течения проводились также в рамках решения уравнений Навье–Стокса. Однако важно подчеркнуть, что эти результаты можно корректно интерпретировать только для расстояний внутрь от среза отверстия зонда, не превышающих 2–3 его диаметров. При больших расстояниях условие применимости модели (число Кнудсена < 0.05 [460]) нарушается. Поэтому двумерные распределения температуры и мольных долей компонентов представлены ниже только для области вне зонда.

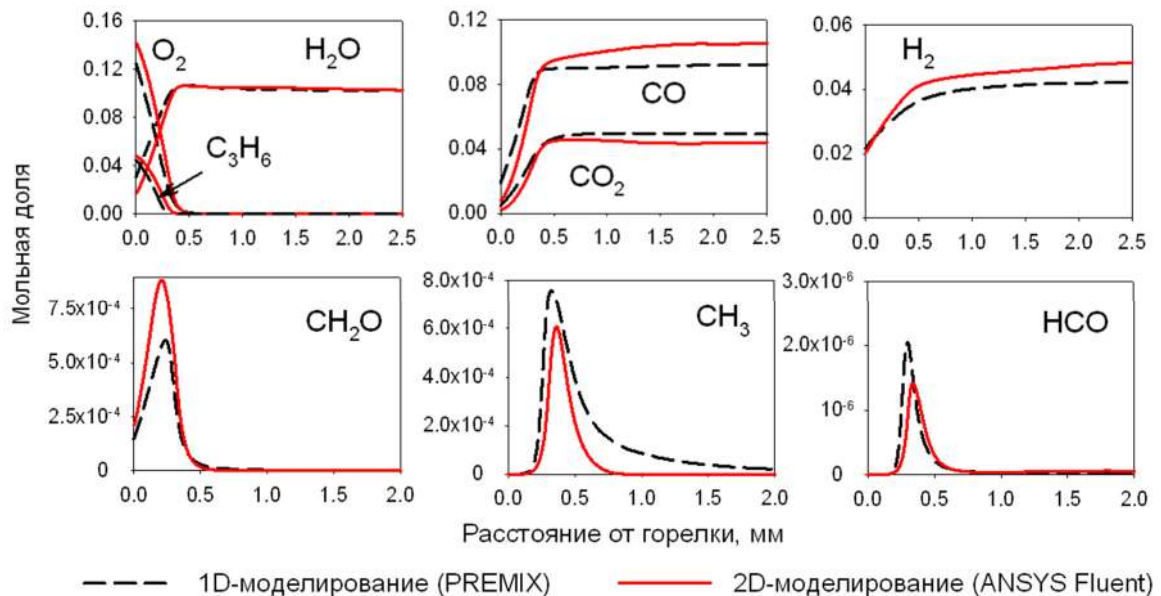


Рисунок 19. Сравнение профилей мольных долей некоторых компонентов невозмущенного пламени пропилена при 5 атм, рассчитанных с использованием редуцированной модели химической кинетики в одномерной и двумерной постановке.

Для проверки корректности описанного подхода моделирования течения был выполнен сопоставительный анализ результатов одномерных и двумерных расчётов. На Рисунке 19 показано сравнение профилей мольных долей некоторых соединений в невозмущённом пламени, рассчитанных в одномерной постановке с использованием классического кода PREMIX и в двумерной постановке с использованием ANSYS Fluent при тех же условиях (при 5 атм). Видно, что для реагентов, основных продуктов и большинства промежуточных соединений результаты обоих подходов находятся в хорошем согласии (различие не превышает экспериментальной ошибки измерений).

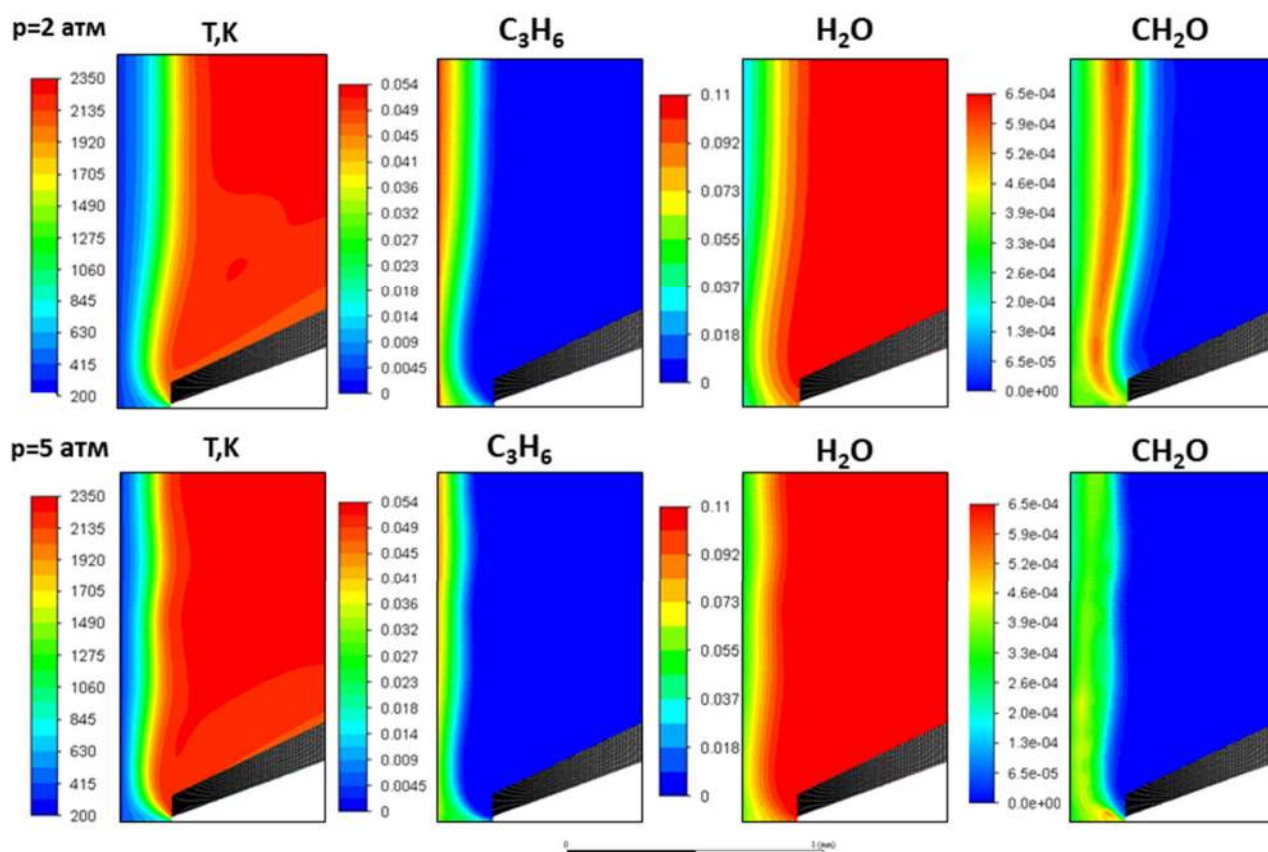


Рисунок 20. Рассчитанные двумерные поля температуры и мольных долей пропилена, H_2O и формальдегида в пламенах при 2 атм (сверху) и 5 атм (снизу). Расстояние между торцом зонда и горелкой $z_0=0.2$ mm.

Однако при введении зонда в реакционную зону расчёты выявляют его заметное влияние на структуру пламени. В качестве примера на Рисунке 20 представлены рассчитанные двумерные поля температуры и мольных долей отдельных соединений (пропена как топлива, воды как основного продукта и формальдегида как характерного промежуточного соединения) для давлений 2 и 5 атм при расстоянии между кончиком зонда и поверхностью горелки $z_0=0.2$ мм. Как видно, при повышении давления пламя «прижимается» к поверхности горелки, а влияние

зонда на течение и распределение компонентов усиливается. Характер зондового возмущения аналогичен наблюдавшимся ранее при пониженном и атмосферном давлении [74, 99, 141, 145, 148, 151] и проявляется как сток газа в зонд и локальное его охлаждение.

Как уже обсуждалось в главе 1, присутствие зонда в пламени при пониженном или атмосферном давлении приводит к «растяжению» структуры фронта. Для сопоставления экспериментальных данных, полученных методом МПМС, с результатами одномерных расчётов ранее был успешно применён следующий подход: одномерные симуляции выполнялись с использованием измеренного «возмущённого» температурного профиля (обычно по термопаре, установленной на оси зонда на расстоянии 2–3 его диаметров вверх по потоку), а все экспериментальные профили молярных долей сдвигались вверх по потоку на величину, компенсирующую сток газа в отверстие зонда. Такой приём позволяет сопоставлять данные эксперимента и расчёта для валидации кинетических моделей.

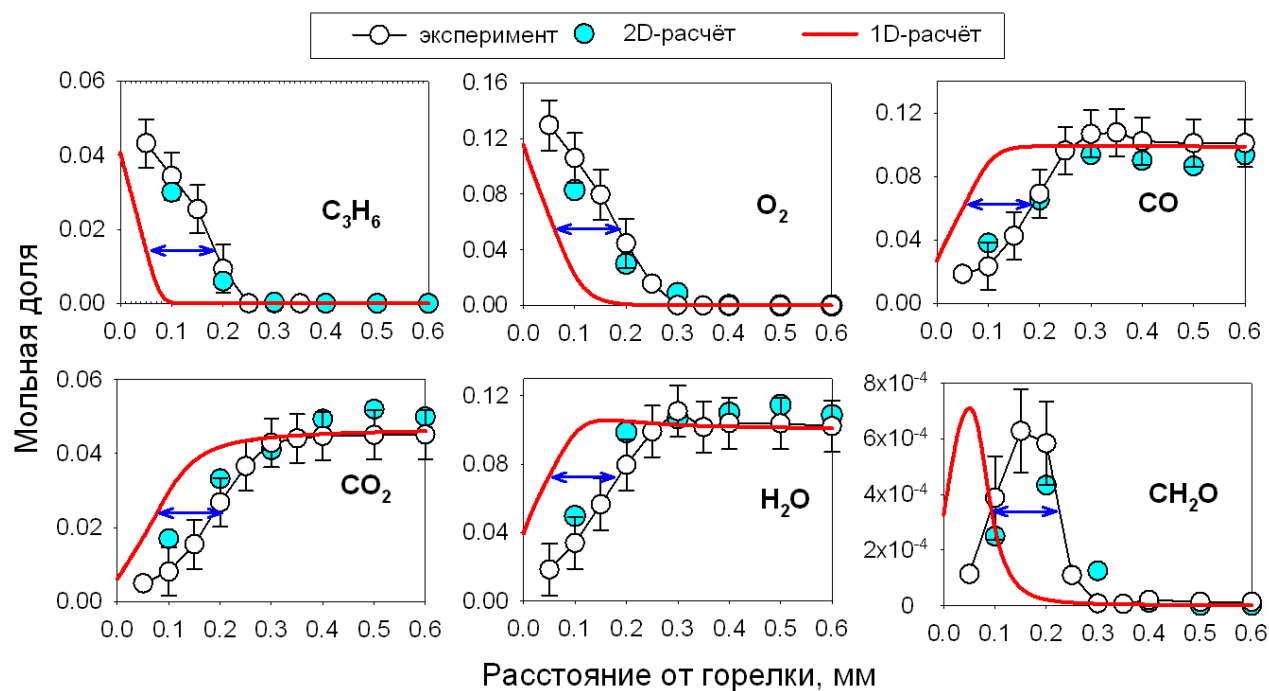


Рисунок 21. Экспериментальные и рассчитанные профили молярной доли некоторых ключевых компонентов в пламени пропилена при 5 атм. Данные 2D расчета отражают молярную долю компонентов на входе в зонд в центре отверстия. 1D расчет выполнен с использованием «возмущенного» профиля температуры, измеренного термопарой. Длины стрелок, показывающих кажущийся сдвиг профилей, одинаковы и соответствуют 0,1 мм.

В данной работе этот подход был проверен для ламинарных предварительно перемешанных пламён при давлениях до 5 атм. На Рисунке 21 приведено сравнение трёх наборов данных для пламени при 5 атм: экспериментальных данных, двумерных расчётов (значения молярных долей на оси зонда на входе в отверстие, когда он располагался на расстояниях $z_0 = 0.1\text{--}0.6$ мм) и одномерного расчета в PREMIX с использованием «возмущённого» температурного профиля.

Видно, что экспериментальные данные хорошо согласуются с результатами двумерного моделирования, что подтверждает корректность как самой методики 2D-моделирования, так и редуцированной кинетической схемы, использованной в расчётах.

При этом наблюдается систематический сдвиг экспериментальных и двумерных профилей относительно одномерных результатов примерно на 0.1 мм вниз по потоку. Таким образом, простое смещение экспериментальных данных навстречу горелке на эту величину позволяет учесть эффект стока газа в зонд и согласовать экспериментальные профили с одномерными расчётами.

Однако, 2D-моделирование показало зависимость состава газа на входе в зонд от радиальной координаты и давления. На Рисунке 22 в качестве примера показана радиальная зависимость мольной доли различных промежуточных продуктов пламени (H , C_2H_2 , C_2H_4) на срезе отверстия зонда при 2 и 5 атм. Видно, что при 2 атм мольная доля атомов H практически одинакова на оси и у периферии отверстия, тогда как при 5 атм концентрация H на периферии в ~ 2.5 раза выше, чем в центре. Для C_2H_4 аналогично наблюдается более сильная радиальная неоднородность с ростом давления. Это объясняется, по всей видимости, разными временами пребывания газа: порции газа, поступающие к краю отверстия, проходят более длительный путь в пламени, при этом разность времен пребывания разных порций газа становится больше с повышением давления. Тем не менее, стоит отметить, что, например, для ацетилена радиальная неоднородность практически незаметна с повышением давления.

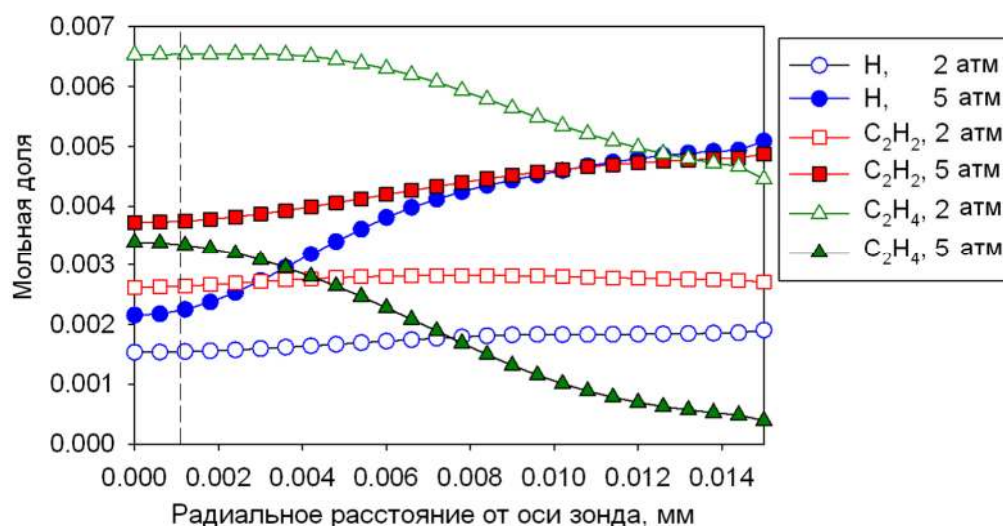


Рисунок 22. Рассчитанное (Ansys Fluent) радиальное распределение мольной доли различных интермедиатов (H , C_2H_2 , C_2H_4) на срезе отверстия пробоотборника в пламени пропилен/ O_2 /Ar при 2 и 5 атм. Расстояние от поверхности горелки до отверстия пробоотборника - 0.2 мм.

На первый взгляд радиальные неоднородности для некоторых компонентов могут вносить значительную погрешность в результаты измерений их мольной доли. Однако следует обратить внимание на то, что через скиммер (диаметр отверстия 0,6 мм), разделяющий первую и вторую вакуумные камеры установки, проходит только центральная часть молекулярного пучка, сформированного в расширяющемся канале зонда. Учитывая, что расстояние между отверстиями пробоотборного зонда и скиммера составляет 20 мм (Рисунок 17), и пренебрегая радиальной диффузией при адиабатическом расширении в канале пробоотборного зонда, легко оценить, что через отверстие скиммера проходит лишь часть газа в пределах $\sim 0,001$ мм от осевой линии в апертуре зонда. Как показано на Рисунке 22, в пределах этого радиального расстояния (отмечено пунктирной линией) состав газа однороден в диапазоне давлений 2–5 атм. Следовательно, ожидается, что зависимость от давления возмущающего эффекта зонда, проявляющегося в стоке газа в отверстие, будет весьма незначительным. Таким образом, проведённый анализ показывает, что, по крайней мере, при давлениях 2-5 атм применение «традиционной» методики учета зондовых возмущений вполне обосновано, а метод МПМС остаётся надёжным инструментом для исследования структуры пламен и в условиях повышенного давления.

ГЛАВА 3. ВОДОРОД И ЕГО СМЕСИ С МОНООКСИДОМ УГЛЕРОДА

3.1. Структура пламени водорода при давлениях 1-5 атм

Методом ЭИ-МПМС исследовались пламена смеси водород/кислород/аргон, стабилизированные при давлениях 1, 3 и 5 атм. Пламя при атмосферном давлении стабилизировалось на горелке с перфорированной матрицей диаметром 16 мм, а при повышенных давлениях была использована горелка с пористой матрицей диаметром 6 мм и толщиной 3 мм. Последняя была установлена в камере высокого давления. Температура горелок поддерживалась равной 333 К. Исследовались три стехиометрических пламени одинакового молярного состава ($\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}=13.33/6.67/80\%$) при давлениях в 1, 3 и 5 атм. Линейные скорости горючих смесей на поверхности горелки при указанных давлениях были равны 44,9, 39,9 и 23,9 см/с, соответственно. Отбор пробы из пламени производился при помощи кварцевого конического зонда с диаметром отверстия 40 мкм. Проводились также эксперименты по исследованию структуры пламени смесей $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ при 1 атм, однако полученные данные продемонстрировали те же ключевые тенденции, что и в смесях с аргонном, поэтому ниже будут обсуждаться только результаты для смесей $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$.

В пламенах водорода, стабилизированных в указанном интервале давлений, удалось впервые экспериментально обнаружить и получить профили мольной доли всех компонентов, а именно: Н, О, ОН, HO_2 , H_2O_2 , H_2 , O_2 , Ar. Полученные профили были сопоставлены с рассчитанными с помощью кода PREMIX с использованием двух детальных химико-кинетических механизмов, предложенных Конновым [163] и Бёрком и др. [461]. Оба механизма были проверены их авторами на основе многочисленных экспериментальных данных, опубликованных ранее. В частности, модель Коннова адекватно описывает задержки воспламенения, окисление, скорость и структуру пламен смесей водород/кислород/инертный разбавитель [163]. Авторы [461] показали, что их модель удовлетворительно воспроизводит ранее полученные экспериментальные данные и подчеркнули, что она особенно хорошо описывает данные по скорости распространения пламени при повышенных давлениях, а также по концентрациям соединений, образующихся после воспламенения в ударных трубах.

Профили температуры, измеренные в пламени при атмосферном и повышенном давлении, представлены на Рисунке 23. Как видно, ширина зоны пламени значительно уменьшается с ростом давления от 1 до 3 атм: при 1 атм она составляет около 1,2 мм, а при 3 атм — 0,5 мм. Дальнейшее увеличение давления от 3 до 5 атм приводит к небольшому уменьшению ширины

зоны пламени (от 0,5 до 0,4 мм), и при этом максимальная температура в пламени понижается примерно на 80 К. Последнее обстоятельство связано с увеличением потерь тепла в горелку за счет приближения реакционной зоны к ее поверхности.

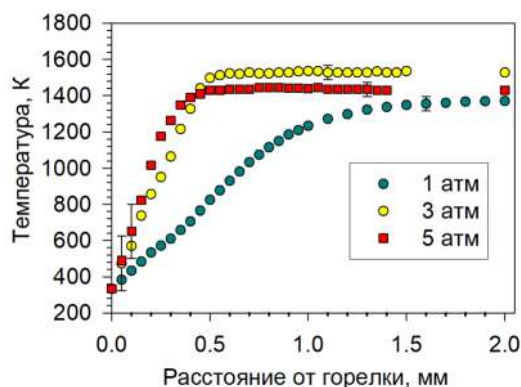


Рисунок 23. Измеренные температурные профили в стехиометрических пламенах $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$.

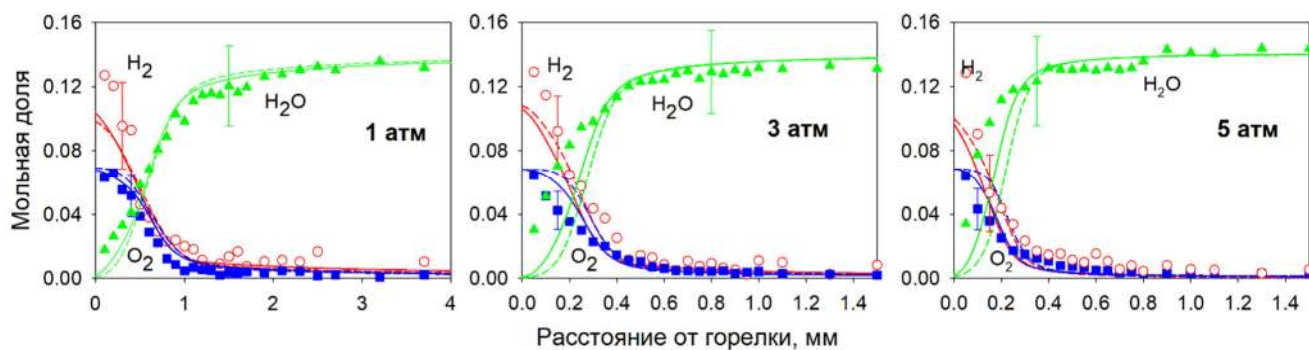


Рисунок 24. Профили мольной доли основных стабильных компонентов в стехиометрических пламенах $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ при разных давлениях. Точки: экспериментальные данные, линии: моделирование (сплошная линия: механизм Коннова [163]; пунктирная линия: механизм Бёрка и др. [461]).

На Рисунке 24 экспериментальные профили мольной доли H_2 , O_2 и H_2O при 1, 3 и 5 атм сопоставлены с рассчитанными. Как можно видеть, рассматриваемые механизмы довольно хорошо описывают данные измерений, но при этом рассчитанные профили слегка отличаются друг от друга, что уже является индикатором различий в предполагаемой разными авторами кинетике отдельных элементарных стадий.

Измеренные и рассчитанные профили мольной доли основных радикалов пламени (H , O и OH) показаны на Рисунке 25. Ввиду того, что точность определения абсолютных мольных долей радикалов довольно низкая (в пределах фактора 2), можно утверждать, что согласие между экспериментальными данными и результатами моделирования для всех давлений в целом довольно хорошее. Необходимо обратить особое внимание на хорошее согласие предсказаний и измерений профилей мольной доли атомов O . Их удалось обнаружить методом МПМС только в

пламени чистого водорода, где нет других соединений, дающих вклад в массовый пик с $m/z=16$. Следует отметить, что механизм Бёрка и др. предсказывает более низкие максимальные молярные доли радикалов, чем механизм Коннова. Однако из-за довольно высокой экспериментальной погрешности трудно судить о том, какой из них лучше описывает концентрации этих радикалов.

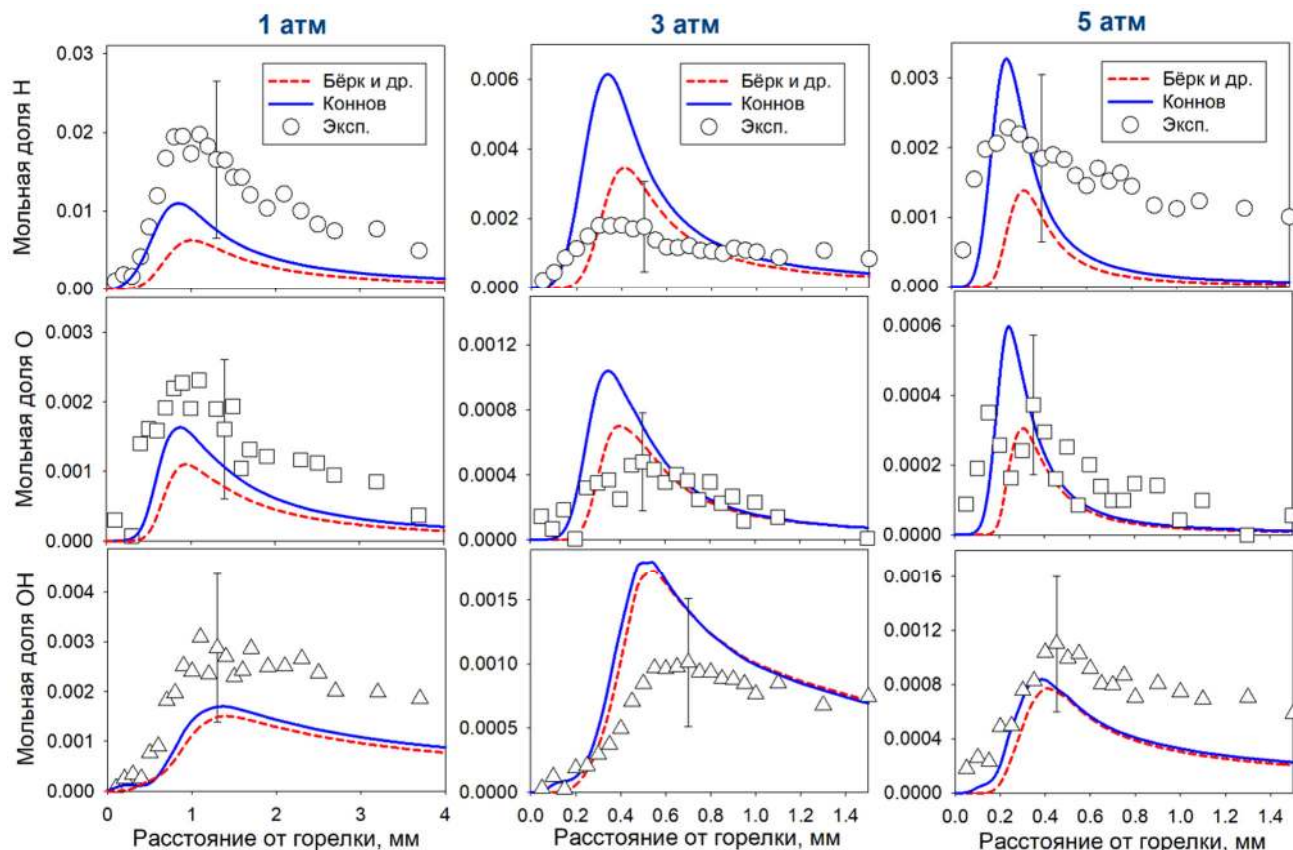


Рисунок 25. Профили молярной доли H, O и OH в пламенах $H_2/O_2/Ar$ при давлениях 1, 3 и 5 атм. Точки: экспериментальные данные, линии: моделирование.

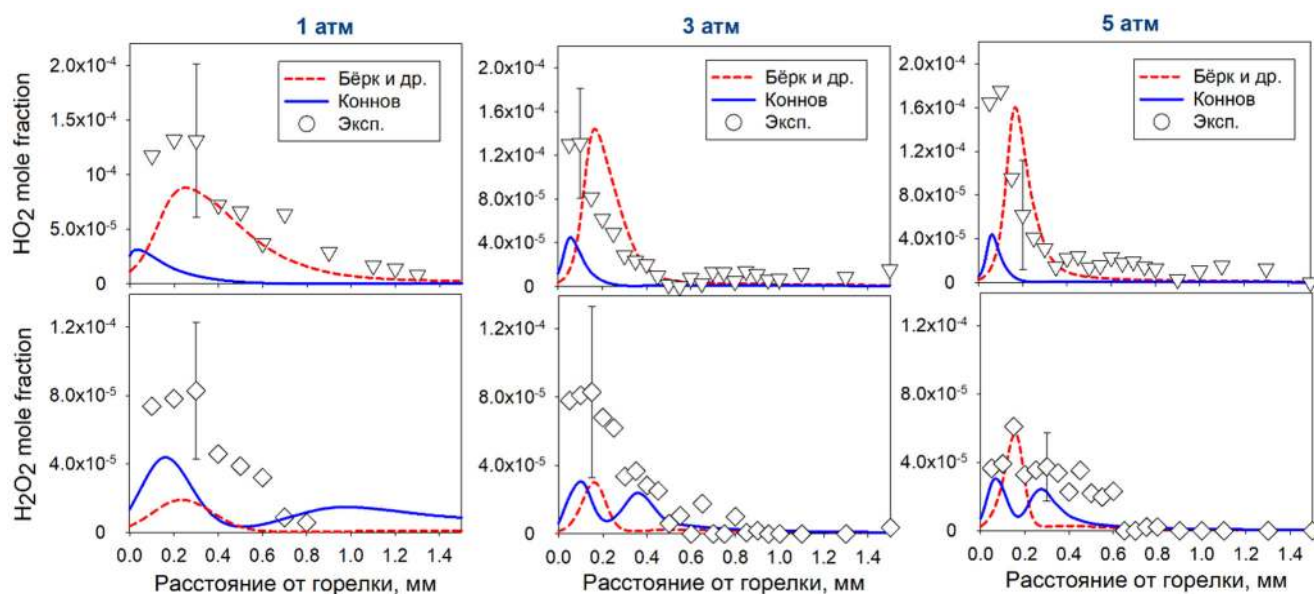


Рисунок 26. Профили молярной HO_2 и H_2O_2 в пламенах $H_2/O_2/Ar$ при давлениях 1, 3 и 5 атм. Точки: экспериментальные данные, линии: моделирование.

Сравнение измеренных и рассчитанных профилей мольной доли радикалов HO_2 и перекиси водорода показано на Рисунке 26. Прежде всего следует отметить на их профилях то, что модели предсказывают положение максимумов мольных долей этих соединений ближе к горелке, чем у радикалов H , O и OH (см. Рисунок 25 для сравнения). Это связано с тем, что образование перекисных соединений происходит в основном при низких температурах. Экспериментальные данные подтверждают этот факт. Однако, как видно, максимумы на профилях четко разрешены только в пламени при 1 атм из-за того, что его зона значительно шире, чем при повышенных давлениях.

Кроме того, абсолютные мольные доли этих компонентов очень низки ($\sim 10^{-4}$), что также сказывается на точности измерений. Тем не менее, из сравнения результатов измерений и расчетов можно сделать вывод, что, в целом, расчеты по механизму Берка и др. лучше согласуются с экспериментальными данными для этих двух перекисных соединений, чем результаты расчета по механизму Коннова. Более того, видно существенное качественное различие между рассчитанными профилями с использованием этих двух моделей: положение максимума мольной доли HO_2 различно, а профиль H_2O_2 , согласно механизму Коннова, имеет два максимума. Экспериментальные данные для H_2O_2 , по крайней мере для пламени при атмосферном давлении, определенно демонстрируют один пик, как и предсказывает модель Берка и др. Подводя итоги, можно сделать вывод, что, во-первых, обе модели вполне хорошо описывают профили мольных долей H , O и OH в рассматриваемых условиях, и, во-вторых, модель Берка и др. более адекватно описывает образование пероксидов, чем модель Коннова.

3.2. Влияние давления на образование промежуточных соединений в пламени водорода

В самом начале этого раздела стоит обратить внимание читателя на то, что здесь будет обсуждаться влияние давления на мольные доли промежуточных соединений, то есть фактически на их содержание друг относительно друга, а не на абсолютные концентрации (см^{-3}), которые, как известно, увеличиваются с ростом давления. Поскольку в предыдущем разделе механизм Бёрка и соавторов был отмечен как наиболее хорошо описывающий экспериментальные результаты, он будет использован здесь для анализа кинетики реакций, чтобы проинтерпретировать наблюдаемые с давлением тенденции.

Рассчитанные зависимости от давления максимальных мольных долей атомов H , O и радикалов OH , HO_2 , а также H_2O_2 , показаны на Рисунке 27. Необходимо помнить, что пиковые значения мольной доли этих компонентов достигаются в разных зонах пламени (см. Рисунок 25,

Рисунок 26). Как видно из Рисунка 27, максимальная мольная доля Н и О уменьшается с ростом давления. Хотя от 1 до 3 атм мольная доля ОН практически не изменяется, дальнейшее увеличение давления до 5 атм приводит к почти двукратному ее снижению. Кроме того, отношение Н/ОН уменьшается с ростом давления. Исследования пламени метана в том же диапазоне давлений (см. главу 4) показали аналогичные тенденции: снижение максимумов мольных долей Н и ОН и уменьшение соотношения Н/ОН с ростом давления. Это связано, прежде всего, с реакцией гибели Н-радикалов $\text{H} + \text{O}_2 (+ \text{M}) \leftrightarrow \text{HO}_2 (+ \text{M})$, вклад которой в расходование Н увеличивается с давлением. Падение величины отношения Н/ОН связано, следовательно, с увеличением скорости образования HO_2 , что способствует формированию ОН через реакции HO_2 с другими радикалами в пламени, например, $\text{HO}_2 + \text{H} \leftrightarrow \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$. Кинетический анализ путей образования и расходования Н и ОН был также проведен, используя механизм Берка и др., для смеси $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$. Он показал, что эти аргументы справедливы и верны и для пламени водорода, исследуемого в этой работе, что объясняет наблюдаемые тенденции для радикалов Н и ОН.

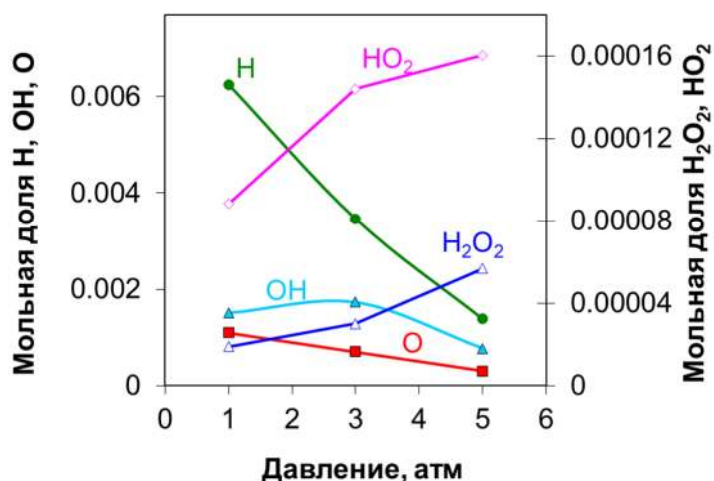


Рисунок 27. Максимальные значения мольных долей интермедиатов в пламени водорода при разных давлениях, рассчитанные по механизму Бёрка и др.

Чтобы объяснить снижение максимальной мольной доли атомов О с давлением (см. Рисунок 27), был проведен анализ путей реакций, ответственных за их образование и расходование (методика описана в разделе 2.6.3). Для этого были рассчитаны интегральные скорости реакций с участием О и вычислен вклад каждой из них в общую интегральную скорость образования этого компонента (Рисунок 28).

Реакции на этом рисунке приведены в том виде, как они записаны в кинетическом механизме, и могут протекать как в прямом, так и обратном направлении. Как видно, реакция

разветвления $\text{H} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{O} + \text{OH}$ является основным источником атомов O в пламени, в то время как другая реакция разветвления ($\text{O} + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{H} + \text{OH}$) обеспечивает основной путь его расходования. Повышение давления приводит к уменьшению вклада последней реакции в расходование O . Однако, реакции атомарного кислорода с HO_2 ($\text{O} + \text{HO}_2 \leftrightarrow \text{O}_2 + \text{OH}$) и с водой ($\text{O} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{OH} + \text{OH}$), продуктом которых является радикал OH , с ростом давления начинают играть значимую роль в расходовании атомов кислорода. Следует отметить, что константы скоростей рассмотренных реакций от давления не зависят, и указанные выше тенденции, очевидно, проявляются по причине зависимости от давления константы скорости процесса образования HO_2 радикала $\text{H} + \text{O}_2 (+\text{M}) \leftrightarrow \text{HO}_2 (+\text{M})$.

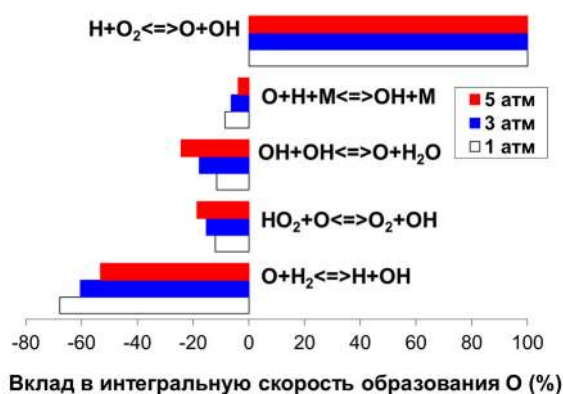


Рисунок 28. Процентный вклад в интегральную скорость образования (+) и расходования (-) атомов O . Расчет по механизму Бёрка и др.

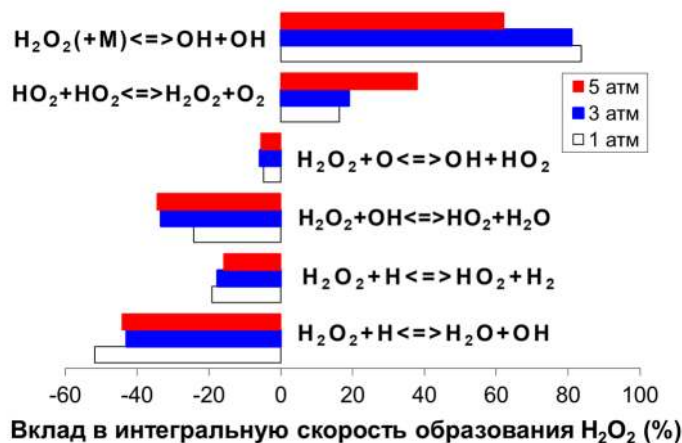


Рисунок 29. Процентный вклад в интегральную скорость образования (+) и расходования (-) перекиси водорода. Расчет по механизму Бёрка и др.

Последняя представляет собой основной путь образования HO_2 . Его расходование обусловлено в основном реакцией $\text{HO}_2 + \text{H} \leftrightarrow \text{OH} + \text{OH}$. Увеличение максимальной мольной доли HO_2 с ростом давления (см. Рисунок 27) есть результат конкуренции между двумя этими

реакциями. Хотя максимумы скоростей этих реакций имеют место при разных температурах, отношение максимальной скорости первой к максимальной скорости второй возрастает с увеличением давления как 1,32, 1,45 и 1,56 при 1, 3, и 5 атм, соответственно.

Максимум мольной доли перекиси водорода также растет с увеличением давления (Рисунок 27). Рассчитанные вклады путей реакций, ответственных за образование и расходование H_2O_2 представлены на Рисунке 29. Как видно, существует два основных пути образования H_2O_2 : через рекомбинацию двух радикалов OH ($\text{OH} + \text{OH} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 (+\text{M})$) или радикалов HO_2 ($\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$). Реакции H_2O_2 с H ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$ и $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} \leftrightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2$), OH ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH} \leftrightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) и O ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O} \leftrightarrow \text{OH} + \text{HO}_2$) обеспечивают расходование. Несмотря на то, что вклады всех этих реакций изменяются с увеличением давления, роль реакции рекомбинации HO_2 возрастает, когда давление повышается от 3 до 5 атм, что, очевидно, способствует росту мольной доли перекиси водорода.

Подводя итоги, можно сказать, что реакции с участием перекисных соединений играют важную роль в процессе горения водорода, по крайней мере, в диапазоне давлений 1–5 атм. Хотя этот факт уже обсуждался ранее в литературе, см., например, [166], соответствующие выводы были основаны на кинетических моделях, которые не были подтверждены данными по структуре пламен при давлениях выше атмосферного. Результаты измерений, представленные в этой работе, расширяют соответствующую экспериментальную базу для проверки имеющихся и совершенствования будущих кинетических моделей горения водорода.

3.3. Структура пламени смесей H_2/CO при давлении 1 атм и 5 атм

Исследовались пламена стехиометрических и богатых предварительно перемешанных смесей $\text{H}_2/\text{CO}/\text{O}_2/\text{Ar}$, стабилизированные при 1 атм на горелке с 16-мм матрицей и при 5 атм на горелке с перфорированным диском диаметром 6 мм. Температура горелок поддерживалась равной 333 К. Составы смесей и условия стабилизации пламен представлены в Таблице 3.

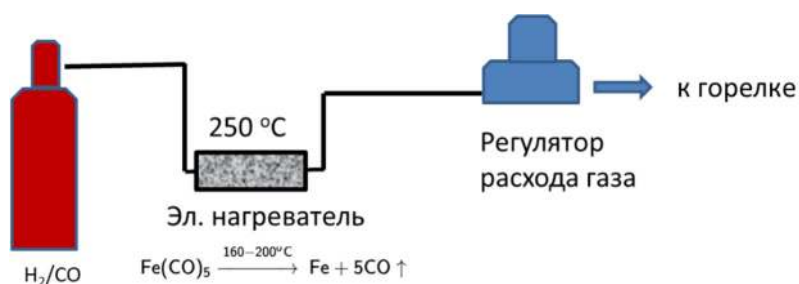


Рисунок 30. Линия подачи смеси H_2/CO в горелку

Смесь H_2/CO в молярном соотношении 1:1 была приготовлена в баллоне заранее. Известно, что CO слабо реагирует с материалом стенок стального баллона, образуя небольшие количества пентакарбонила железа ($Fe(CO)_5$). Как известно, это соединение является очень эффективным ингибитором горения [64], и потому во избежание попадания паров этого соединения в горючую смесь линия подвода смеси H_2/CO была оснащена нагревательным элементом. Он поддерживал температуру около $250\text{ }^{\circ}C$, чтобы обеспечить разложение следовых количеств пентакарбонила железа, которые потенциально могли образоваться в баллоне (см. Рисунок 30).

Таблица 5. Состав исследуемых пламен и условия стабилизации.

Давление, атм		1	1	5
Коэфф. избытка горючего (ϕ)		1.0	2.0	1.0
Молярная доля	H_2	0,08	0,1	0,07
	CO	0,08	0,1	0,07
	O_2	0,08	0,05	0,07
	Ar	0,76	0,75	0,79
Расход смеси через горелку, мл/с		40	67	21,2

Для моделирования использовались несколько кинетических механизмов. Первый - механизм Госвами и соавт. [66] включает 52 реакции для 16 компонентов (в том числе разбавители Ar , He , N_2). Авторы [66] измерили скорость распространения бедных и стехиометрических смесей синтез-газа при давлениях 1-8 атм. Предложенную кинетическую модель они применили для описания своих экспериментальных данных и результатов, полученных в работе [197]. Второй механизм - GRI-Mech 3.0 [14], адаптированный для моделирования горения смесей природного газа с воздухом. Третий механизм – USC-II, предложенный Вангом и соавт. [24], который представляет собой модифицированный механизм Дэвиса и соавт. [462] с уточненными константами скоростей реакций $CO + OH \leftrightarrow CO_2 + H$ и $CO + NO_2 \leftrightarrow CO_2 + OH$. Авторы работы [462] предложили кинетическую модель и оптимизировали ее таким образом, чтобы она описывала скорости распространения пламен бедных смесей $H_2/CO/CO_2$ при повышенных температурах (до 700K) и давлениях 1-5 атм. Кроме

того использовался объединенный оптимизированный механизм для описания кинетики горения водорода и синтез-газа, разработанный Варгой и соавторами – механизм ELTE [174] (15 соединений, 16 реакций). Авторы разработали его для описания экспериментальных данных по задержкам воспламенения в ударных трубах и установках быстрого сжатия, по скорости распространения пламени, а также по концентрациям продуктов окисления, измеренным в ударных трубах, проточных реакторах и реакторах со струйным перемешиванием в широком диапазоне температур (800–2500 К), давлений (0,5–50 бар), коэффициентов избытка горючего ($\phi = 0,3\text{--}5,0$) и отношений C/H (0–3).

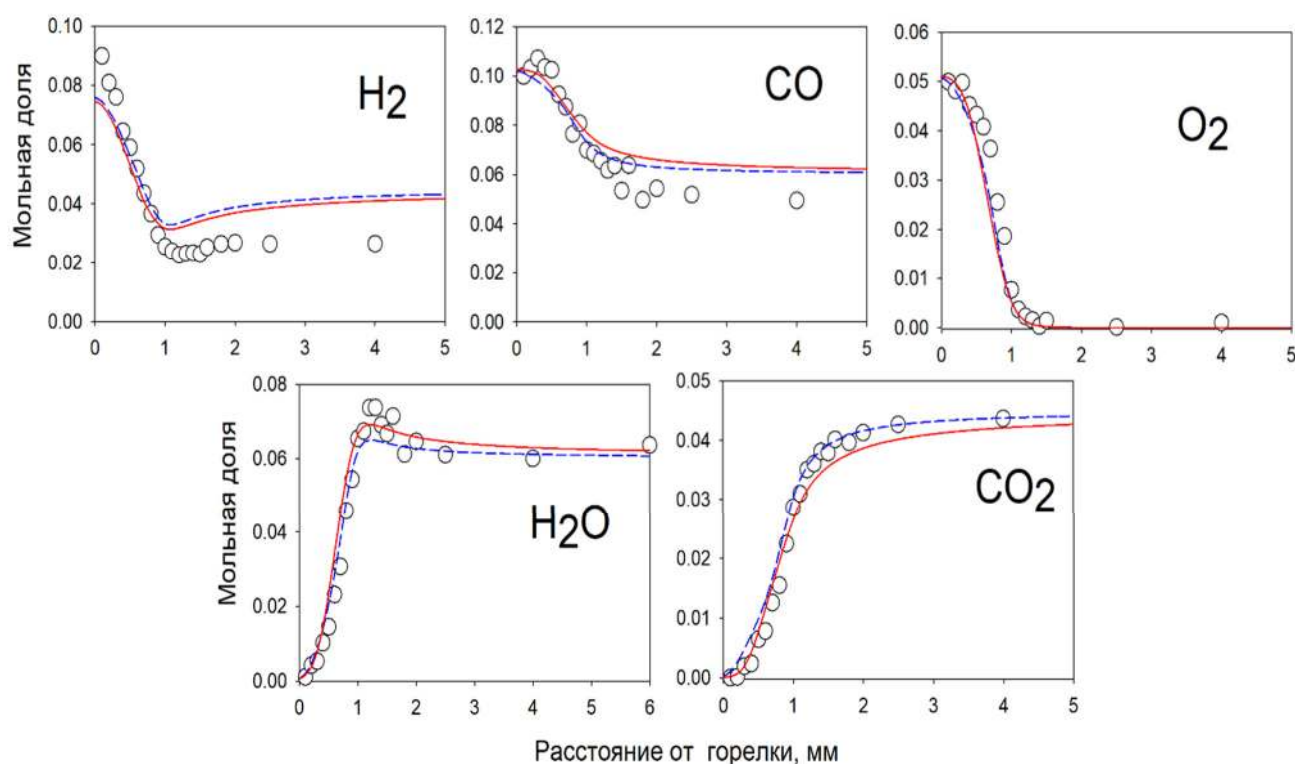


Рисунок 31. Профили мольной доли стабильных соединений в богатом пламени смеси H_2/CO ($\phi=2$) при 1 атм. Точки – эксперимент, линии – моделирование (пунктир - механизм Госвами и соавт. [66], сплошная – механизм ELTE [174]).

На Рисунке 31 измеренные профили мольной доли основных стабильных компонентов в богатом пламени смеси H_2/CO сопоставлены с расчетными, полученными используя механизм Госвами и соавторов и механизм ELTE. Как и в случае с пламенами чистого водорода, расходование компонентов топлива и образование основных продуктов горения обе модели предсказывают одинаково и при этом довольно точно.

Однако заметные расхождения наблюдаются между рассчитанными профилями мольной доли атомов и радикалов, полученными, используя разные механизмы. Это продемонстрировано на Рисунке 32, где предсказанные профили также сопоставлены с экспериментальными. Следует отметить, что в исследованных пламенах синтез-газа удалось обнаружить экспериментально все

промежуточные частицы, которые включены в модели – это все, что присутствуют в пламени водорода, плюс HCO . Хотя из рисунка видно, что обе модели дают в целом хорошее согласие с экспериментом (в пределах ошибки измерений), механизм Госвами и соавторов всё-таки выдает несколько завышенные значения максимальной мольной доли H , O , OH . Значительное расхождение между экспериментом и расчетами наблюдается только для HCO . По всей видимости, это обусловлено слишком высокой ошибкой измерения массового пика с $m/z=29$ в связи с низкой разрешающей способностью масс-спектрометра и близостью интенсивного пика с $m/z=28$ (CO). Однако, как можно легко заметить, и модели далеко не “единогласны” в описании профиля мольной доли формильного радикала.

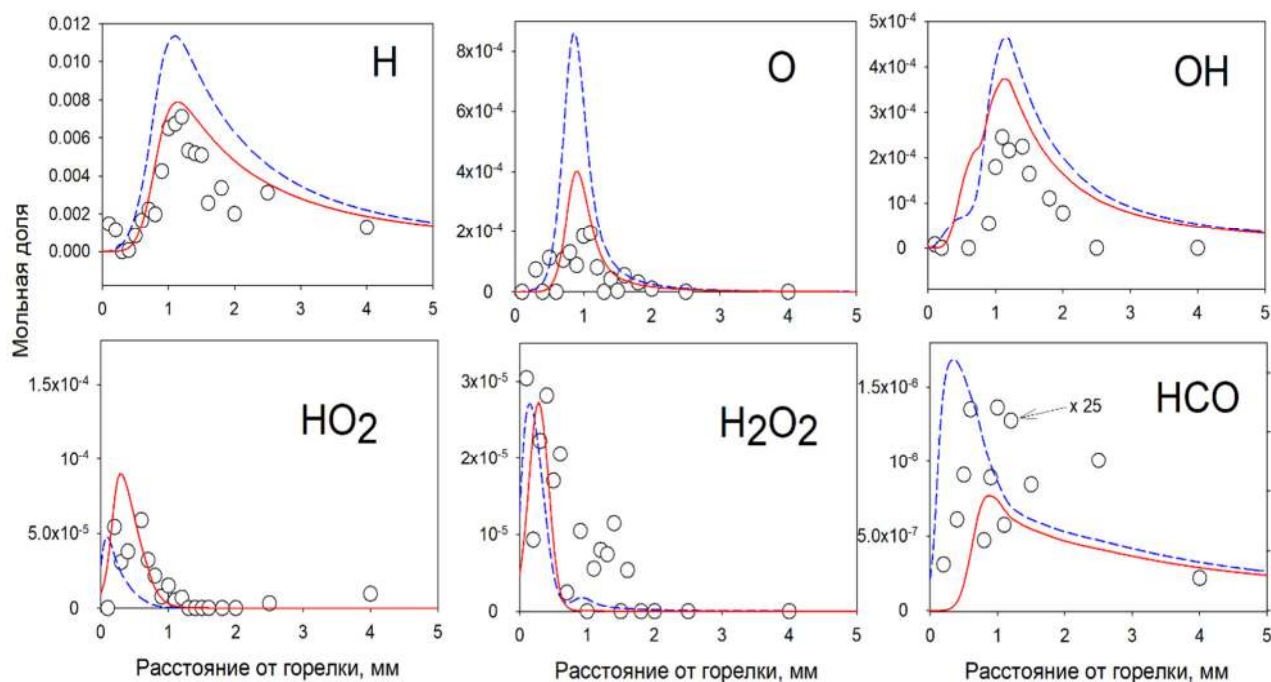


Рисунок 32. Профили мольной доли атомов и радикалов, а также перекиси водорода в богатом пламени смеси H_2/CO ($\phi=2$) при 1 атм. Точки – эксперимент, линии – моделирование (пунктир - механизм Госвами и соавт. [66], сплошная – механизм ELTE [174]).

Численные модели вполне адекватно отражают и влияние давления на профили мольной доли соединений. Так, из Рисунка 33, на котором представлены профили основных стабильных соединений в пламени $\text{H}_2/\text{CO}/\text{O}_2/\text{Ar}$ при 5 атм, видно, что как модели, так и эксперимент демонстрируют сужение ширины зоны пламени до $\sim 0,3\text{--}0,4$ мм. Следует отметить, что несмотря на то, что пламя имеет стехиометрический состав, CO не расходуется полностью, причем его мольная доля в области продуктов горения всего в 6 раз ниже, чем мольная доля воды и углекислого газа. Основная реакция расходования CO и, одновременно, образования CO_2 в рассматриваемых условиях есть $\text{CO} + \text{OH} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$. Судя по довольно хорошему согласию между рассчитанными и измеренными профилями мольной доли CO , CO_2 , можно сделать вывод, что

константа скорости этого процесса, заложенная в модели, вполне соответствует действительности.

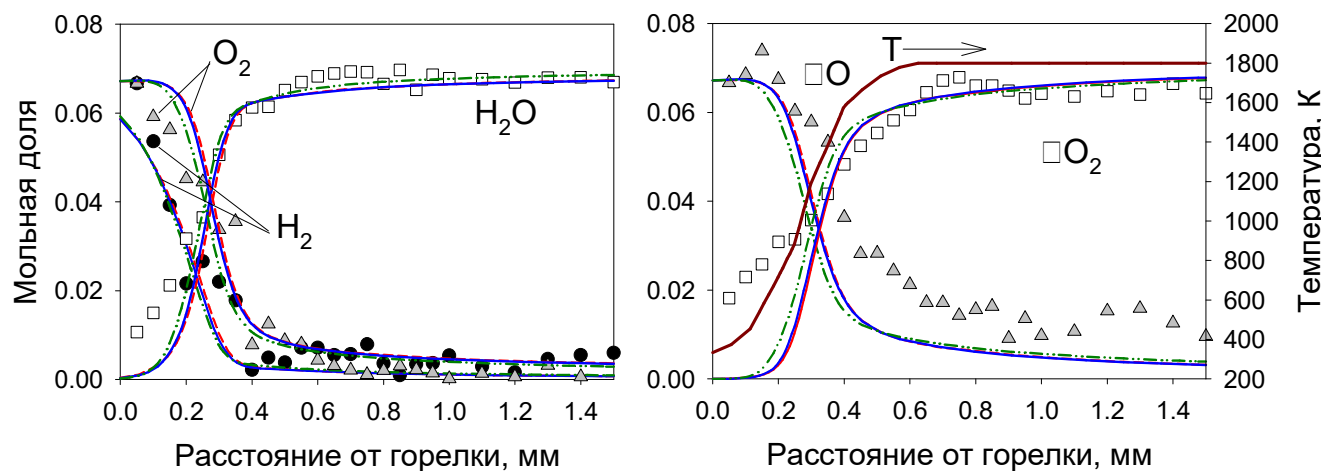


Рисунок 33. Профили мольной доли реагентов и основных продуктов горения, профиль температуры в пламени предварительно перемешанной смеси $H_2/CO/O_2/Ar$ при 5 атм. Точки – эксперимент; линии – моделирование: пунктир с точками – механизм Госвами и др., пунктир – GRI Mech 3.0, сплошная – механизм USC II.

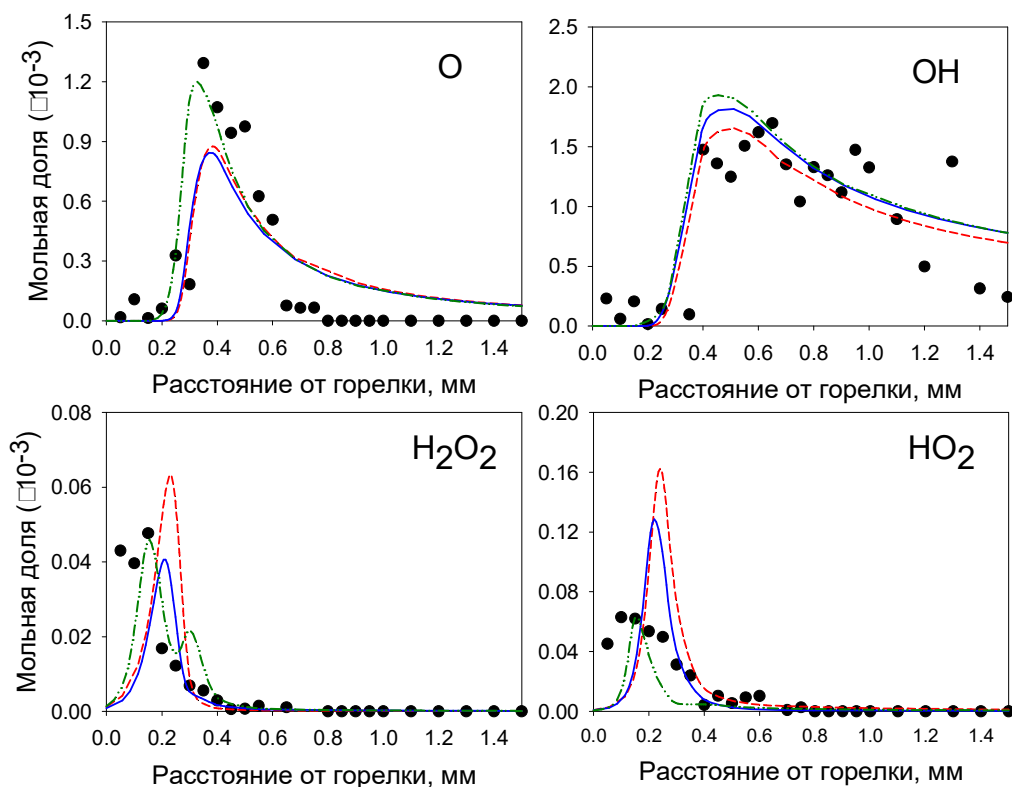


Рисунок 34. Профили мольной доли промежуточных соединений в пламени $H_2/CO/O_2/Ar$ при 5 атм. Точки – эксперимент; линии – моделирование: пунктир с точками – механизм Госвами и др., пунктир – GRI Mech 3.0, сплошная – USC II.

На Рисунке 34 сопоставлены измеренные и рассчитанные профили мольной доли промежуточных соединений в стехиометрическом пламени $\text{H}_2/\text{CO}/\text{O}_2/\text{Ar}$ при 5 атм. Видно, используемые механизмы хорошо описывают профили мольной доли O , OH и HO_2 . Предсказания моделью Госвами и соавторов профилей мольной доли HO_2 и H_2O_2 , как можно видеть, несколько отличаются от тех, что дают другие модели. Так, согласно ей, профиль H_2O_2 имеет два пика, тогда как другие модели и эксперимент демонстрируют только один - близко к поверхности горелки. Как уже отмечалось в главе 1, при рассмотрении пламен чистого водорода, механизм Коннова [163] предсказывал аналогичное поведение профиля перекиси водорода. Именно этот механизм был позднее использован Госвами и др. [66] в качестве основы для последующего усовершенствования.

Анализируя пути реакций, ответственных за образование и расхождение H_2O_2 , было установлено, что во всех используемых механизмах это одни и те же реакции: образование идет в основном по реакции $\text{OH}+\text{OH}+\text{M}=\text{H}_2\text{O}_2+\text{M}$, а расхождение - в результате взаимодействия H_2O_2 с радикалами H , O и OH ($\text{H}_2\text{O}_2+\text{H}=\text{H}_2\text{O}+\text{OH}$, $\text{H}_2\text{O}_2+\text{O}=\text{HO}_2+\text{OH}$ и $\text{H}_2\text{O}_2+\text{OH}=\text{HO}_2+\text{H}_2\text{O}$). Однако во всех этих моделях константы скоростей этих реакций незначительно различаются. В частности, в модели Госвами и др. максимум скорости расхождения H_2O_2 приходится на область температур 800-1100 К (т.е. в точности, где находится локальный минимум на профиле мольной доли H_2O_2), что приводит к значительному падению мольной доли H_2O_2 в этом температурном диапазоне.

3.4. Влияние давления на образование интермедиатов в пламени смеси H_2/CO

Чтобы установить влияние давления на кинетику превращения топливных компонент в пламени смеси H_2/CO , были проведены расчеты структуры свободно распространяющегося пламени стехиометрической $\text{H}_2/\text{CO}/\text{O}_2/\text{Ar}$ смеси с мольной долей аргона 0.79 и соотношением $\text{H}_2/\text{CO} = 1:1$ при давлениях 1, 5 и 10 атм. В Таблице 6 приведены рассчитанные значения максимальных мольных долей промежуточных компонентов при различных давлениях. Наибольшую долю из всех этих продуктов в пламени имеет атом водорода. Видно, что с ростом давления мольная доля атомов H и OH , а также радикалов OH уменьшается, причем более всего (в 4 раза при росте давления от 1 до 10 атм) падает доля H . Как уже отмечалось выше, снижение их содержания с увеличением давления обусловлено ростом вклада реакции рекомбинации $\text{H}+\text{O}_2(+\text{M})\leftrightarrow\text{HO}_2(+\text{M})$. Как видно из Таблицы 6, с повышением давления растет мольная доля HO_2 , H_2O_2 и HCO , что косвенно указывает на растущую с давлением роль реакций их образования. Возрастание роли реакций с участием HO_2 и H_2O_2 также уже отмечалось в случае водородных пламен. Из Таблицы 6 видно, что при повышении давления с 1 атм до 10 атм мольная

доля НСО увеличивается примерно в 5 раз. В работе Большой и соавторов [463] было показано, что при горении смесей $\text{H}_2/\text{CO}/\text{воздух}$ с соотношением $\text{H}_2:\text{CO}=1:1$ при давлении 20 атм 39% от общей скорости расходования СО обеспечивает тримолекулярная реакция $\text{H}+\text{CO}+\text{M}\rightarrow\text{НСО}+\text{M}$. Кроме того, было установлено, что формильный радикал особенно важен при горении богатых смесей с большим содержанием водорода ($\text{H}_2/\text{CO}>1$).

Таблица 6. Максимальная мольная доля промежуточных продуктов в пламени $\text{H}_2/\text{CO}/\text{O}_2/\text{Ar}$ (0.07/0.07/0.07/0.79) при различных давлениях (модель Госвами и соавт. [66]).

Давление, атм	H	OH	O	HO ₂	H ₂ O ₂	НСО
1	7.54×10^{-3}	2.08×10^{-3}	2.52×10^{-3}	4.49×10^{-5}	3.78×10^{-5}	5.48×10^{-7}
5	2.98×10^{-3}	1.61×10^{-3}	1.34×10^{-3}	8.18×10^{-5}	7.48×10^{-5}	1.89×10^{-6}
10	1.88×10^{-3}	1.34×10^{-3}	9.50×10^{-4}	9.40×10^{-5}	9.53×10^{-5}	2.83×10^{-6}

Для ответа на вопрос, с чем связан рост мольной доли НСО при повышении давления, были вычислены интегральные скорости его образования и расходования при давлениях от 1 до 10 атм. Во всех рассматриваемых механизмах образование НСО идет по только что упомянутой реакции $\text{H} + \text{CO} + \text{M} \leftrightarrow \text{НСО} + \text{M}$, скорость которой с ростом давления растет.

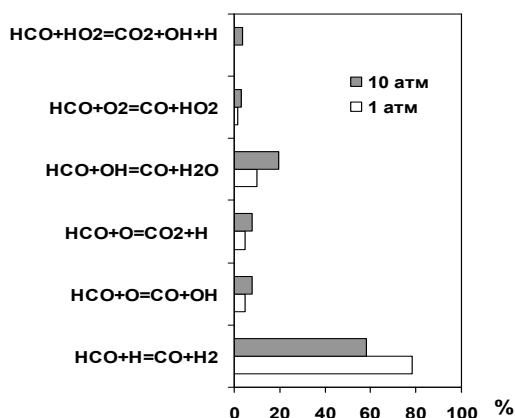


Рисунок 35. Интегральные вклады скоростей реакций в общую интегральную скорость расходования НСО в свободно распространяющемся пламени $\text{H}_2/\text{CO}/\text{O}_2/\text{Ar}$ при давлениях 1 и 10 атм. Расчеты проведены с использованием модели Госвами и соавторов.

На Рисунке 35 представлена диаграмма вкладов различных реакций в расходование НСО при давлениях 1 и 10 атм. Видно, что с ростом давления снижается вклад реакции $\text{НСО} + \text{Н} \leftrightarrow \text{СО} + \text{Н}_2$. По всей видимости, это связано с уменьшением мольной доли Н. При этом лишь незначительно растет вклад менее важных реакций $\text{НСО} + \text{О}$, $\text{НСО} + \text{ОН}$ и $\text{НСО} + \text{НО}_2$. Таким образом, рост мольной доли НСО обусловлен, с одной стороны, фактически, уменьшением доли атомов Н, а с другой - увеличением вклада скорости тримолекулярной реакции $\text{Н} + \text{СО} + \text{М}$ с образованием НСО. Следует отметить, что на важность НСО в химии горения топлив указывали Лаббе и соавторы [37], которые показали, что скорость диссоциации НСО существенно влияет на скорость распространения пламени углеводородных (метан и н-гептан) и кислородсодержащих (метанол и диметиловый эфир) топлив при 1 атм.

3.5. Заключение по главе 3

Впервые в пламенах водорода и его смесей с СО, стабилизированных при давлениях от 1 до 5 атм, экспериментально получены пространственные распределения мольных долей всех компонентов, включая как реагенты (Н_2 , О_2 , СО), основные продукты ($\text{Н}_2\text{О}$, СО_2), а также интермедиаты: атомы Н и О, радикалы ОН, НО_2 , НСО и перекись водорода. Проведённые исследования значительно расширяют экспериментальную базу данных по структуре пламен водорода и смесей $\text{Н}_2/\text{СО}$ при давлениях до 5 атм.

Сопоставление экспериментальных данных с расчётами, используя различные кинетические механизмы, показало, что доступные модели в целом корректно описывают профили основных и промежуточных продуктов горения в исследованных пламенах. Проведенные измерения позволили охарактеризовать предсказательную способность разных механизмов.

Экспериментально установлено, что с увеличением давления максимальные мольные доли Н, О, ОН, снижаются, тогда как доли НО_2 и $\text{Н}_2\text{О}_2$ возрастают. При этом с ростом давления отношение максимальных мольных долей радикалов ОН и Н увеличивается. В пламенах водорода этот рост достигает 2.5 раз при переходе от 1 к 5 атм. В пламенах смесей $\text{Н}_2/\text{СО}$ наблюдаются те же тенденции, а также отмечается увеличение мольной доли НСО с ростом давления. Анализ кинетики реакций показал, что совокупность этих закономерностей обусловлена возрастанием вклада реакции рекомбинации $\text{Н} + \text{О}_2 (+\text{М}) \leftrightarrow \text{НО}_2 (+\text{М})$ при повышении давления.

ГЛАВА 4. НИЗШИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ: МЕТАН, ЭТИЛЕН, ПРОПИЛЕН

При горении любых углеводородов, независимо от их структуры и числа атомов углерода в молекуле, в реакционной зоне пламени образуются несколько ключевых легких интермедиатов – это метан, формальдегид, ацетилен, этилен и пропилен [2, 464, 465]. Любой детальный механизм химических реакций горения углеводородов включает реакции окисления этих компонентов. При горении тяжелых алифатических или ароматических углеводородов в процессе расщепления молекул и раскрытия кольца образуются промежуточные продукты с двойной связью, в том числе этилен и пропилен. Кроме того, ацетилен, этилен, а также радикал пропена - аллильный радикал, имеющий резонансно-стабилизированную структуру, являются предшественниками полициклических ароматических углеводородов [233].

Однако помимо важности исследования химии горения этих соединений с фундаментальной точки зрения, большое значение имеет и практический аспект. Так, метан является основной составляющей природного газа и биогаза, а этилен и пропилен представляют собой важные компоненты топлив, используемых на практике – сжиженного углеводородного газа [466, 467] и пиролизного газа твердых бытовых отходов [231]. Таким образом актуальность исследования химии горения этих представителей углеводородов очевидна.

В главе 1 представлен обзор кинетических моделей горения метана (C_1) и легких углеводородов (C_2 - C_4), из которого следует, что многие из них достаточно хорошо описывают кинетику элементарных стадий при горении метана (GRI-Mech 3.0 [14], USC-II [24], AramcoMech 1.3 [15], Aramco Mech 2.0 [16]), по крайней мере, судя, по сравнению предсказаний с данными, представленными в литературе. Многие модели горения легких углеводородов тестировались на доступных в литературе экспериментальных данных по горению этилена и пропилену. Среди них модель HP (для C_0 - C_2 - углеводородов) [26, 468], модель FFCM-1 [20], механизм AramcoMech 2.0 [16]. С тех пор как были разработаны упомянутые механизмы, в литературе появились результаты теоретических исследований скоростей элементарных реакций с участием этилена и пропилену, и соответствующие обновления в механизмах не были сделаны.

В этой главе представлены результаты экспериментального (ЭИ-МПС) и численного исследования структуры пламени метана, этилена и пропилену при давлениях от 1 до 5 атм; описаны, проверены на новых экспериментальных данных, а также на данных, полученных другими группами, и проанализированы усовершенствованные в рамках этого исследования детальные кинетические модели для горения этилена и пропилену. Кроме того, представлены результаты исследования структуры пламени топливной смеси водорода метана и пропана с целью установления влияния

давления на кинетику и механизм образования ключевых интермедиатов и валидации доступных моделей химической кинетики для описания горения многокомпонентных смесей.

4.1. Метан: структура пламён при давлениях от 1 до 5 атм

Исследовались пламена предварительно перемешанных смесей $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$, стабилизированные при 1 атм на горелке с перфорированной 16-мм матрицей, а также при 3 и 5 атм на горелке с матрицей, изготовленной прессованием порошка алюминия (с размером частиц $\sim 0,1$ мм), диаметром 6 мм и толщиной 4 мм. Температура горелок поддерживалась равной 333 К. Пламя стехиометрической смеси стабилизировалось при 1, 3 и 5 атм с целью изучения влияния давления на его структуру. Проводились также исследования структуры бедного и богатого пламени при 5 атм.

Таблица 7. Составы и условия стабилизации пламени предварительно перемешанных смесей $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$.

Пламя		Бедное	Стехиометрическое			Богатое
Коэффициент избытка горючего (ϕ)		0.8	1	1	1	1.2
Давление, атм		5	1	3	5	5
Мольная доля	CH_4	0.0714	0.0833	0.0833	0.0833	0.0937
	O_2	0.1786	0.1667	0.1667	0.1667	0.1563
	Ar	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
Расход смеси, л/мин (при 273 К, 1 атм)		1.24	2.74	1.24	1.24	1.24
Скорость газа над горелкой, см/с		17.8	27.9	29.9	17.9	17.8

Составы смесей и условия стабилизации пламен представлены в Таблице 7. Во всех исследованных пламенах обнаружены и измерены профили мольной доли как основных стабильных соединений (CH_4 , O_2 , CO_2 , H_2O , H_2 , CO), так и промежуточных компонентов (C_2H_2 , C_2H_4), включая атомы Н и радикалы OH и CH_3 . Расчеты структуры пламени проводились с использованием кинетических механизмов USC-II, GRI-Mech 3.0 и AramcoMech 1.3.

4.1.1. Влияние давления на температуру и основные компоненты стехиометрического пламени

На Рисунке 36 показаны профили мольной доли основных компонент (CH_4 , O_2 , CO_2 , H_2O , CO , H_2) и профили температуры в стехиометрических пламенах метана при 1, 3 и 5 атм. Чтобы не перегружать диаграммы, профили мольной доли CO и H_2 вынесены на отдельные графики. На этих рисунках экспериментальные данные сопоставлены с результатами численного моделирования. Расчеты проводились с использованием трех кинетических механизмов, однако показаны только профили, полученные, используя GRI-Mech 3.0, поскольку остальные модели дают очень близкие результаты. Как видно, профили мольной доли для CH_4 , O_2 , H_2O , CO_2 , CO и H_2 , полученные экспериментально и с помощью численного моделирования, вполне удовлетворительно согласуются друг с другом. Увеличение давления до 5 атм фактически не приводит к изменению мольных долей H_2O , CO_2 , H_2 , CO в конечной зоне пламени.

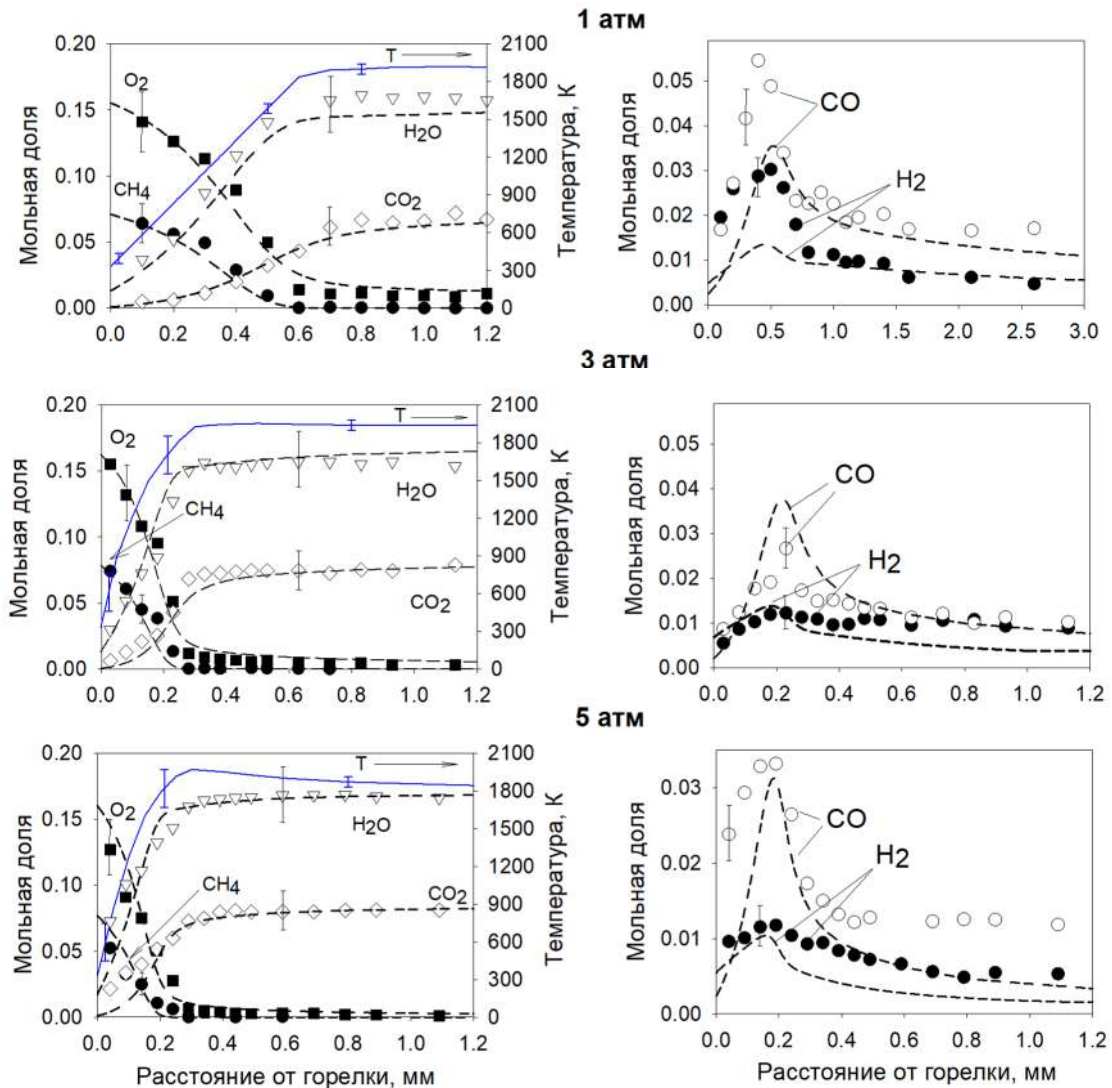


Рисунок 36. Профили мольной доли реагентов и основных продуктов горения, а также профили температуры в пламенах $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ ($\phi=1.0$) при различных давлениях. Точки - эксперимент; пунктир - расчет с механизмом GRI-Mech 3.0; сплошные линии - измеренные температурные профили.

Ширина зоны пламени уменьшается с ростом давления, а максимальная температура пламени слабо растет, но в пределах погрешности измерений: при 1, 3 и 5 атм она составляет 1917 К, 1940 К и 1969 К соответственно. Последнее обстоятельство играет полезную роль - облегчает сравнение кинетики реакций в этих пламенах, поскольку позволяет не принимать во внимание влияние температуры пламени. Следует также отметить, что при 5 атм температурный профиль имеет характерный пик (1969 К) на расстоянии 0,3 мм от поверхности горелки, а на расстоянии 1,2 мм значение температуры составляет 1843 К. В пламенах водорода, такого эффекта не наблюдалось ни при каких условиях (см. раздел 3.1).

4.1.2. Влияние давления на мольную долю Н и ОН в стехиометрических условиях

На Рисунке 37 показаны измеренные и рассчитанные профили мольной доли Н и ОН в стехиометрических пламенах при 1, 3 и 5 атм. Графики для каждого из компонентов построены в одном масштабе для наглядности влияния давления. Согласно как экспериментам, так и расчетам, увеличение давления приводит к снижению максимальных мольных долей Н и ОН, аналогично, как и для пламен водорода (см. главу 3). Кроме того, это согласуется с наблюдениями других авторов. В частности, в работе [469] авторы наблюдали снижение мольной доли ОН, измеренной методом лазерно-индуцированной флуоресценции, с ростом давления в противоточном пламени $\text{CH}_4/\text{воздух}$ в диапазоне от 0,1 до 0,7 МПа. Как видно из Рисунка 37, все три механизма хорошо воспроизводят экспериментальные данные.

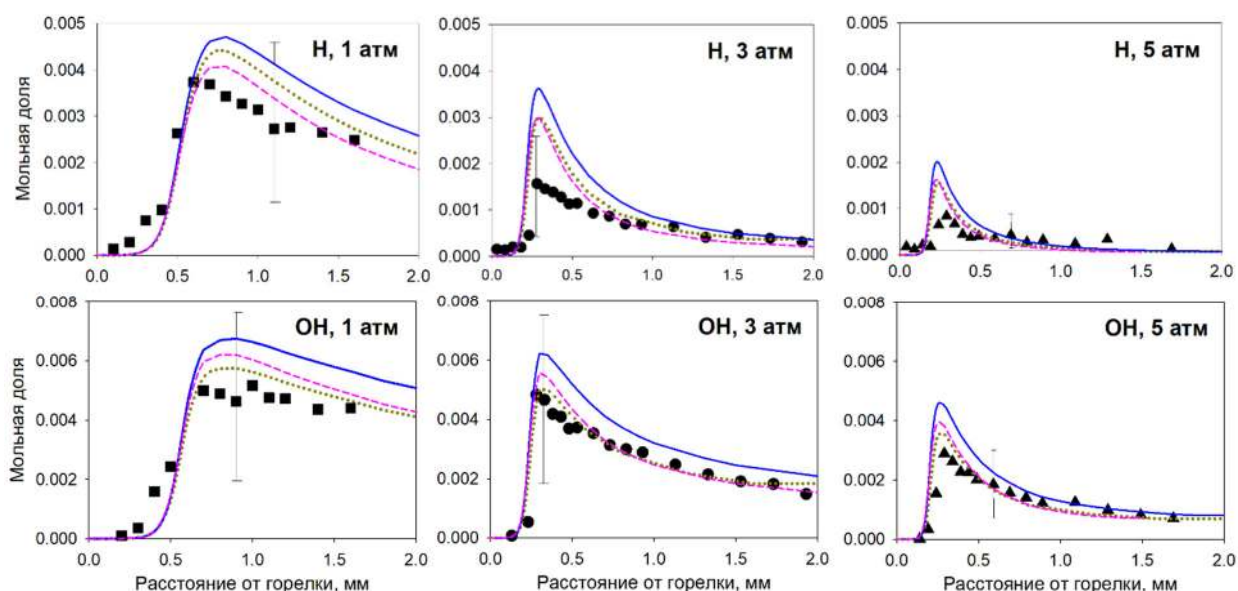


Рисунок 37. Профили мольной доли радикалов Н и ОН в стехиометрических пламенах $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ при различных давлениях. Точки: экспериментальные данные; линии: моделирование. Сплошная линия: AramcoMech 1.3; длинный пунктир: USC Mech II; короткий пунктир: GRI-Mech 3.0.

Как известно, концентрация носителей цепи (Н, О и ОН) в пламенах с разветвленным цепным механизмом определяется соотношением скоростей реакций разветвления и рекомбинации. На Рисунке 38 показаны интегральные вклады (в процентах) отдельных реакций в общую скорость образования и расходования радикалов Н и ОН. Анализ был выполнен с использованием AramcoMech 1.3.

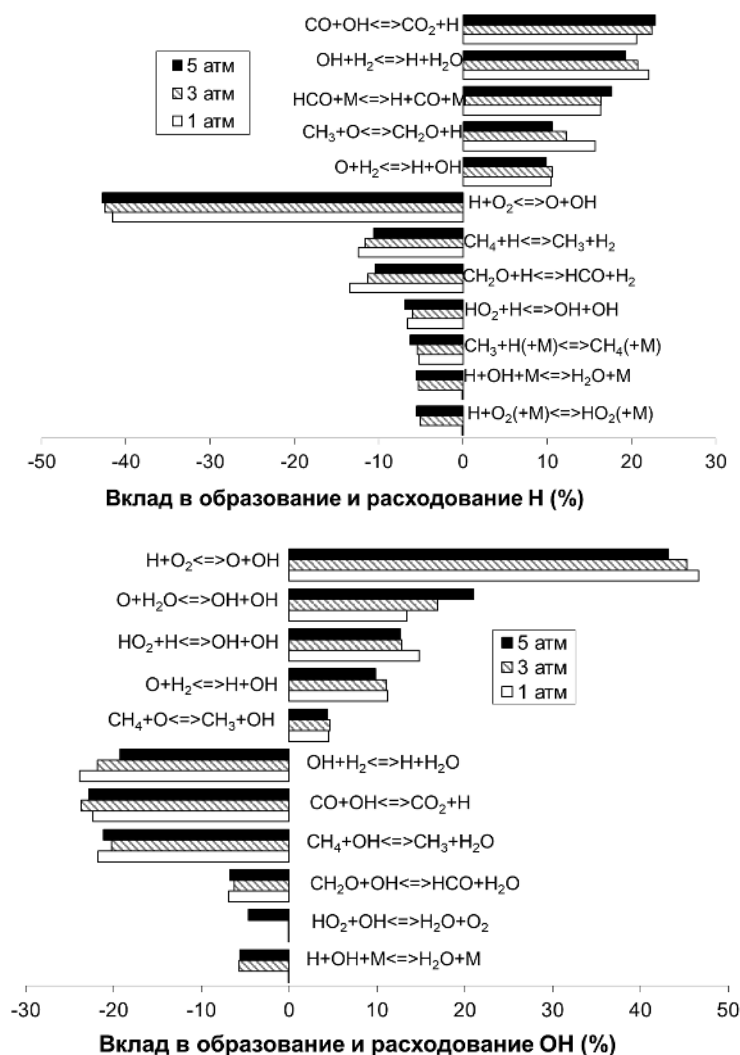


Рисунок 38. Основные вклады (в процентах) интегральных скоростей реакций в общую интегральную скорость образования и расходования радикалов Н (вверху) и ОН (внизу) в стехиометрических пламенах $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ при 1, 3 и 5 атм.

Как видно, вклады изменяются с ростом давления в ту или иную сторону, однако стоит особое внимание обратить на следующие три реакции. Как видно из Рисунка 38, вклад реакций рекомбинации $\text{H} + \text{OH} + \text{M} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{M}$ и $\text{H} + \text{O}_2(+\text{M}) \leftrightarrow \text{HO}_2(+\text{M})$ в расходование радикалов Н и ОН существенно возрастает при увеличении давления от 1 до 3 атм (при давлении 1 атм он пренебрежимо мал), но при этом слабо изменяется при дальнейшем росте давления. Реакция рекомбинации $\text{HO}_2 + \text{OH} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ «включается», как видно, только при 5 атм. Таким образом, эти реакции с увеличением давления дают

растущий совокупный вклад в расходование носителей цепи, конкурируя с реакциями разветвления, вклад которых слабее меняется с давлением (по крайней мере в исследуемом диапазоне). Это, в конечном итоге, быстрее приближает систему к термодинамическому равновесию. Чтобы продемонстрировать это, в Таблице 17 сопоставлены значения мольной доли воды (основного продукта рекомбинации Н и ОН), измеренные в зоне конечных продуктов $[H_2O_{\text{exp}}]$, с термодинамически равновесными, рассчитанными $[H_2O_{\text{eq}}]$ при той же температуре. Как видно, отношение $[H_2O_{\text{exp}}]/[H_2O_{\text{eq}}] \times 100\%$ увеличивается с ростом давления от 93,2% (при 1 атм) до 97,5% (при 5 атм).

Таблица 8. Экспериментальная (H_2O_{exp}) и равновесная (H_2O_{eq}) мольная доля воды и их отношение в стехиометрическом пламени при 1, 3 и 5 атм. Равновесная мольная доля воды рассчитывалась для соответствующих температур, измеренных в зоне продуктов горения ($T_{\text{post-flame}}$).

Р, атм	$T_{\text{post-flame}},$	H_2O_{exp}	H_2O_{eq}	$H_2O_{\text{exp}}/H_2O_{\text{eq}} \times 100, \%$
	К			
1	1908	0.16	0.1708	93.2
3	1940	0.16	0.171	93.9
5	1843	0.17	0.1715	97.5

При повышении давления от 1 до 5 атм измеренная максимальная мольная доля Н уменьшается более чем в два раза, в то время как мольная доля ОН уменьшается примерно в 1,5 раза (Рисунок 37), то есть отношение Н/ОН уменьшается с ростом давления, как и в случае пламен водорода и смесей H_2/CO . Анализ механизма AramcoMech 1.3 показал, что цепочку причин, приводящих к такому поведению системы, запускает рост скорости всё той же реакции $H+O_2(+M) \leftrightarrow HO_2(+M)$ с давлением. Это приводит к тому, что, как и в случае пламен водорода (см. Главу 3), в пламени метана максимальная мольная доля радикала HO_2 растет с увеличением давления. Так, при давлении 1 атм она составляет $1,26 \times 10^{-4}$, а в пламени при 5 атм — $1,43 \times 10^{-4}$. В пламени при атмосферном давлении HO_2 также образуется в реакциях $CH_2OH+O_2 \leftrightarrow CH_2O+HO_2$ и $HCO+O_2 \leftrightarrow CO+HO_2$, однако вклад реакции $H+O_2(+M) \leftrightarrow HO_2(+M)$ в интегральную скорость образования HO_2 при 5 атм составляет около половины от общей скорости его образования. Основной путь расходования HO_2 , как и в пламени чистого водорода, обеспечивает реакция рекомбинации с радикалом Н, при этом образуются два радикала ОН: $HO_2+N \leftrightarrow OH+OH$. Помимо этого, в пламени метана с ростом давления увеличивается вклад реакции $CH_3+HO_2 \leftrightarrow CH_3O+OH$ в образование гидроксила. Таким образом, подъем давления прототирует образование радикала HO_2 , который, в конечном счете, является предшественником ОН.

4.1.3. Влияние давления на образование CH_3 , C_2H_2 и C_2H_4 в стехиометрическом пламени

Профили мольной доли CH_3 - еще одного ключевого радикала пламени, а также ацетилена и этилена, которые являются важными промежуточными продуктами горения метана, в стехиометрических условиях при различных давлениях показаны на Рисунке 39. Как можно видеть, все три механизма дают очень близкие предсказания для профилей мольной доли метила при всех давлениях, но при этом рассчитанные максимальные мольные доли CH_3 несколько выше, чем измеренные. Можно видеть, что результаты расчета профилей мольной доли C_2H_2 и C_2H_4 с использованием GRI-Mech 3.0 отличаются от тех, что сделаны с помощью механизмов USC Mech II и AramcoMech 1.3. Заметно довольно хорошее согласие между измеренными и рассчитанными с использованием последних двух механизмов профилями C_2H_2 и C_2H_4 при атмосферном давлении, однако эти механизмы предсказывают более высокое содержание ацетилена и этилена в пламени при 3 и 5 атм, чем наблюдается в эксперименте. В свою очередь, GRI-Mech 3.0 точнее воспроизводит экспериментальные данные для этих соединений при 3 и 5 атм.

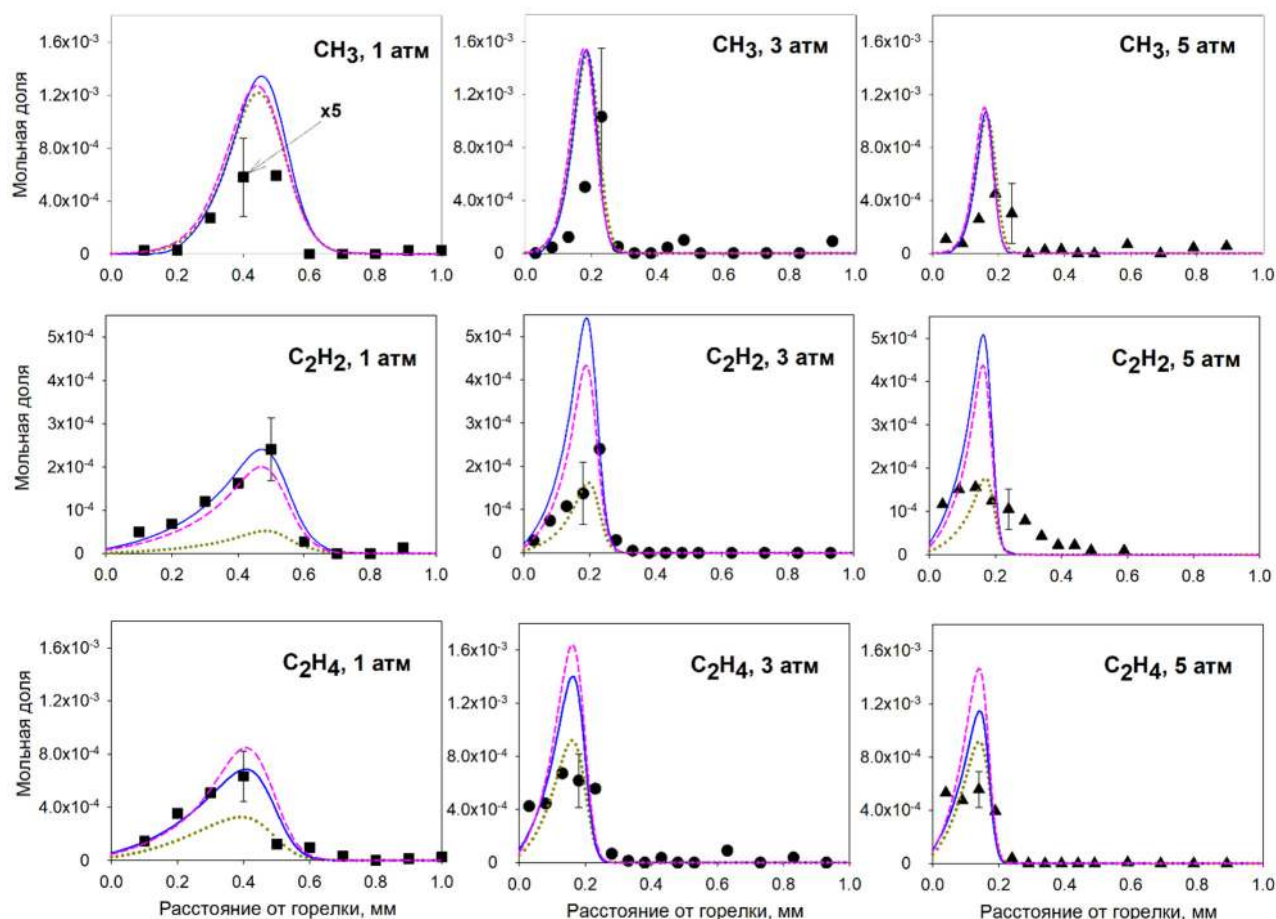


Рисунок 39. Профили мольной доли метильного радикала, ацетилена и этилена в стехиометрических пламенах $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ при различных давлениях. Точки: экспериментальные данные; линии: моделирование. Сплошная линия: AramcoMech 1.3; длинный пунктир: USC Mech II; короткий пунктир: GRI-Mech 3.0.

На Рисунке 40 показаны экспериментальные и расчетные максимальные мольные доли CH_3 , C_2H_2 и C_2H_4 в зависимости от давления. Как видно, все механизмы предсказывают схожую тенденцию изменения мольной доли CH_3 с ростом давления, которая находится в хорошем качественном согласии с экспериментальными данными. В диапазоне от 1 до 3 атм измеренные максимальные мольные доли C_2H_2 и C_2H_4 практически не изменяются и слегка снижаются с ростом давления до 5 атм. Однако механизмы предсказывают более чем двукратный их рост в интервале от 1 до 3 атм. Кстати говоря, авторы работы [470] также экспериментально обнаружили, что максимальная мольная доля ацетилена практически неизменна с ростом давления в диапазоне от 0,1 до 0,8 МПа в диффузионных противоточных пламенах этилен/кислород. В работе [471] авторы экспериментально исследовали диффузионное пламя этилена в спутном токе воздуха при повышенных давлениях в диапазоне 1-8 атм и показали, что пиковая молярная доля C_2H_2 не зависит от давления в диапазоне 1-2 атм и уменьшается с его дальнейшим ростом. Таким образом, экспериментально наблюдаемые в настоящем исследовании тенденции для C_2H_2 согласуются с литературными данными.

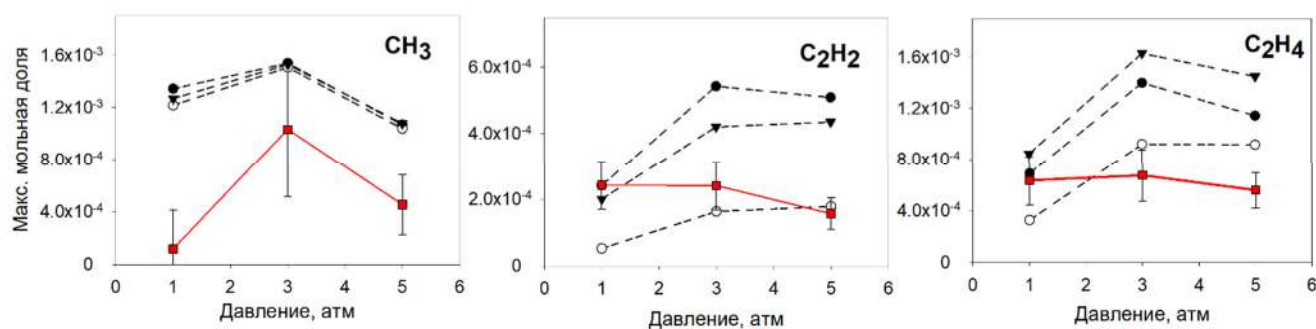


Рисунок 40. Зависимости максимальных мольных долей метильного радикала, ацетилена и этилена от давления. Квадраты и сплошные линии: экспериментальные данные. Символы и пунктирные линии: моделирование. Темные круги: AramcoMech 1.3; треугольники: USC Mech II; светлые круги: GRI-Mech 3.0.

Как видно из Рисунка 40, ни один из механизмов не предсказывает адекватно зависимость пиковой мольной доли C_2H_2 и C_2H_4 от давления. Для выяснения причин этих расхождений, а также для объяснения влияния давления на образование этих важных интермедиатов был проведен анализ кинетических механизмов. Поскольку предсказания USC Mech II и AramcoMech 1.3 достаточно близки, анализ был выполнен только для GRI-Mech 3.0 и AramcoMech 1.3. Диаграммы основных путей реакций расходования метана и его интермедиатов при 1, 3 и 5 атм показаны на Рисунке 41. Каждая стрелка на этом рисунке сопровождается числовыми значениями, отражающими процентный вклад интегральной скорости каждой отдельной реакции в общую скорость расходования того или иного компонента (сверху: 1 атм, по центру: 3 атм, снизу: 5 атм).

Первое, что следует отметить — это неизменность основных путей превращения метана в конечные продукты с ростом давления. Изменение давления влияет только на вклад конкретных

реакций в расходование того или иного компонента. Согласно обоим механизмам, распад молекулы топлива в условиях пламени начинается с реакций CH_4 с радикалами OH , H и O , при этом образуется метильный радикал, поэтому дальнейший процесс целиком определяется путями расходования метила, которые в механизмах несколько различаются.

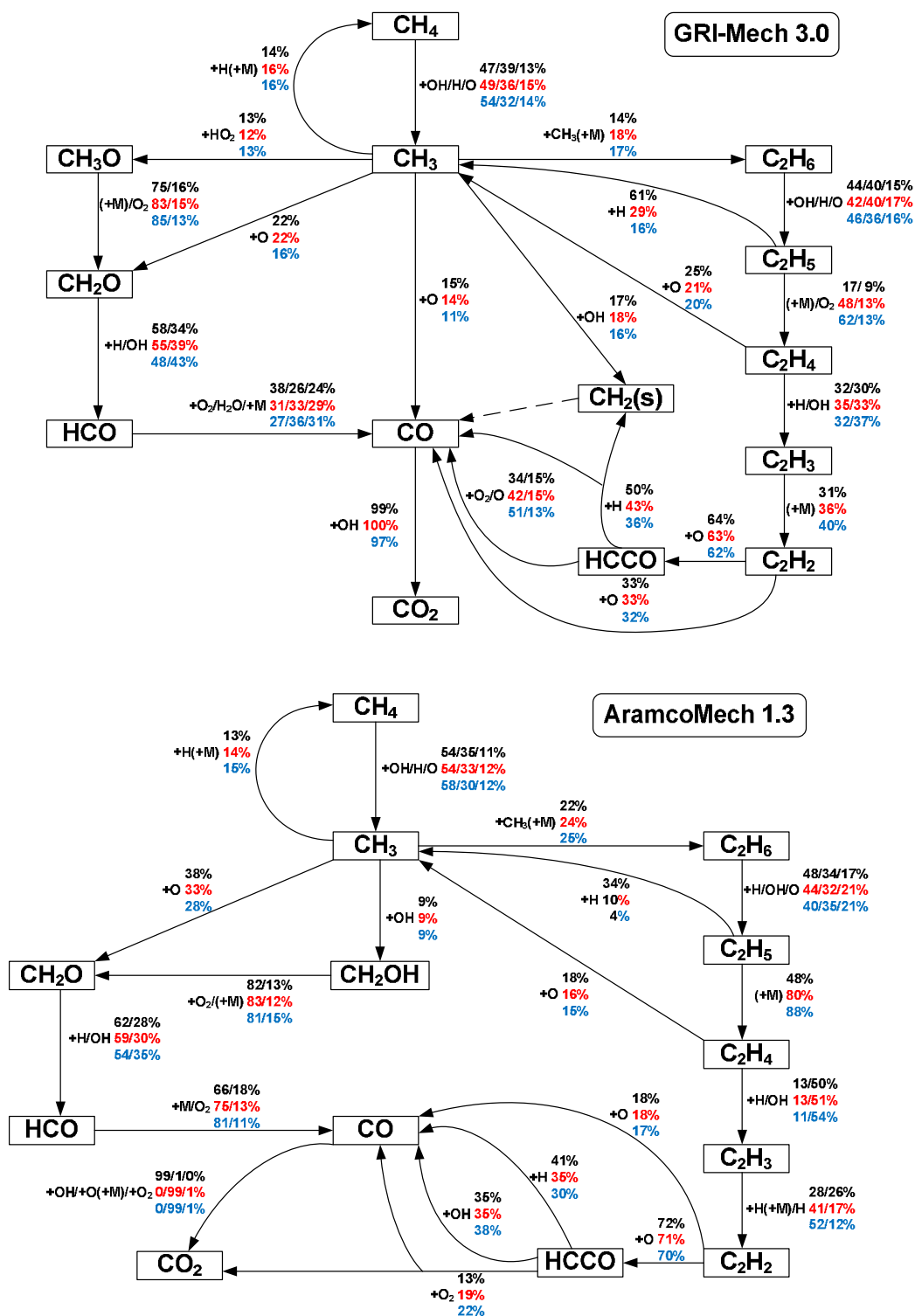
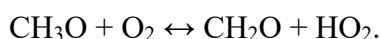
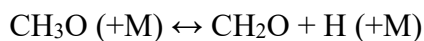


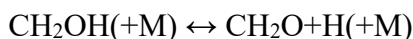
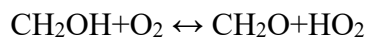
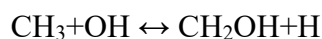
Рисунок 41. Основные пути реакций превращения метана в стехиометрическом пламени $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ согласно механизмам GRI-Mech 3.0 и AramcoMech 1.3. Показаны вклады интегральной скорости каждой реакции в общую интегральную скорость расходования компонентов. Верхние значения: 1 атм, значения по центру: 3 атм, нижние значения: 5 атм.

Согласно GRI-Mech 3.0, есть несколько ключевых пути расходования CH_3 . Один из них - его обратное превращение в метан в реакции с атомарным водородом $\text{CH}_3 + \text{H} (+\text{M}) \leftrightarrow \text{CH}_4 (+\text{M})$. Другой путь обеспечивают реакции образования формальдегида либо напрямую при участии атомарного кислорода $\text{CH}_3 + \text{O} \leftrightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$, либо через образование метоксирадикала ($\text{CH}_3 + \text{HO}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{O}$), который затем превращается в CH_2O :



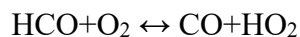
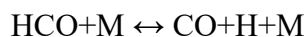
Отрыв еще одного атома водорода от метила в реакции с OH обеспечивает образование синглетного CH_2 радикала ($\text{CH}_3 + \text{OH} \leftrightarrow \text{CH}_2(\text{S}) + \text{H}_2\text{O}$), который в дальнейшем участвует в цепочке превращений $\text{CH}_2(\text{S}) \rightarrow \text{CH}_2 \rightarrow \text{CH} \rightarrow \text{HCO} \rightarrow \text{CO}$ (на схеме показана пунктиром от $\text{CH}_2(\text{S})$ к CO). В этом механизме включен также прямой путь образования CO из метильного радикала в реакции с атомарным кислородом $\text{CH}_3 + \text{O} \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2 + \text{H}$. Наконец, реакция рекомбинации двух метильных радикалов обеспечивает еще один важный путь расходования CH_3 , продуктом которого является этан: $2\text{CH}_3 (+\text{M}) \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_6 (+\text{M})$.

В AramcoMech 1.3 образование формальдегида из CH_3 также происходит либо напрямую в его реакции с атомами O , либо косвенно, через образование CH_2OH (а не CH_3O , как в GRI-Mech 3.0):



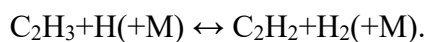
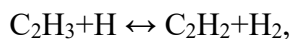
Реакция $\text{CH}_3 + \text{OH} \leftrightarrow \text{CH}_2(\text{S}) + \text{H}_2\text{O}$ и дальнейшие превращения $\text{CH}_2(\text{S})$ также включены в AramcoMech 1.3, однако их роль в общем процессе довольно мала, поэтому на схеме (Рисунок 41) эти пути не представлены.

Согласно обоим механизмам, формальдегид в конечном итоге превращается в CO через образование формильного радикала (HCO) в реакциях с H и OH : $\text{CH}_2\text{O} + \text{H} \leftrightarrow \text{HCO} + \text{H}_2$ и $\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} = \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$. Последний затем участвует в реакциях бимолекулярного отщепления H с образованием CO :



В механизме GRI-Mech 3.0 также отдельно выделена реакция с водой $\text{HCO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H} + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$.

Другая цепь превращений от метила до СО ($\text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{HCCO} \rightarrow \text{CO}$), началом которой служит упомянутая выше реакция образования этана, включает реакции последовательного отрыва атомов водорода от C_2 -интермедиатов при участии Н, О и ОН. Таким образом образуется этильный радикал ($\text{C}_2\text{H}_6 + \text{OH} \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H} \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2$, $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{O} \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{OH}$) и винильный радикал ($\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H} \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2$, $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{OH} \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2\text{O}$). Последний является основным прекурсором ацетилена:



Стоит обратить внимание, что образование этилена протекает в результате мономолекулярного отщепления Н от этила: $\text{C}_2\text{H}_5(+\text{M}) \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}(+\text{M})$, хотя в механизме GRI-Mech 3.0 в образование этилена также дает вклад реакция с кислородом $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HO}_2$. Основной путь распада ацетилена – реакция с атомарным кислородом, продуктом которой является либо СО ($\text{O} + \text{C}_2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{CH}_2$), либо радикал НССО ($\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O} \leftrightarrow \text{H} + \text{HCCO}$), который в конечном счете переходит в СО и СО₂.

В обоих механизмах превращение СО в СО₂ при атмосферном давлении осуществляется исключительно в результате реакции с гидроксидом $\text{CO} + \text{OH} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$. Согласно GRI-Mech 3.0, при повышении давления эта реакция также остается доминирующей. Однако в механизме AramcoMech 1.3 при давлениях 3 и 5 атм появляется дополнительный вклад от реакции СО с атомарным кислородом: $\text{CO} + \text{O}(+\text{M}) \leftrightarrow \text{CO}_2(+\text{M})$.

Описанные выше схемы основных путей реакций превращения метана при различных давлениях, полученные в результате анализа двух кинетических механизмов, демонстрируют следующую закономерность: с ростом давления роль бимолекулярных реакций с радикалом ОН возрастает, тогда как роль реакций с радикалом Н, наоборот, уменьшается или остается практически неизменной. Это легко заметить, глядя на процентные вклады, приведенные на схемах, например, для следующих путей: $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3$, $\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO}$, $\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3$, $\text{HCCO} \rightarrow \text{CO}$. Ясно, что увеличение роли реакций с участием ОН в общей картине окисления метана обусловлено изменением соотношения мольных долей радикалов Н и ОН в пламени с ростом давления, о котором говорилось выше. Однако изменение вклада этих реакций с ростом давления в целом не оказывает существенного влияния на основные пути реакций, а также на роль реакций с участием атомов О (см., например, пути $\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{CH}_3$, $\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{CO}$, $\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{HCCO}$, $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3$). По-видимому, этим и объясняется тот факт, что мольная доля CH_3 , который образуется и расходуется в пламенах в основном за счет реакций с участием этих радикалов, не имеет определенной тенденции к увеличению или уменьшению с изменением давления и всякий раз зависит от того, какой канал играет более важную роль в конкретных условиях.

Как видно из Рисунка 41, рост давления сильнее всего влияет на вклад путей расщепления этильного радикала, поскольку константа скорости процесса $C_2H_5(+M) \leftrightarrow C_2H_4+H(+M)$ зависит от давления, но эта зависимость различается в механизмах. Тем не менее, обе модели одинаково описывают изменение вклада этой реакции с давлением. Видно, что он увеличивается существенно в интервале от 1 до 3 атм (в частности, с 48 до 80 %, согласно AramcoMech 1.3). При дальнейшем повышении давления увеличение вклада уже, однако, не так велико (с 80 до 88 % в AramcoMech 1.3).

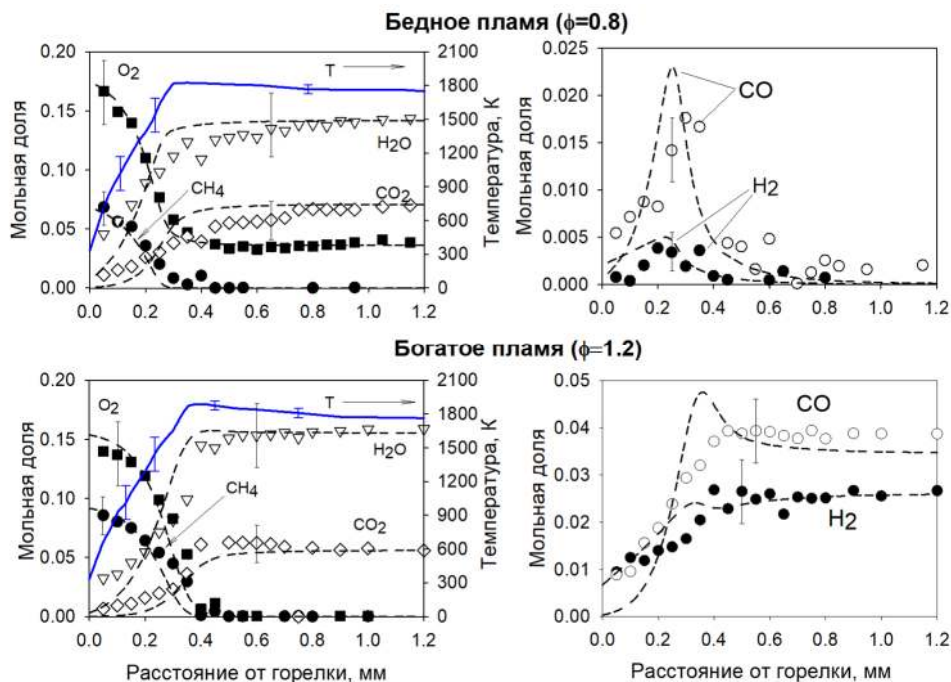


Рисунок 42. Профили мольной доли реагентов и основных продуктов, а также профили температуры в бедном ($\phi=0,8$) и богатом ($\phi=1,2$) $CH_4/O_2/Ar$ пламени при 5 атм. Точки - эксперимент; пунктир - расчет с механизмом GRI-Mech 3.0; сплошные линии - измеренные температурные профили.

Это, соответственно, приводит к росту скорости образования этилена и, как следствие, его мольной доли, особенно в интервале от 1 до 3 атм. Похожую зависимость от давления демонстрирует и пиковая мольная доля ацетилена (Рисунок 40), поскольку химия превращений этих интермедиатов взаимосвязана. Однако экспериментальные данные показывают иное поведение максимальных мольных долей C_2H_4 и C_2H_2 с давлением (Рисунок 40). Это указывает на то, что кинетика образования этих соединений и ее особенности с изменением давления требуют дальнейшего изучения и уточнения.

4.1.4. Структура бедных и богатых пламен метана при 5 атм

На Рисунке 42 показаны профили температуры и мольной доли реагентов (CH_4 и O_2) и основных продуктов (H_2O , CO_2 , CO и H_2) в бедном и богатом пламени метана при 5 атм. Поскольку

отличие этих пламен от стехиометрических только в относительном содержании реагентов, а прочие условия одинаковы, их температура немного ниже стехиометрических, как и следовало ожидать (1820 К в бедном, 1969 К при $\phi=1,0$ и 1885 К в богатом). Все используемые механизмы одинаково предсказывают профили мольной доли этих соединений (поэтому показан только расчет с GRI-Mech 3.0), и расчет хорошо согласуется с экспериментальными данными. Видно, что изменение коэффициента избытка горючего с 0,8 до 1,2 практически не влияет на мольные доли воды и углекислого газа, однако приводит к заметному увеличению мольных долей водорода и CO, а также полному расходованию кислорода.

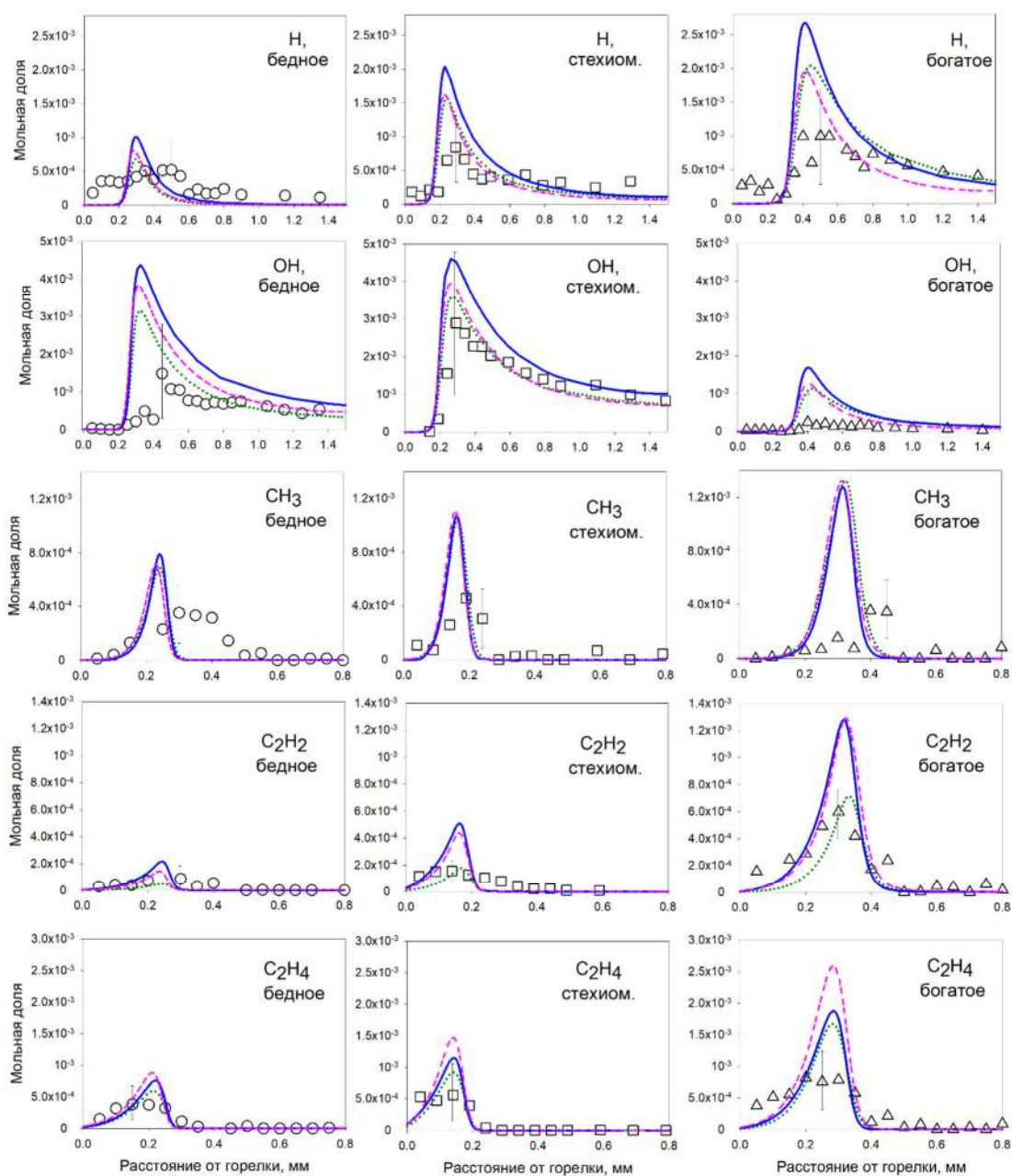


Рисунок 43. Профили мольной доли радикалов, ацетилена и этилена в бедном ($\phi=0,8$), стехиометрическом ($\phi=1,0$) и богатом ($\phi=1,2$) пламени $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ при 5 атм. Точки: экспериментальные данные; линии: моделирование. Сплошная линия: AramcoMech 1.3; длинный пунктир: USC Mech II; короткий пунктир: GRI-Mech 3.0.

Измеренные профили мольных долей промежуточных продуктов, в том числе атомов Н и радикалов, в пламенах метана с $\phi=0,8, 1,0$ и $1,2$ при 5 атм сопоставлены с рассчитанными на Рисунке 43 в одинаковом масштабе для каждого компонента. Видно, что и эксперимент, и расчет дают, в целом, схожее поведение их мольных долей с увеличением ϕ . В частности, отчетливо видно, что содержание Н, C_2H_2 , C_2H_4 растет. Хотя, согласно расчетам, изменение максимальных мольных долей радикалов Н, ОН и CH_3 при разных ϕ не слишком велико, погрешность измерения сигналов Н и CH_3 в бедных пламенах и ОН в богатых достаточно высока, по-видимому, из-за того, что величина их концентраций в этих условиях близка к пределу обнаружения. Таким образом, в целом, все протестированные механизмы вполне адекватно предсказывают влияние изменения коэффициента избытка горючего на максимальные мольные доли промежуточных продуктов и на мольные доли основных продуктов в пламени метана при 5 атм.

4.1.5. Заключение по разделу 4.1

Экспериментально и численно исследованы ламинарные пламёна предварительно перемешанных метанокислородных смесей в диапазоне давлений 1–5 атм. Методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии получены профили мольных долей реагентов, основных продуктов, а также радикалов Н, ОН и CH_3 и промежуточных соединений C_2H_2 и C_2H_4 . В совокупности изучено пять пламен: три стехиометрических (при 1, 3 и 5 атм) и два при 5 атм с различным коэффициентом избытка горючего ($\phi = 0.8$ и 1.2).

Сравнение экспериментальных данных с результатами расчётов по кинетическим механизмам, представленным в литературе, показало, что все они в целом удовлетворительно описывают профили концентраций основных компонентов (CH_4 , O_2 , H_2O , CO_2 , CO , H_2) и радикалов (Н, ОН, CH_3), а также их зависимость от давления и состава смеси.

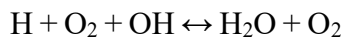
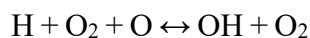
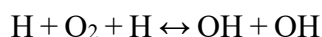
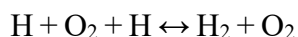
Экспериментально установлено, что с ростом давления максимальные мольные доли радикалов Н и ОН снижаются, тогда как концентрации HO_2 и H_2O_2 возрастают. Эти тенденции полностью согласуются с закономерностями, выявленными в пламенах водорода и смесей H_2/CO , что указывает на общий характер зависимости от давления процессов при горении водорода и низших углеводородов. В основе наблюдаемых эффектов лежит рост вклада реакции $H + O_2 (+M) \leftrightarrow HO_2 (+M)$, скорость которой возрастает с давлением и приводит к увеличению скорости образования HO_2 . Последний, реагируя с Н и CH_3 , способствует дополнительному формированию ОН, что изменяет баланс, снижая отношение $[H]/[OH]$ и усиливая роль реакций с участием гидроксильного радикала. В результате система быстрее приближается к термодинамическому равновесию, что подтверждается результатами измерений концентрации H_2O в зоне продуктов горения.

Измеренные и рассчитанные профили мольных долей C_2H_2 и C_2H_4 показали, что кинетические механизмы не воспроизводят экспериментально наблюдаемое снижение их максимальных мольных долей с ростом давления. Анализ реакционных путей показал, что расхождения между предсказаниями и экспериментом связаны с неточностями в описании кинетики реакций образования и расходования ацетилена и этилена с изменением давления, в первую очередь процессов $C_2H_2 + H (+M) \leftrightarrow C_2H_3 (+M)$ и $C_2H_4 + H (+M) \leftrightarrow C_2H_5 (+M)$.

4.2. Этилен: структура пламени и усовершенствованный механизм горения

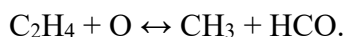
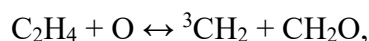
4.2.1. Химико-кинетический механизм горения этилена

Кинетическая модель горения этилена была разработана на основе ранее созданной и оптимизированной модели горения метана [472], в которой кинетические параметры ключевых реакций базового блока, а именно,



были обновлены в соответствии с последними теоретическими исследованиями Бёрка и Клиппенштайна [473]. В этой модели для основной реакции тепловыделения $CO + OH \leftrightarrow CO_2 + H$ была взята константа скорости, теоретически рассчитанная в работе [474]. В настоящей работе основное внимание уделено константам скорости основных реакций, тесно связанных с превращением C_2H_4 .

Для реакции $C_2H_3 + HO_2 \leftrightarrow C_2H_4 + O_2$ константа скорости была взята из относительно недавней работы Гуо и соавторов [44], которые использовали квантово-химические методы для ее расчета. Одной из наиболее важных реакций цепного распространения пламени этилена является реакция C_2H_4 с атомом O с образованием различных продуктов:



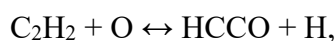
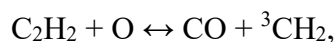
Ли и соавторы [41] рассчитали поверхность потенциальной энергии (ППЭ) для системы $C_2H_4 + O$, установили возможные каналы реакции и, используя теорию переходных состояний,

получили соответствующие константы скорости. Результаты их расчетов оказались в хорошем согласии с экспериментальными наблюдениями в скрещенных молекулярных пучках [475, 476]. Судя по этим исследованиям, два последних канала с образованием формальдегида и формила, соответственно, являются основными. Таким образом, константы, предложенные Ли и соавторами [41], были использованы в настоящей работе.

Другим важным путем является реакция отщепления атома Н от молекулы этилена при взаимодействии с гидроксидом. Согласно теоретическим расчетам Сеносиана и соавторов [42], канал $C_2H_4 + OH \leftrightarrow C_2H_3 + H_2O$ является доминирующим при температуре выше 1000K, в то время как образование этенола (C_2H_4OH) преобладает при более низких температурах. Константа скорости, предложенная в работе [42], была взята для описания кинетики этой реакции.

Винильный радикал C_2H_3 — ключевой интермедиат при окислении этилена. Одной из важных реакций его расходования является мономолекулярный распад $C_2H_3 (+M) \leftrightarrow C_2H_2 + H (+M)$. Была использована константа скорости этого процесса, оцененная ранее [477]. Константа скорости реакции C_2H_3 с молекулярным кислородом была заимствована из теоретической работы Голдсмита с соавторов [478].

Ключевым процессом расходования ацетилена, как уже отмечалось, является его реакция с атомарным кислородом. Нгуен и др. [479] провели квантово-химический расчет поверхности потенциальной энергии реакции $C_2H_2 + O$ и установили, что основными ее каналами являются:



а вычисленные ими константы скорости, которые были использованы для построения настоящей модели, хорошо описывают экспериментальные результаты, представленные в литературе. В настоящей модели также использованы рассчитанные Сеносианом и др. [480] для различных каналов константы скорости реакции $C_2H_2 + OH$. Обновленная кинетическая модель в формате CHEMKIN доступна как дополнительный материал к статье [481].

4.2.2. Структура пламени этилена при 3 и 5 атм

Методом ЭИ-МПМС исследованы пламена богатой ($\phi=1,4$) предварительно перемешанной смеси этилен/кислород/аргон с молярным соотношением компонент 6.36/13.63/80, стабилизированные при 3 и 5 атм на горелке с перфорированной матрицей диаметром 6 мм и толщиной 2 мм. Температура горелки составляла 333 К. Общий массовый расход смеси через горелку при обоих давлениях поддерживался равным 0,09 г/(см²·с), что

эквивалентно $16,5 \text{ см}^3/\text{с}$ при 298 К. Отбор пробы производился кварцевым коническим зондом с отверстием диаметром 0,03 мм и внутренним углом раствора 40° . В рамках этой работы получены данные о распределении мольной доли основных компонентов (H_2 , H_2O , CO , CO_2 , C_2H_4 и O_2), стабильных промежуточных соединений (CH_4 , C_2H_2 , C_2H_6 , CH_3CHO и т.д.) и радикалов (H , OH и C_3H_3). Расчеты структуры пламени проводились с использованием описанной выше кинетической модели для горения этилена, а также кинетических механизмов AramcoMech 2.0 [16], FFCM-1 [20] HP [468].

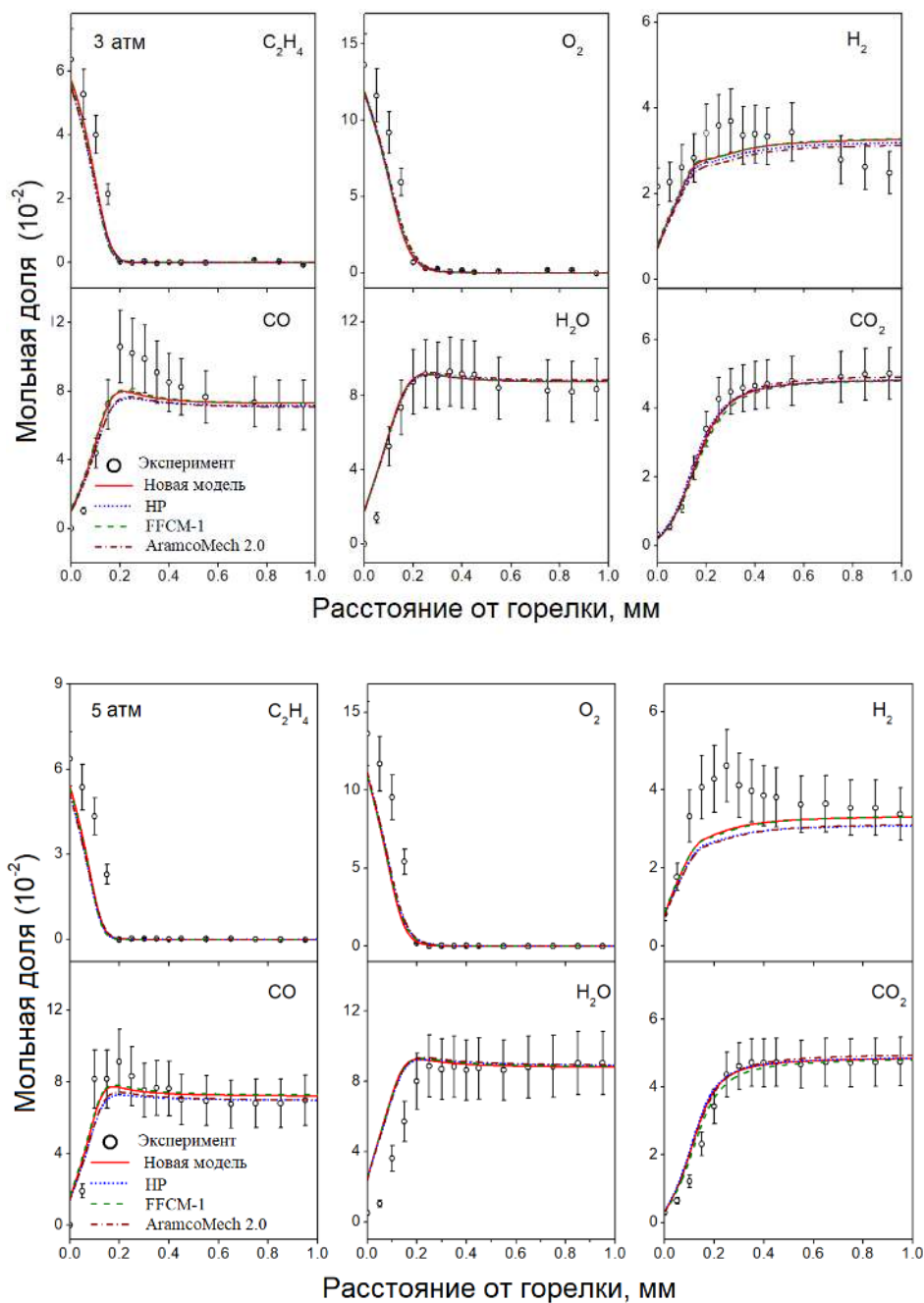


Рисунок 44. Измеренные (точки) и рассчитанные (линии) профили мольной доли основных соединений в пламени $\text{C}_2\text{H}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ при 3 и 5 атм и $\phi = 1,4$.

На Рисунке 44 представлены измеренные и рассчитанные профили мольной доли основных стабильных компонентов пламени. Видно, что как обновленная модель, так и другие механизмы вполне разумно предсказывают результаты измерений. На Рисунке 45 представлены измеренные и рассчитанные мольные доли основных промежуточных продуктов горения при 3 и 5 атм. Как можно видеть, все три предыдущие кинетические модели переоценивают образование CH_4 и C_2H_2 в пламени, в то время как обновленная модель в этом смысле проявляет себя несколько лучше. Все четыре модели разумно предсказывают мольную долю C_2H_6 , в то время как, только новая модель более корректно описывает образование ацетальдегида CH_3CHO .

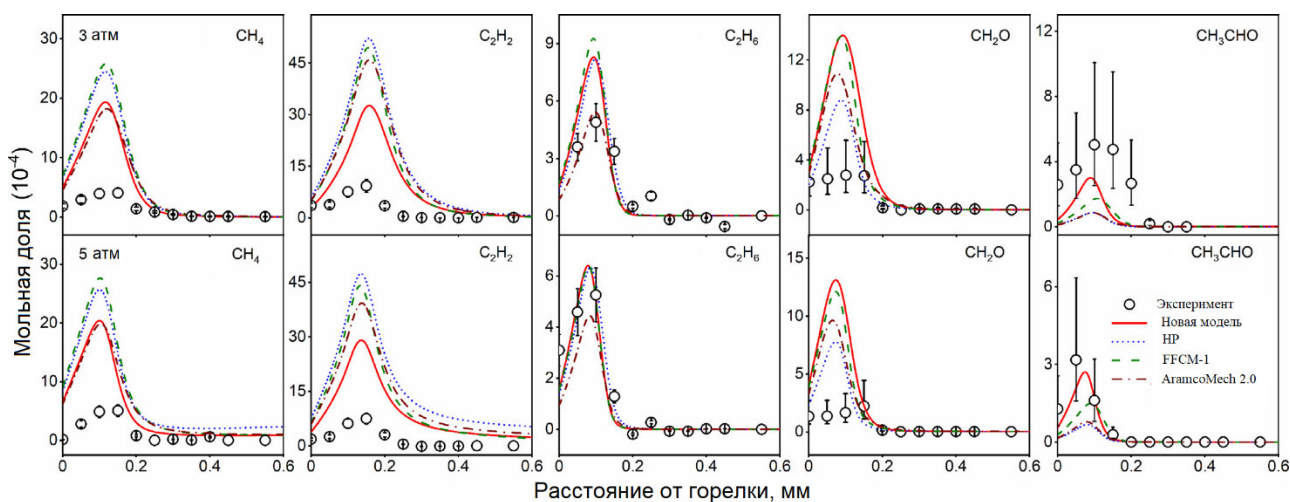


Рисунок 45. Измеренные (точки) и рассчитанные (линии) профили мольной доли метана, ацетилена, этана, формальдегида, ацетальдегида в пламени $\text{C}_2\text{H}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ при 3 атм и 5 атм.

Чтобы продемонстрировать отличия в кинетике основных путей расходования этилена в разных моделях, был проведен анализ интегральных скоростей реакций. Его результаты представлены на Рисунке 46 в виде диаграммы. Согласно всем четырем моделям, первичные пути расходования C_2H_4 следующие: (I) реакции отрыва атома водорода в реакциях с H и OH ; (II) реакции присоединения-элиминирования $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}$; (III) реакции присоединения H -атома к C_2H_4 с образованием C_2H_5 . На Рисунке 47а сравнивается вклад трех этих путей в расходование C_2H_4 по разным моделям. Согласно обновленной модели, вклад пути I составляет около 60% (против ~70% в других моделях), а пути II - 26% (против ~20% в остальных). Очевидно, что эти различия обусловлены отличием (обновлением) констант скорости каналов реакции $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}$ (путь II).

В предыдущих моделях реакция $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O} \leftrightarrow \text{CH}_3 + \text{HCO}$ является доминирующим каналом, причем HCO далее в основном распадается на CO и H . Однако, в новой кинетической

модели, как показали теоретические расчеты [41], доминирующими являются два других канала – с образованием пары $\text{CH}_2\text{CHO}+\text{H}$ и пары $^3\text{CH}_2+\text{CH}_2\text{O}$. Как наглядно видно из Рисунка 47 б, вклад скоростей реакции с этими продуктами в новой модели заметно выше, чем в других моделях. Это, соответственно, приводит к лучшему предсказанию мольной доли ацетальдегида (CH_3CHO) в пламени. Более того, образовавшийся триплетный метилен ($^3\text{CH}_2$) может далее взаимодействовать с кислородом O_2 с образованием формальдегида и атома О. Поэтому в новой модели атом О служит важным носителем цепи для протекания пути II, делая его, по сути, самодостаточным. Таким образом, путь II в новой модели играет более значимую роль, чем в других моделях, а скорость реакции по пути I, наоборот, снижается. Это, в итоге, приводит к более низкому выходу ацетилена в новой модели и, таким образом, достигается лучшее согласие с экспериментальными данными для C_2H_2 .

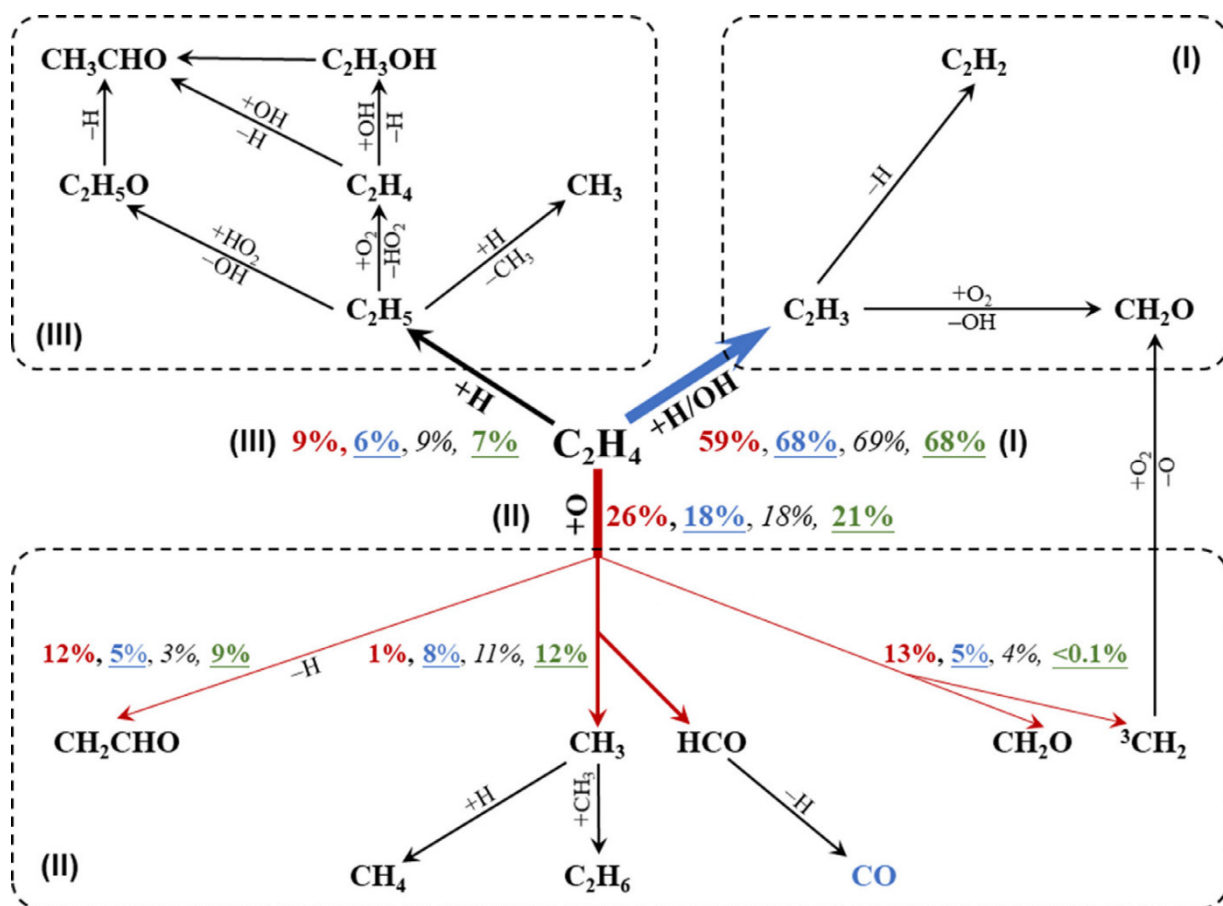


Рисунок 46. Основные пути расходования C_2H_4 в пламени $\text{C}_2\text{H}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ ($\phi = 1,4$) при 3 атм на основе анализа моделей. Указанные процентные вклады соответствуют по порядку обновленной модели, HP, FFCM-1 и AramcoMech 2.0.

Преимущество обновленной модели перед другими в предсказании мольной доли метана также можно объяснить, проведя анализ путей реакций радикала CH_3 , который является

доминирующим предшественником CH_4 . В других моделях реакция $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O} \leftrightarrow \text{CH}_3 + \text{HCO}$ является главным источником CH_3 , в то время как в новой модели она имеет лишь незначительный вклад. Другим важным источником CH_3 во всех четырех моделях является реакция между C_2H_5 и атомом H . По расходованию C_2H_5 эта реакция конкурирует с реакцией между C_2H_5 и O_2 во всех четырех моделях. Другая важная конкурирующая реакция – реакция $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{HO}_2$, которая включена только в новую модель и механизм AramcoMech 2.0. Таким образом, снижение скорости образования CH_3 из-за уменьшения вклада реакции $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O} \leftrightarrow \text{CH}_3 + \text{HCO}$ и увеличения скорости расходования C_2H_5 дает более корректное описание экспериментальных данных для CH_4 .

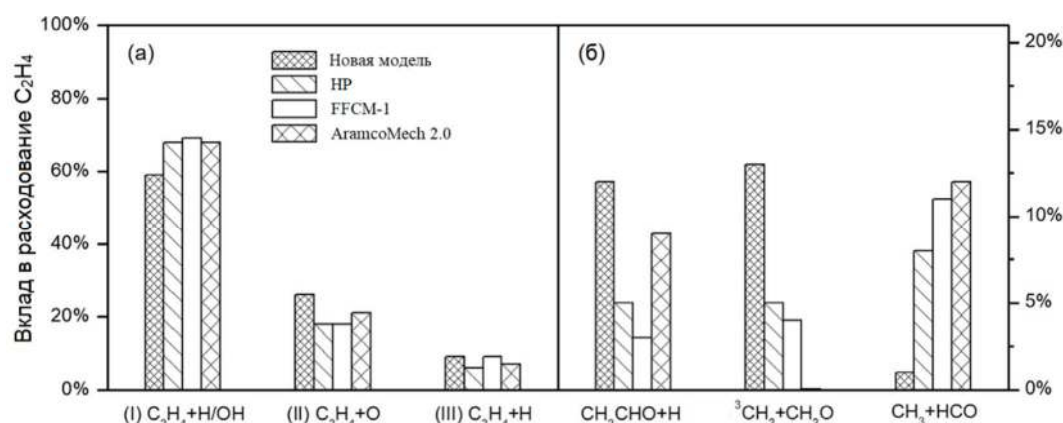


Рисунок 47. Вклад (а) путей I, II и III и (б) трех путей реакции $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}$ (R2, R3 и R4) в расходование C_2H_4 в пламени $\text{C}_2\text{H}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ при давлении 3 атм и $\phi=1,4$.

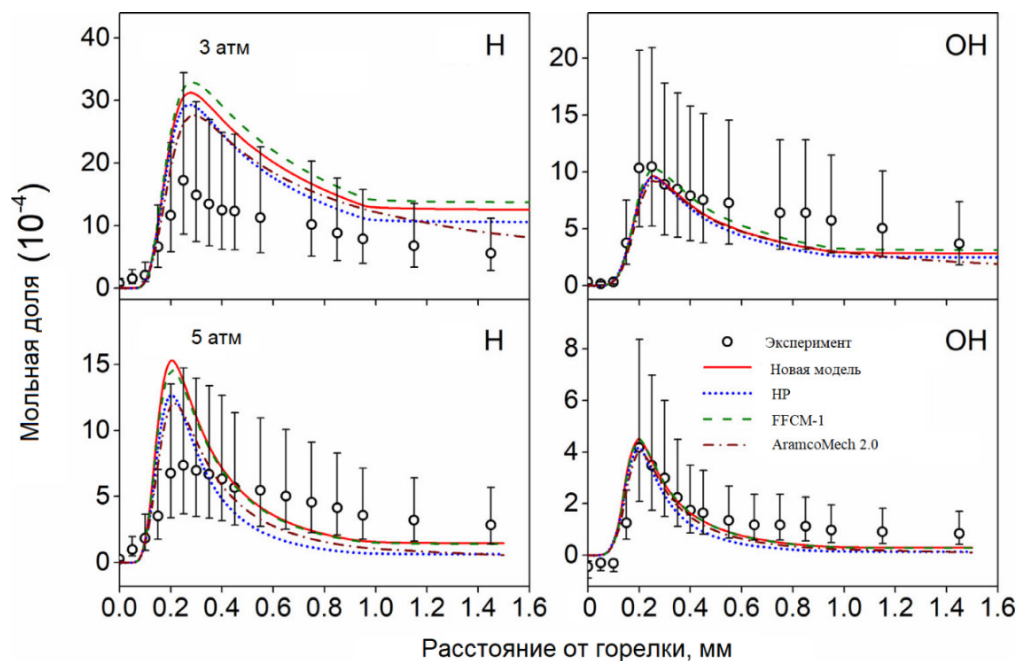


Рисунок 48. Измеренные (точки) и рассчитанные (линии) профили мольной доли H и OH в пламени $\text{C}_2\text{H}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ ($\phi=1,4$) при 3 и 5 атм.

В предыдущих кинетических моделях образование ацетальдегида (CH_3CHO) в основном происходит при взаимодействии C_2H_4 с гидроксидом, в результате которого CH_3CHO образуется напрямую либо через промежуточную стадию с образованием этанола ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) с последующей его изомеризацией. В новую кинетическую модель включена еще реакция $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{HO}_2$, продуктом которой является этоксирадикал ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$). Последний затем распадается на CH_3CHO и атом H , тем самым давая дополнительный вклад в образование CH_3CHO и, как следствие, более адекватное предсказание измеренной мольной доли ацетальдегида.

Результаты моделирования H и OH с использованием обновленной кинетической модели и предыдущих моделей сопоставлены с экспериментальными данными на Рисунке 48. Все четыре модели вполне хорошо предсказывают мольные доли этих радикалов. В отличие от других компонент пламени, показанных на Рисунке 45, мольные доли H и OH сильно зависят от давления, как и в случае водородных и метановых пламен. С ростом давления их мольные доли становятся ниже за счет увеличения скорости реакции $\text{H} + \text{O}_2 (+ \text{M}) \leftrightarrow \text{HO}_2 (+ \text{M})$. Вклад в расходование OH в основном обеспечивается реакцией $\text{HO}_2 + \text{OH} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$. По сути, увеличение числа столкновений при более высоком давлении способствует конверсии H и OH в HO_2 и H_2O .

4.2.3. Валидация обновленной модели на данных по скорости распространения пламени этилена

Предсказательная способность обновленной модели была проверена на данных по скорости распространения ламинарного пламени в горючих смесях этилен/воздух и этилен/кислород/гелий, полученных в работах Ма и др. [481], Јомаас и др. [248] и Нюо и др. [482] при 1, 2, 5 и 10 атм, используя бомбы постоянного объема с оптическим доступом. Использование гелия в качестве разбавителя позволило авторам этих работ избавиться от ячеистой неустойчивости, возникающей в некоторых условиях. На Рисунке 49 результаты этих экспериментов сопоставлены с расчетами по четырем моделям, включая обновленную. Видно, что все четыре модели, в целом, адекватно и одинаково воспроизводят данные во всем диапазоне коэффициентов избытка горючего для смесей этилен/воздух при 1 и 2 атм (Рисунок 49а). Однако с повышением давления и с увеличением ϕ расхождения между предсказаниями обновленной модели и других трех моделей становятся больше. Так, Рисунок 49 б показывает, что расчетные значения скорости горения смеси этилен/кислород/гелий, полученные с использованием AramcoMech 2.0 при 2 и 5 атм и $\phi = 1,3-1,5$, ниже измеренных, тогда как новая модель довольно точно описывает эксперимент. Рисунок 49в также показывает, что, по сравнению с предыдущими моделями, новая модель несколько лучше описывает скорость горения богатых смесей

этилен/воздух при 10 атм, тогда как данные в бедных пламенах в этих условиях все модели предсказывают одинаково.

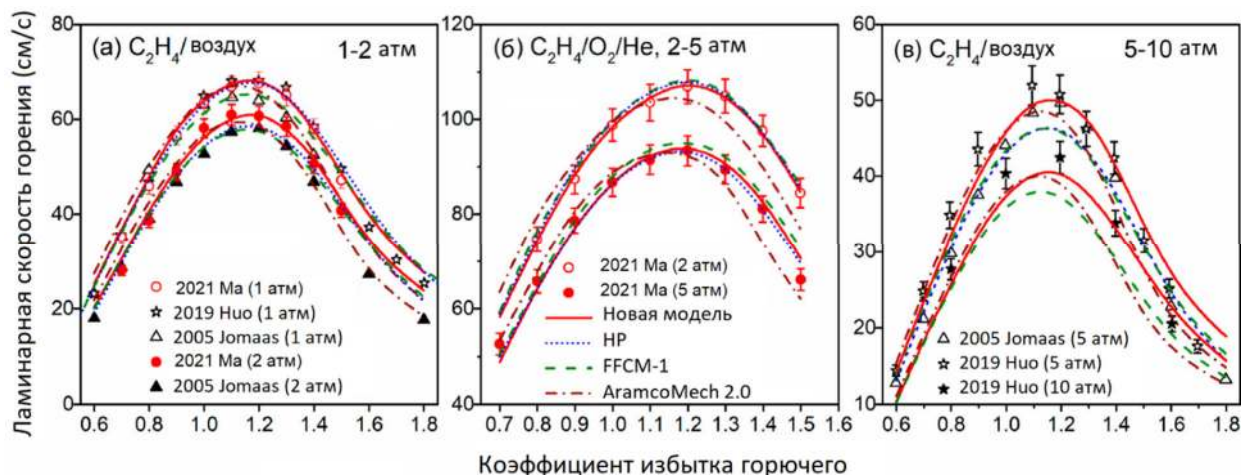


Рисунок 49. Измеренная (символы) и рассчитанная (линии) ламинарная скорость распространения (а) пламени C_2H_4 /воздух при 1 и 2 атм, (б) пламени $C_2H_4/O_2/He$ при 2 и 5 атм и (в) пламени C_2H_4 /воздух при 5 и 10 атм. Экспериментальные данные получены Ма и др.[481], а работе Jomaas и др. [248] и Huo и др. [482].

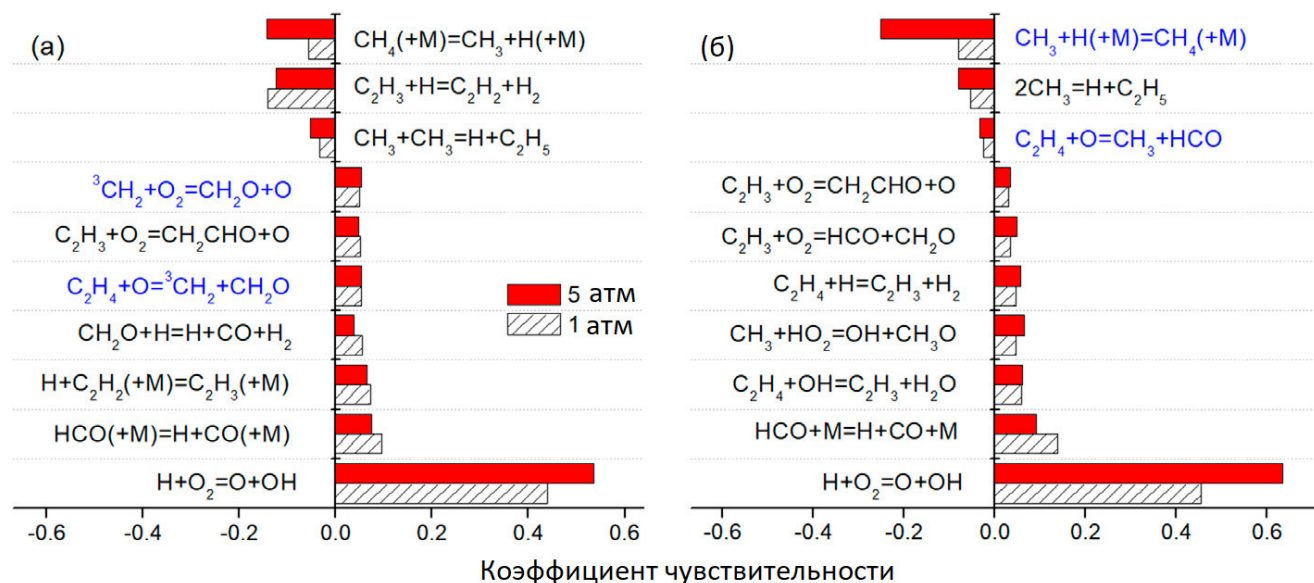


Рисунок 50. Анализ чувствительности к скорости распространения пламени C_2H_4 /воздух при $\phi = 1,5$ и при давлениях 1 атм и 5 атм, проведенный на основе (а) обновленной модели и (б) модели FFCM-1.

Преимущества обновленной модели хорошо демонстрирует анализ чувствительности, выполненный для богатой этиленовоздушной смеси ($\phi=1,5$) при 1 и 5 атм. Расчет коэффициентов чувствительности скорости горения к константам скорости разных реакций, приведенных в виде диаграммы на Рисунке 50, проводился с использованием обновленной модели и модели FFCM-

1. Как можно видеть, согласно обеим моделям, скорость горения чувствительна как к скоростям реакций подблока для C_2H_4 , так и реакций для C0-C1 компонентов. Самый высокий коэффициент чувствительности имеет, как и ожидалось, реакция разветвления цепи $H+O_2 \leftrightarrow O+OH$. Для реакции C_2H_4+O , которая, как было показано, важна для описания химической структуры пламени, различные каналы образования продуктов играют важную роль и для описания скорости распространения пламени. В обновленной модели канал $C_2H_4+O \leftrightarrow {}^3CH_2+CH_2O$ имеет положительный коэффициент чувствительности, то есть эта реакция способствует распространению пламени, в то время как, согласно модели FFCM-1, канал $C_2H_4+O \leftrightarrow CH_3+HCO$, наоборот, ингибирует распространение пламени. Иными словами, в новой модели при взаимодействии этилена с атомарным кислородом образуется триплетный CH_2 , а в FFCM-1 в той же реакции образуется CH_3 . В новой модели имеется благоприятная последующая реакция продолжения цепи ${}^3CH_2+O_2 \leftrightarrow CH_2O+O$, которая не меняет чувствительности с изменением давления (см. Рисунок 50а). Однако, в модели FFCM-1 основным путем расходования метила в богатых условиях является реакция обрыва цепи $CH_3 + H (+M) \leftrightarrow CH_4 (+M)$, которая имеет сильную зависимость от давления, что отражено на Рисунке 50б. Таким образом, последовательность указанных реакций в обновленной модели благоприятствует увеличению скорости распространения пламени с ростом давления, а в модели FFCM-1, наоборот, препятствует, что объясняет более хорошее согласие с экспериментальными данными в интервале $\phi=1,3-1,5$ результатов моделирования по новой модели при повышенных давлениях.

4.2.4. Заключение по разделу 4.2

Разработана и верифицирована химико-кинетическая модель горения этилена, основанная на современных теоретических расчётах констант скоростей ключевых реакций. Модель протестирована на экспериментальных данных по структуре ламинарных предварительно перемешанных пламён этилена при 3 и 5 атм методом ЭИ-МПМС, полученных в настоящей работе, а также на данных по скорости распространения пламени C_2H_4 /воздух и $C_2H_4/O_2/He$ при давлениях до 10 атм.

Показано, что модель, как и предложенные ранее (AramcoMech 2.0, FFCM-1, HP), адекватно воспроизводит профили мольных долей основных компонентов, радикалов H и OH , а также C_2H_6 . Существенное улучшение точности модели удалось достичь, благодаря использованию уточнённых кинетических параметров реакции $C_2H_4 + O$, в результате чего увеличивается вклад каналов $C_2H_4 + O \rightarrow {}^3CH_2 + CH_2O$ и $C_2H_4 + O \rightarrow CH_2CHO + H$ при одновременном снижении роли пути $C_2H_4 + O \rightarrow CH_3 + HCO$. Такое перераспределение реакционных потоков снижает образование метильных радикалов и уменьшает интенсивность

обрыва цепей, что обеспечивает более корректное описание поведения системы при повышенных давлениях и в богатых смесях.

Предложенная модель также обеспечивает более точное описание скоростей распространения пламени при высоких давлениях и в богатых смесях, в то время как в бедных смесях все модели дают близкие результаты. Таким образом, предложенная модель может использоваться в качестве базовой для моделирования горения углеводородов и оксигенатов при повышенных давлениях.

4.3. Пропилен: структура пламени и химико-кинетический механизм горения

4.3.1. Химико-кинетический механизм горения пропилена

Для разработки обновленного кинетического механизма горения пропилена за основу были взяты модель для пиролиза и горения изомеров бутана, предложенная ранее в работе [483], а также представленная в предыдущем разделе модель горения этилена. Полученный механизм включает 141 компоненту и 1275 реакций. Файлы механизма в формате CHEMKIN доступны как дополнительный материал к статье [484]. Список ключевых реакций, константы скорости которых подверглись модификации в рамках этой работы, и соответствующие ссылки на литературные источники, где предложены их значения, представлены в Таблице 9.

Блок реакций C_0 – C_2 взят из описанной выше обновленной модели горения этилена, которая показала хорошую работоспособность в описании структуры и ламинарной скорости распространения предварительно перемешанных пламен этилена в широком диапазоне условий. В модель включены тримолекулярные реакции (R21- R24) [473] и $C_2H_3 + H \leftrightarrow H_2CC + H_2$ (R31). В блоке реакций пропилена реакции пиролиза в основном взяты из модели Ванга и др. [485], которая включает результаты квантовохимических расчетов реакций аллильных радикалов и была проверена авторами на данных по пиролизу в проточном реакторе. Нагараджа и др. [486] недавно провели эксперименты по пиролизу пропена в ударной трубе и предложили значение константы скорости для реакции $C_3H_6 \leftrightarrow C_2H_3 + CH_3$ (R14), которая была использована в настоящей обновленной модели. Константы скорости реакции отрыва H от молекулы пропена (R10-R12) при участии атома водорода, а также реакции $C_3H_6 + H \leftrightarrow C_2H_4 + CH_3$ (R13) взяты из работы Миллера и Клиппенштайна [487], которые провели соответствующие теоретические расчеты.

Таблица 9. Реакции в обновленной модели горения пропилена, константы скорости которых были модифицированы в соответствии с литературными данными. Ссылки на источники указаны в правом столбце. Нумерация реакций действительна для раздела 4.3. Приняты следующие обозначения: C₃H₅-A – аллил, C₃H₅-S – пропен-1-ил, C₃H₅-T – пропен-2-ил (их структуры показаны на Рисунке 55).

№	Реакция	Ссылка
R1	$C_3H_6 + O \leftrightarrow C_3H_5-A + OH$	[488]
R2	$C_3H_6 + O \leftrightarrow CH_3CHCHO + H$	
R3	$C_3H_6 + O \leftrightarrow CH_3COCH_2 + H$	
R4	$C_3H_6 + O \leftrightarrow C_2H_4 + CH_2O$	
R5	$C_3H_6 + O \leftrightarrow CH_2CHO + CH_3$	
R6	$C_3H_6 + O \leftrightarrow C_2H_5 + HCO$	
R7	$C_3H_6 + OH \leftrightarrow C_3H_5-A + H_2O$	[59]
R8	$C_3H_6 + OH \leftrightarrow C_3H_5-S + H_2O$	[24]
R9	$C_3H_6 + OH \leftrightarrow C_3H_5-T + H_2O$	
R10	$C_3H_6 + H \leftrightarrow C_3H_5-A + H_2$	[487]
R11	$C_3H_6 + H \leftrightarrow C_3H_5-S + H_2$	
R12	$C_3H_6 + H \leftrightarrow C_3H_5-T + H_2$	
R13	$C_3H_6 + H \leftrightarrow C_2H_4 + CH_3$	
R14	$C_3H_6 \leftrightarrow C_2H_3 + CH_3$	[486]
R15	$C_3H_6(+M) \leftrightarrow C_3H_5-A + H(+M)$	[485]
R16	$C_3H_5-A + H(+M) \leftrightarrow CH_3 + C_2H_3(+M)$	
R17	$C_3H_5-A + CH_3(+M) \leftrightarrow C_4H_8-1(+M)$	[489]
R18	$CH_3 + CH_3(+M) \leftrightarrow C_2H_6(+M)$	[490]
R19	$CH_4(+M) \leftrightarrow CH_3 + H(+M)$	[491]
R20	$H + O_2(+M) \leftrightarrow HO_2(+M)$	[461]
R21	$H + H + O_2 \leftrightarrow H_2 + O_2$	[473]
R22	$H + H + O_2 \leftrightarrow OH + OH$	

R23	$\text{H} + \text{O} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{OH} + \text{O}_2$	
R24	$\text{H} + \text{OH} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	
R25	$\text{CH}_2\text{O} + \text{H} \leftrightarrow \text{HCO} + \text{H}_2$	[277, 492]
R26	$\text{CH}_2\text{O} + \text{H} \leftrightarrow \text{H} + \text{CO} + \text{H}_2$	
R27	$\text{CH}_2\text{O} + \text{O} \leftrightarrow \text{HCO} + \text{OH}$	
R28	$\text{CH}_2\text{O} + \text{O} \leftrightarrow \text{H} + \text{CO} + \text{OH}$	
R29	$\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} \leftrightarrow \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$	
R30	$\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} \leftrightarrow \text{H} + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	
R31	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{H} \leftrightarrow \text{H}_2\text{CC} + \text{H}_2$	[24]

Стадии окисления в блоке реакций пропилена в основном взяты из недавно разработанной модели для изомеров бутана [483], которая была проверена на основе различных данных по горению пропилена. Обновлено константы скорости некоторых ключевых реакций этого блока. Так, в модель включены измеренные в работе [488] зависимости констант скорости от температуры в интервале 298–905 К для реакции пропилена с атомарным кислородом (R1-R6). Для реакций отщепления Н от молекулы пропилена в реакции с молекулярным кислородом взяты константы скорости, оцененные Берком и др. [59]. В обновленную модель также включены реакции быстрой диссоциации формильного радикала (R25-R30), константы скорости которых были рассчитаны с использованием квантовохимических методов Лаббе и соавторами [277, 492].

4.3.2. Структура пламени пропилена при давлениях 2-5 атм

Методом ЭИ-МПМС исследована химическая структура ламинарного предварительно перемешанного пламени богатой ($\phi=1,5$) смеси пропилен/кислород/аргон с молярным соотношением компонент $\text{C}_3\text{H}_6/\text{O}_2/\text{Ar}=5,4/16,2/78,4$ при давлении 2, 3, 4 и 5 атм. Пламя стабилизировалось на горелке с перфорированной матрицей диаметром 6 мм. Температура горелки поддерживалась равной 368 К. Массовый расход смеси через горелку поддерживался одинаковым при всех давлениях и равным $0,103 \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$, что эквивалентно $18,5 \text{ см}^3/\text{с}$ при 298 К. Отбор пробы совершался с помощью кварцевого конического зонда с отверстием диаметром 0,03 мм и внутренним углом раствора 40° . Получены пространственные распределения мольных долей реагентов и основных продуктов горения (C_3H_6 , O_2 , H_2O , CO , CO_2 , H_2), атомов Н, радикалов OH , CH_3 , C_3H_3 и основных интермедиатов: CH_4 , CH_2O , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_4

(аллен+пропин). Численное моделирование проводилось с использованием описанной выше обновленной кинетической модели горения пропилена, а также предложенных в литературе кинетических механизмов USC-II [24], AramcoMech 2.0 [16, 229], CRECK [19, 493], NUIGMech 1.1 [25], PolyMech [494].

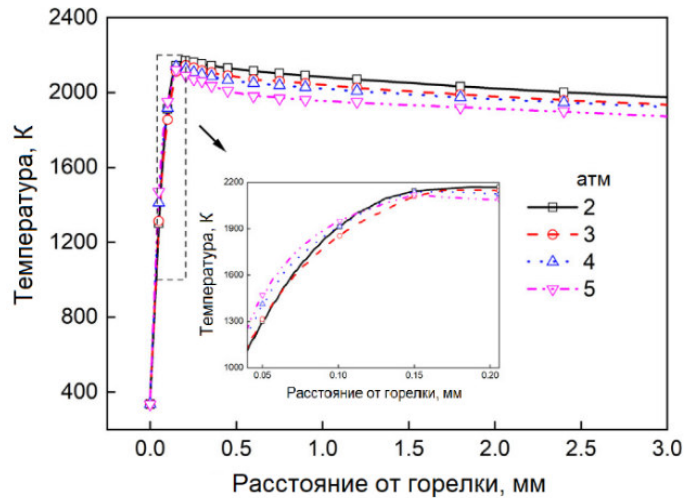


Рисунок 51. Измеренные профили температуры в пламени пропилен/ O_2 /Ar при 2–5 атм ($\phi = 1.5$).

Измеренные профили температуры пламени представлены на Рисунке 51. Видно, что с ростом давления максимальная температура пламени снижается, а положение, где он достигается, смещается к поверхности горелки (хотя это смещение весьма мало, оно всё же заметно). Поскольку массовый расход смеси при всех давлениях фиксирован, а линейная скорость газовой смеси на выходе из горелки снижается обратно пропорционально давлению, пламя стабилизируется ближе к горелке с ростом давления, что, в свою очередь, приводит к увеличению теплотер в горелку и, как следствие, снижению максимальной температуры пламени и температуры в зоне продуктов горения.

На Рисунке 52 показаны измеренные и рассчитанные профили мольной доли основных компонентов в пламени при двух крайних значениях давления (для краткости) - 2 атм и 5 атм. Как и профили температуры, так и пространственные профили этих компонентов демонстрируют, что исследуемое пламя стабилизировано очень близко к поверхности горелки. Можно видеть, что все используемые модели довольно хорошо описывают эти данные.

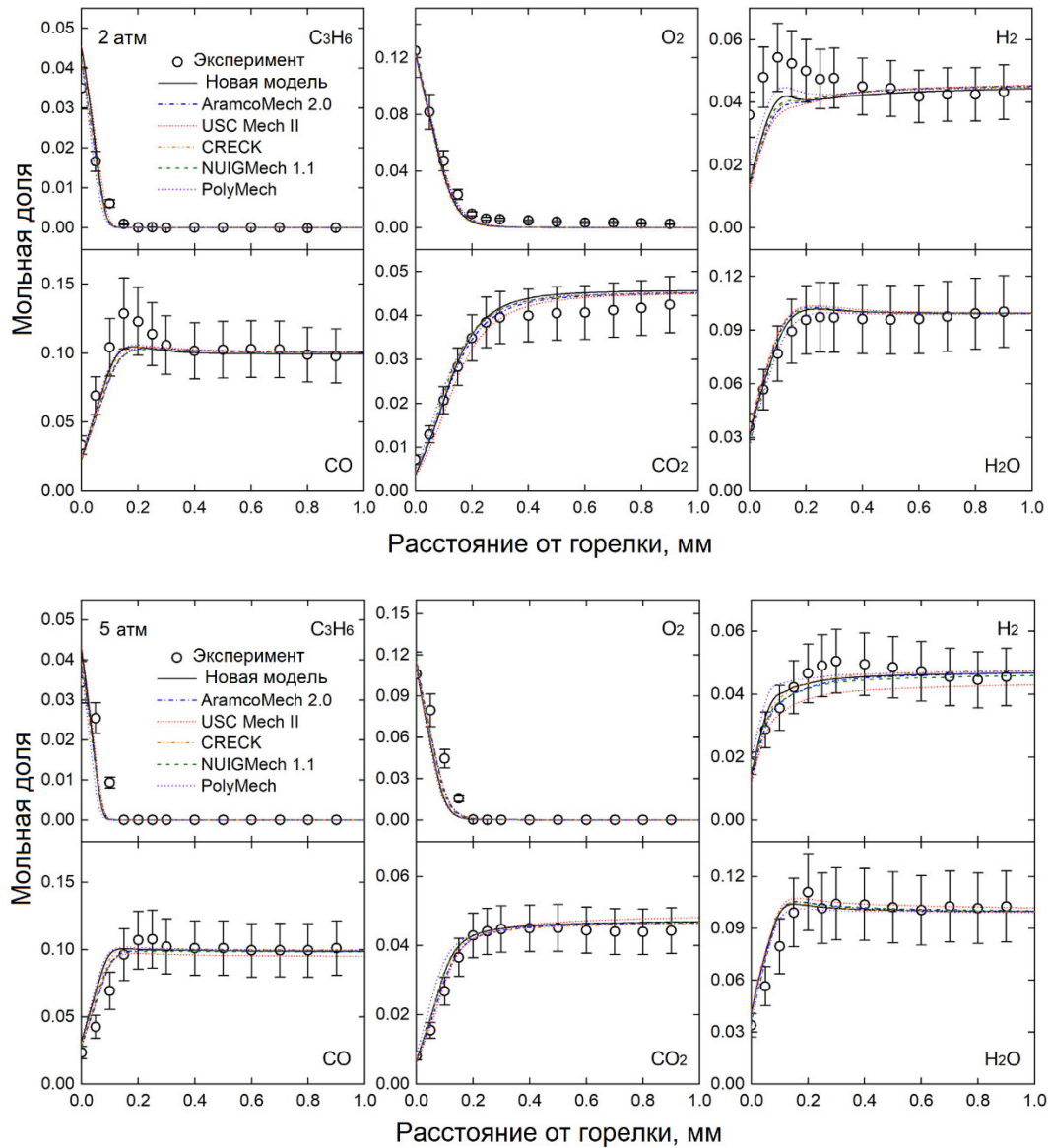


Рисунок 52. Измеренные и рассчитанные профили мольной доли основных компонентов в пламени пропилен/O₂/Ar ($\phi = 1,5$) при 2 атм (вверху) и 5 атм (внизу). Точки – эксперимент, линии – моделирование с использованием различных моделей.

На Рисунке 53 показаны экспериментальные и рассчитанные профили мольной доли стабильных промежуточных продуктов горения при 2 и 5 атм. В отличие от основных стабильных соединений, здесь наблюдаются значительные расхождения как между данными измерений и расчета, так и между предсказаниями, которые дают разные модели. Как видно, все модели завышают максимальные мольные доли CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 и C_2H_6 по сравнению с измеренными. Среди углеводородов C_2 – C_4 обновленная модель лучше других описывает профили мольной доли ацетилена, C_3H_4 и C_4H_8 при всех исследованных давлениях. Кроме того, она довольно точно описывает профиль мольной доли формальдегида – единственного кислородсодержащего промежуточного продукта,

обнаруженного в этой работе экспериментально. По всей видимости, это связано с тем, что она включает реакции быстрой диссоциации HCO.

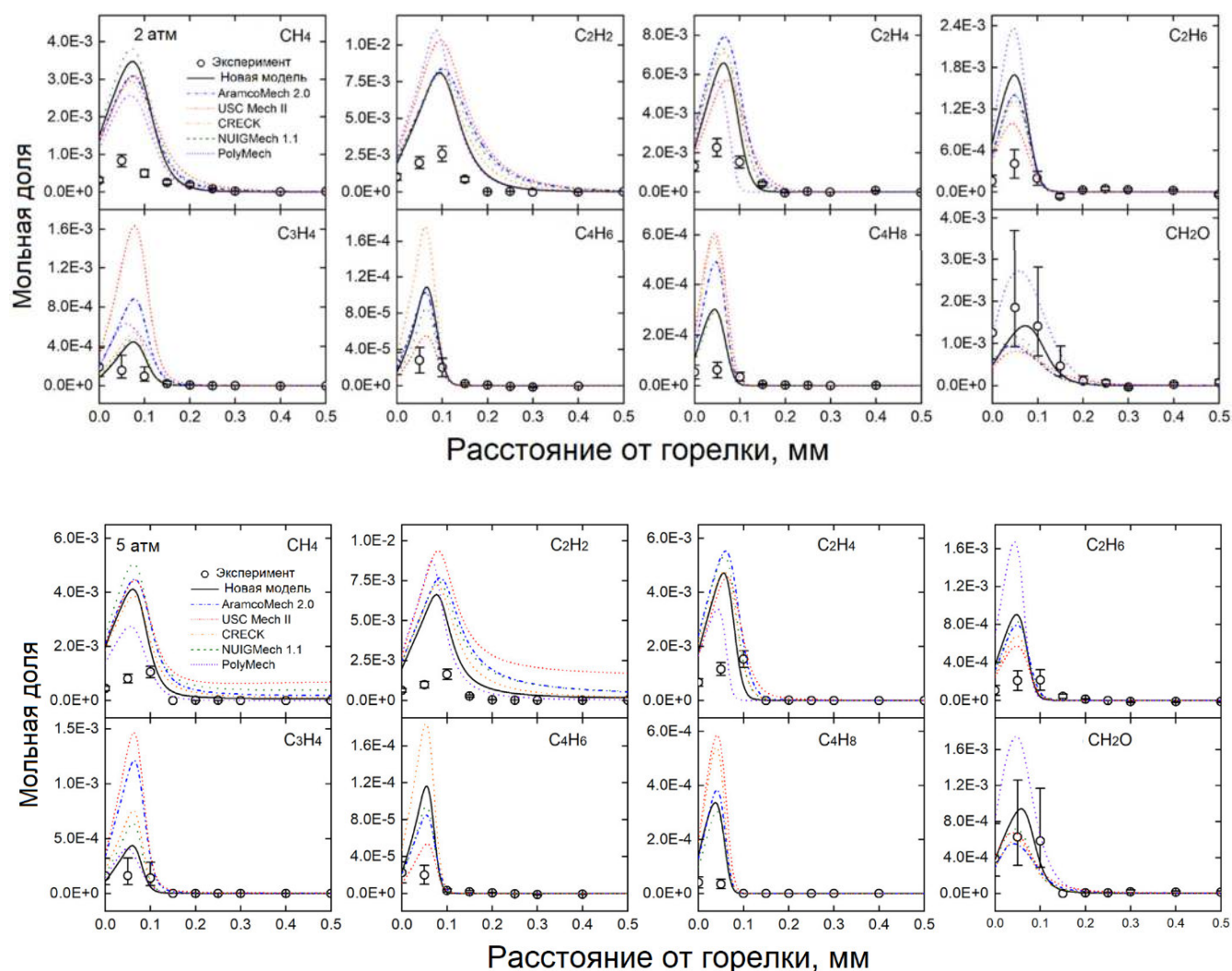


Рисунок 53. Профили мольной доли основных стабильных интермедиатов в пламени пропилен/ O_2 /Ar ($\phi = 1,5$) при 2 атм (вверху) и 5 атм (внизу). Точки – эксперимент, линии – моделирование с использованием различных моделей.

Видно, что AramcoMech 2.0, NUIGMech 1.1 и USC Mech II завышают мольную долю метана и ацетилена в зоне продуктов горения, причём чем выше давление, тем больше это расхождение. В ряде других исследований [29, 436, 495], а также в этой работе (см. главы 5, 7) при исследовании структуры пламен других топлив тоже отмечается неполное расходование метана и ацетилена, предсказываемое многими кинетическими моделями, в то время как их измеренные мольные доли в зоне продуктов горения предварительно перемешанных пламен близки к нулю. Как видно из Рисунка 53, обновленная модель, механизмы CRECK и PolyMech описывают наблюдаемое экспериментально поведение мольной доли метана и ацетилена вполне корректно.

Анализ интегральных скоростей образования и расходования различных компонентов пламени позволил выявить основные пути реакций, протекающих при горении пропилена. Они проиллюстрированы на Рисунке 55. Анализ проводился с использованием обновленной модели для пламени при 2 и 5 атм. Можно видеть, что при изменении давления в указанных пределах пути остаются теми же, однако их вклады изменяются. Атака радикалами молекулы горючего приводит к отрыву от нее атома водорода, и при этом могут образоваться три радикала C_3H_5 : аллил (C_3H_5-A), пропен-1-ил (C_3H_5-S) и пропен-2-ил (C_3H_5-T). Как видно из диаграммы, наиболее вероятный канал - отрыв H при атаке радикалами H, OH, O и CH_3 с образованием резонансно-стабилизированного аллила (35% при 2 атм и 39% при 5 атм). Это можно объяснить тем, что энергия диссоциации связи C–H на метиле (88,2 ккал/моль [496]) намного ниже, чем на двух других атомах углерода (например, 111,1 ккал/моль на в концевом атоме углерода с двойной связью [496]) в молекуле пропилена. Помимо реакций отрыва H, примерно 45-процентный вклад при 2 атм в превращение пропилена вносит его реакция с H с образованием этилена (C_2H_4) и CH_3 . При увеличении давления до 5 атм ее вклад снижается до 40%, при этом начинает проявляться незначительный вклад реакции с атомарным кислородом с образованием этила (C_2H_5), который далее разлагается с образованием C_2H_4 . Около 10% в общую скорость расходования пропена обеспечивает его реакция с O с образованием CH_3CHCHO (~5%) и 2-оксипропила CH_3COCH_2 (~5%).

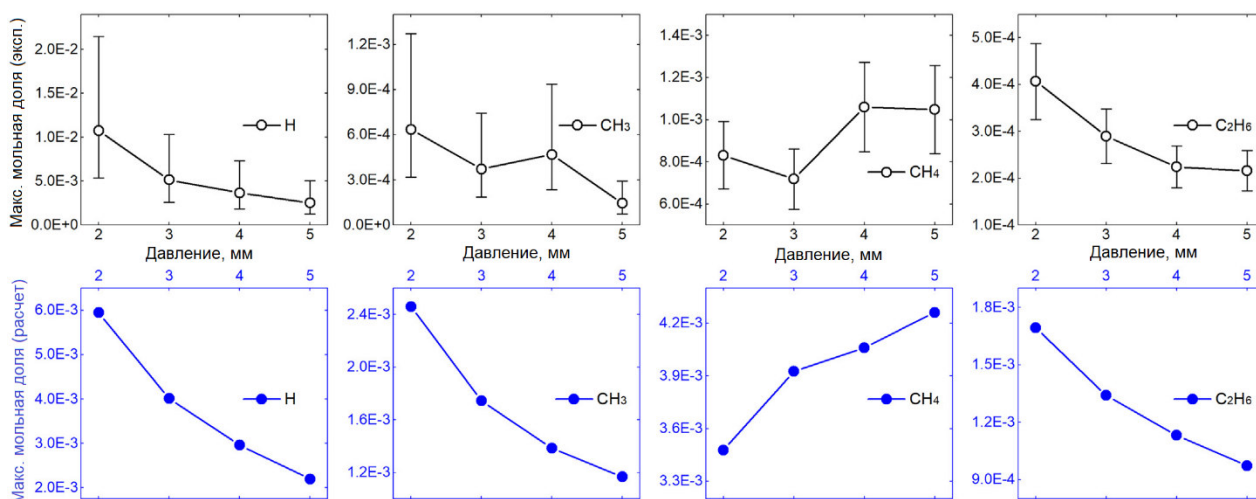


Рисунок 56. Измеренные (вверху) и рассчитанные (внизу) максимальные молярные доли H, CH_3 , CH_4 и C_2H_6 в пламенах пропилен/ O_2 /Ar ($\phi = 1,5$) при 2–5 атм.

Дальнейшая деградация первичных продуктов разложения может приводить к образованию более легких продуктов. Так, более чем 50%-ный вклад в расходование C_3H_5-A дает реакция с H с образованием винильного радикала C_2H_3 как при 2 атм, так и при 5 атм. Еще около 10% дает реакция C_3H_5-A с CH_3 с образованием 1-бутена ($1-C_4H_8$). Около 3% в скорость

расходования C_3H_5 -А обеспечивает его реакция с O с образованием акролеина (C_2H_3CHO). Аллильный радикал C_3H_5 -А также расходуется в реакции с H или претерпевает распад по связи $C-H$ в β -положении с образованием аллена C_3H_4 -А. Последний в основном расходуется в результате атаки радикалами H и OH , сопровождающейся отрывом атома водорода и образованием пропаргила C_3H_3 , или изомеризуется, превращаясь в пропин (C_3H_4 -Р).

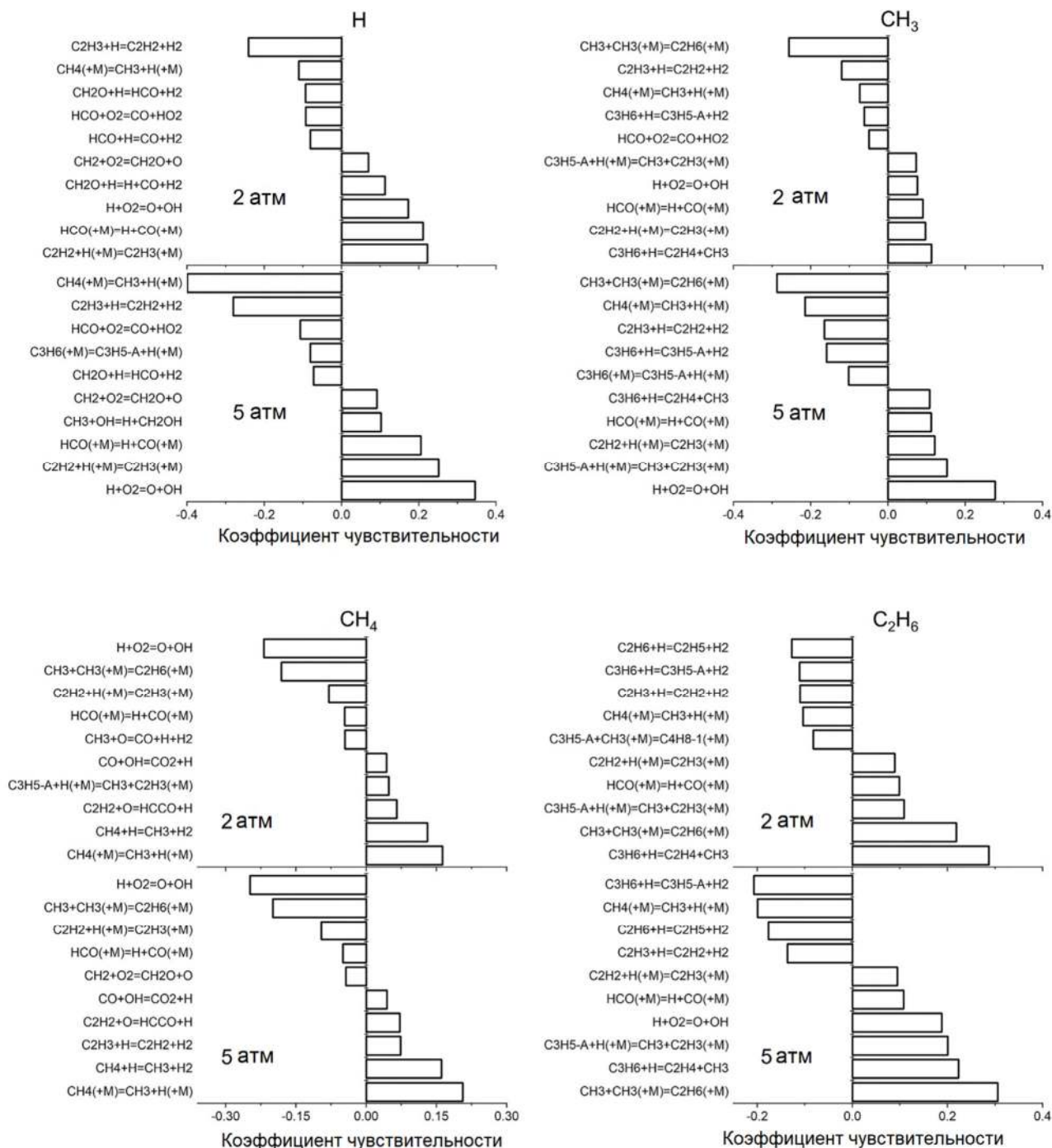


Рисунок 57. Коэффициенты чувствительности H , CH_3 , CH_4 и C_2H_6 в пламенах пропилен/ O_2 /Ar при 2 атм и 5 атм.

Пропаргил C_3H_3 может реагировать с OH с образованием акролеина C_2H_3CHO или вступать в реакцию с H , образуя C_3H_4-A или C_3H_4-P . Радикал C_3H_5-T диссоциирует, образуя C_3H_4-P , причем вклад этого пути растет с 50% до 76% при увеличении давления с 2 атм до 5 атм (этот путь не показан на схеме). Кроме того, C_3H_5-T реагирует с O_2 с образованием 2-оксипропильного радикала (CH_3COCH_2), но доля этого пути снижается с 25% до 6,6% при повышении давления с 2 до 5 атм. Радикал C_3H_5-S почти полностью расходуется в результате распада по связи $C-C$ в β -положении с образованием ацетилена C_2H_2 и метильного радикала. Этилен C_2H_4 в основном расходуется в результате атаки H -атомами, сопровождающейся отщеплением H и образованием C_2H_3 , который впоследствии превращается в C_2H_2 . Судьба последнего на схеме показана пунктирной стрелкой – претерпев ряд превращений в результате реакций с радикалами H и OH , он окисляется в конечном итоге до CO и CO_2 .

Эксперимент показал, что влияние давления хорошо проявляется на максимальных мольных долях некоторых промежуточных продуктов. Верхний ряд графиков, показанных на Рисунке 56, демонстрирует экспериментальные зависимости максимальных мольных долей H , CH_3 , CH_4 и C_2H_6 в пламени пропен/ O_2 /Ag от давления в интервале 2–5 атм. Как видно, доли H , CH_3 и C_2H_6 уменьшаются с ростом давления, а доля CH_4 , наоборот, растет. Нижний ряд графиков Рисунка 56 показывает результаты расчета с использованием обновленной модели, которые демонстрируют те же самые тенденции, что и наблюдались при измерениях.

Целый ряд элементарных реакций играет большую роль в общем механизме, определяющем влияние давления на образование этих промежуточных продуктов. Чтобы выявить наиболее важных из них, был проведен анализ чувствительности образования этих четырех промежуточных продуктов при 2 и 5 атм. Полученные коэффициенты чувствительности представлены на Рисунке 57.

Как видно, на мольную долю H при повышении давления начинает оказывать влияние реакция $CH_4(+M) \leftrightarrow CH_3+H(+M)$ (R19) – ее коэффициент чувствительности увеличивается с ростом давления. Она идет в обратном направлении и способствует расходованию H . Реакция рекомбинации метильных радикалов $CH_3 + CH_3 (+M) \leftrightarrow C_2H_6 (+M)$ (R18) также является важным путем их расходования, поскольку в одном акте исчезают сразу два радикала. Как можно видеть из Рисунка 57, коэффициент чувствительности к ее константе скорости слабо растет с давлением. Кроме того, реакция R19 также играет важную роль в расходовании CH_3 , видно, однако, что ее коэффициент чувствительности существенно возрастает при повышении давления. Последнее обстоятельство способствует тому, реакция R19 при повышении давления играет более значимую роль в образовании метана, поскольку выигрывает конкуренцию за CH_3 у реакции R18.

Собственно, это и объясняет рост мольной доли CH_4 и падение мольной доли C_2H_6 по мере увеличения давления (Рисунок 56).

4.3.3. Валидация модели на данных по скорости распространения пламени пропилена

Предсказательная способность обновленной модели была проверена на данных по скорости распространения ламинарного пламени в горючих смесях пропилен/воздух, полученных в работе [484] при 1, 2, 5 и 10 атм, используя метод бомбы постоянного объема с оптическим доступом. На Рисунке 58 результаты этих экспериментов сопоставлены с расчетами по четырем моделям, включая обновленную.

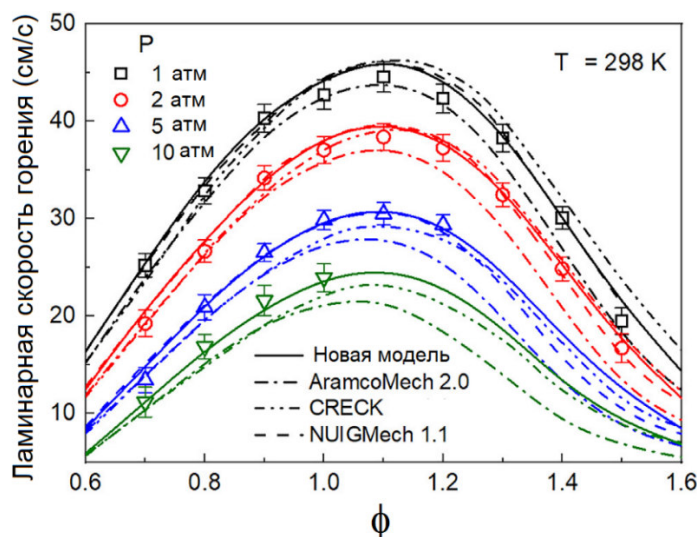


Рисунок 58. Измеренная (символы) и рассчитанная (линии) ламинарная скорость распространения пламени пропилен/воздух при 1, 2, 5 и 10 атм. Экспериментальные данные получены авторами работы [484].

Как и для других углеводородных топлив, измеренные значения скорости распространения пламени резко уменьшаются с ростом давления. Авторы [484] отмечали, что в богатых пламенах при высоких давлениях сказываются эффекты термодиффузионной неустойчивости, поэтому им не удалось получить результаты для $\phi > 1,2$ при 5 атм и для $\phi > 1,0$ при 10 атм. Как видно, обновленная модель, как и модель NUIGMech 1.1, достаточно неплохо отражает наблюдаемые экспериментально зависимости скорости от ϕ во всем интервале давлений и коэффициентов избытка горючего. В то же время AramcoMech 2.0 довольно хорошо воспроизводит экспериментальные данные в бедных смесях, однако дает заниженные значения скорости горения богатых пламен при всех давлениях. Модель CRECK дает разумные

предсказания скорости горения при 1 и 2 атм, однако при повышении давления демонстрирует заниженные значения скорости по сравнению с экспериментальными.

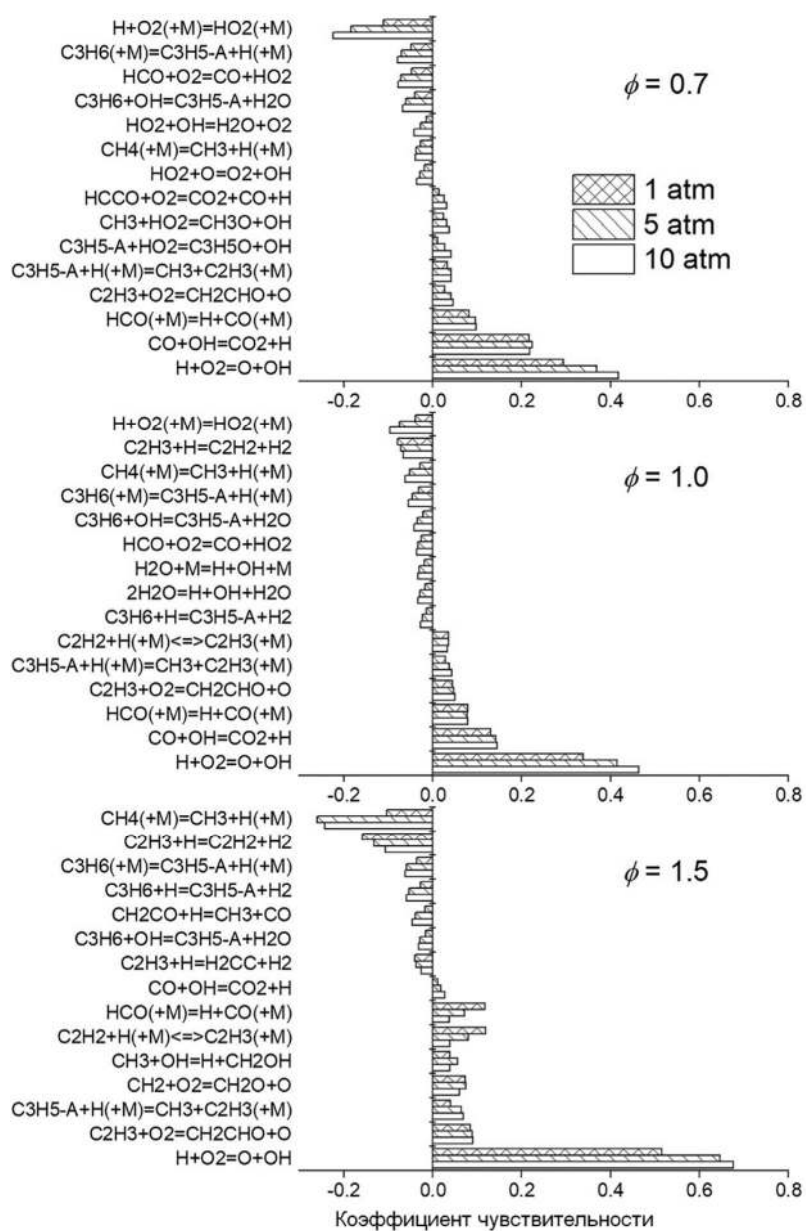


Рисунок 59. Анализ чувствительности к скорости распространения пламени смеси пропилен/воздух.

Для изучения влияния давления на распространение ламинарного пламени в пропиленовоздушных смесях был проведён анализ чувствительности при разных коэффициентах избытка горючего. Исследования проводились для давлений 1, 5 и 10 атм. Как видно из Рисунка 59, реакции, ответственные за влияние давления, отличаются в разных условиях. В бедных смесях, то есть когда есть избыток кислорода, наиболее значительное влияние оказывает реакция $\text{H} + \text{O}_2(+\text{M}) \leftrightarrow \text{HO}_2(+\text{M})$ (R20), которая также определяет влияние давления на распространение пламени

в смесях $\text{H}_2/\text{воздух}$ [497]. В богатых смесях наибольшее влияние оказывает реакция, обратная к $\text{CH}_4(+\text{M}) \leftrightarrow \text{CH}_3 + \text{H}(+\text{M})$ (R19), что обусловлено высокой скоростью образования метила. При приближении к стехиометрическому составу обе реакции имеют гораздо меньшие коэффициенты чувствительности, что, собственно, и объясняет более слабое влияние давления на скорость распространения пламени в этих условиях.

4.3.4. Заключение по разделу 4.3

Разработана обновлённая кинетическая модель горения пропилена, основанная на ранее созданной модели для этилена и включающая 141 компоненту и 1275 элементарных реакций. В модели используются уточненные константы скорости для ключевых реакций, в частности, взаимодействий пропилена с атомарным кислородом и радикалами H и OH , а также реакций распада и окисления аллильного радикала.

Методом ЭИ-МПМС получены профили мольных долей основных компонентов, радикалов и промежуточных продуктов в ламинарных предварительно перемешанных пламенах $\text{C}_3\text{H}_6/\text{O}_2/\text{Ar}$ ($\phi = 1,5$) при давлениях 2–5 атм. Показано, что обновлённая модель хорошо воспроизводит наблюдаемые экспериментально закономерности и превосходит другие механизмы (AramcoMech 2.0, NUIGMech 1.1, USC II, CRECK, PolyMech) в точности описания пространственных распределений C_2H_2 , C_3H_4 , CH_2O и C_4H_8 . Особенно важно, что корректное включение реакций быстрой диссоциации формильного радикала позволило улучшить согласие расчётов с экспериментом по CH_2O .

Анализ скоростей реакций показал, что пропилен преимущественно претерпевает реакции отщепления атома водорода с образованием резонансно-стабилизированного аллильного радикала, а также взаимодействует с H -атомами с образованием этилена и CH_3 . Последующие превращения этих промежуточных соединений объясняют наблюдаемое образование CH_4 , C_2H_2 , C_2H_6 и C_3H_4 в пламени. С ростом давления максимальные мольные доли H , CH_3 и C_2H_6 снижаются, тогда как концентрация CH_4 увеличивается. Эти тенденции связаны с усилением роли реакций обрыва цепей $\text{CH}_4(+\text{M}) \leftrightarrow \text{CH}_3 + \text{H}(+\text{M})$ и $\text{CH}_3 + \text{CH}_3(+\text{M}) \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_6(+\text{M})$, усиливающих перераспределение радикалов при повышении давления.

Проведённая проверка модели на данных по скорости распространения пламен $\text{C}_3\text{H}_6/\text{воздух}$ в диапазоне давлений 1–10 атм показала хорошее согласие расчётов с экспериментом во всём диапазоне коэффициентов избытка горючего. Анализ чувствительности показал, что определяющее влияние на зависимость скорости горения от давления при низких

значениях ϕ оказывает реакция $\text{H} + \text{O}_2(+\text{M}) \leftrightarrow \text{HO}_2(+\text{M})$, а в богатых смесях — реакция рекомбинации $\text{CH}_3+\text{H}(+\text{M}) \leftrightarrow \text{CH}_4(+\text{M})$.

Таким образом, разработанная кинетическая модель адекватно описывает как структуру пламени этилена, так и скорость его горения в широком диапазоне условий и может служить основой для разработки механизмов горения углеводородов.

4.4. Тройные смеси $\text{H}_2/\text{CH}_4/\text{C}_3\text{H}_8$: структура пламени при давлениях от 1-5 атм

Методом ЭИ-МПМС исследовались стехиометрические пламена смеси с молярным составом $\text{H}_2/\text{CH}_4/\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{Ar}=1,9\%/1,9\%/1,9\%/14,3\%/80\%$, стабилизированные при давлениях 1, 3 и 5 атм. Пламя при атмосферном давлении стабилизировалось на горелке с перфорированной матрицей диаметром 16 мм, а при повышенных давлениях была использована горелка с перфорированной латунной матрицей диаметром 6 мм и толщиной 2 мм с диаметром отверстий 0,2 мм и межцентровым расстоянием между отверстиями 0,26 мм. Последняя была установлена в камере высокого давления. Температура горелок поддерживалась равной 333 К. Линейные скорости горючих смесей у поверхности горелки при указанных давлениях и температуре были равны 23,2 см/с, 39,2 см/с, 23,5 см/с, соответственно. Отбор пробы из пламени производился при помощи кварцевого конического зонда с диаметром отверстия 40 мкм. Были получены данные о распределении мольной доли основных компонентов (H_2 , CH_4 , C_3H_8 , H_2O , CO , CO_2 , и O_2), стабильных промежуточных соединений (C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , формальдегид, пропилен+кетен, аллен+пропин) и радикалов (H , OH , CH_3). Расчеты структуры пламени проводились с использованием химико-кинетических механизмов AramcoMech 1.3, AramcoMech 2.0, USC Mech II и механизма Маринова [498].

На Рисунке 60 приведены измеренные профили температуры в указанных пламенах. Как видно, значения температуры в зоне продуктов горения при 3 и 5 атм довольно близки и на ~280-300 К выше температуры при 1 атм. С ростом давления ширина реакционной зоны уменьшается и составляет ~0,85 мм, ~0,35 мм и ~0,25 мм при 1, 3 и 5 атм, соответственно. На Рисунке 61 приведены измеренные профили мольных долей кислорода и основных продуктов горения (CO_2 , H_2O) в сравнении с результатами расчетов с использованием механизма AramcoMech 2.0. Расчеты проводились с использованием и других механизмов, но для указанных соединений все они дают очень близкие предсказания, поэтому полученные с их помощью результаты не показаны. Как видно, экспериментальные данные хорошо согласуются с результатами моделирования. Следует отметить, что в зоне продуктов горения измеренные при разных

давлениях мольные доли O_2 , CO_2 и H_2O совпадают в пределах погрешности с рассчитанными как с учетом детальной кинетики, так и с термодинамически равновесными значениями.

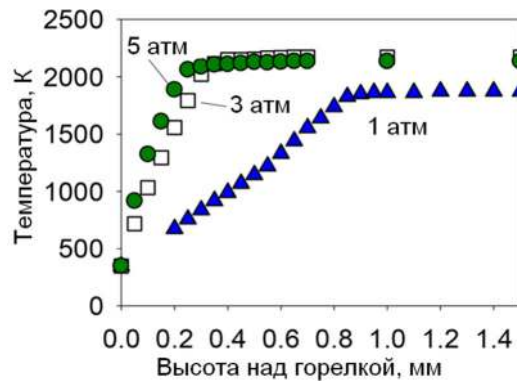


Рисунок 60. Измеренные температурные профили в стехиометрических пламенах смеси $H_2/CH_4/C_3H_8/O_2/Ar$.

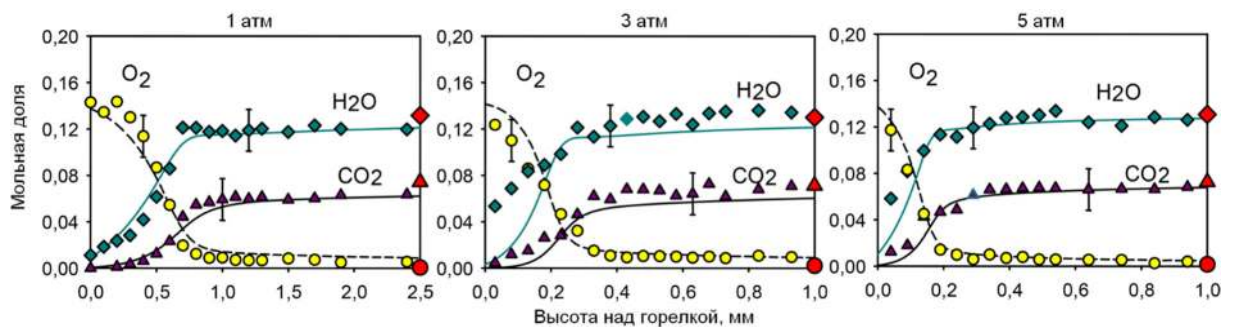


Рисунок 61. Измеренные и рассчитанные профили мольной доли кислорода и основных продуктов в пламени $H_2/CH_4/C_3H_8$ при 1, 3 и 5 атм. Символы: экспериментальные данные; линии: моделирование с помощью механизма *AratsoMech 2.0*. Символы красного цвета в правых частях графиков соответствуют равновесным мольным долям соответствующих компонентов.

Для анализа взаимного влияния кинетики окисления топливных компонентов были сопоставлены измеренные и рассчитанные профили их мольных долей при различных давлениях (Рисунок 62). Видно, что водород во всех пламенах расходуется не полностью, поэтому трудно определить ширину зоны его расходования. В любом случае она больше, чем зона расходования метана. Также видно, что зона расходования пропана еще меньше, чем зона расходования метана. Наблюдаемая тенденция сохраняется и при увеличении давления. Кроме того, следует отметить, что как измеренные, так и рассчитанные профили мольной доли водорода имеют характерный перегиб вблизи поверхности горелки (на расстояниях 0,6, 0,2 и 0,15 мм при 1, 3 и 5 атм, соответственно). Стоит отметить, что более широкая зона расходования водорода наблюдалась также Де Феррьером и соавторами [499, 500] в пламени смеси природного газа и водорода (40/60 %). Из Рисунка 62 также видно, что при давлениях 1 и 3 атм измеренные и рассчитанные мольные

доли водорода на расстоянии 3 и 1 мм от поверхности горелки, соответственно, значительно превышают его равновесные мольные доли. При повышении давления до 5 атм это расхождение значительно уменьшается.

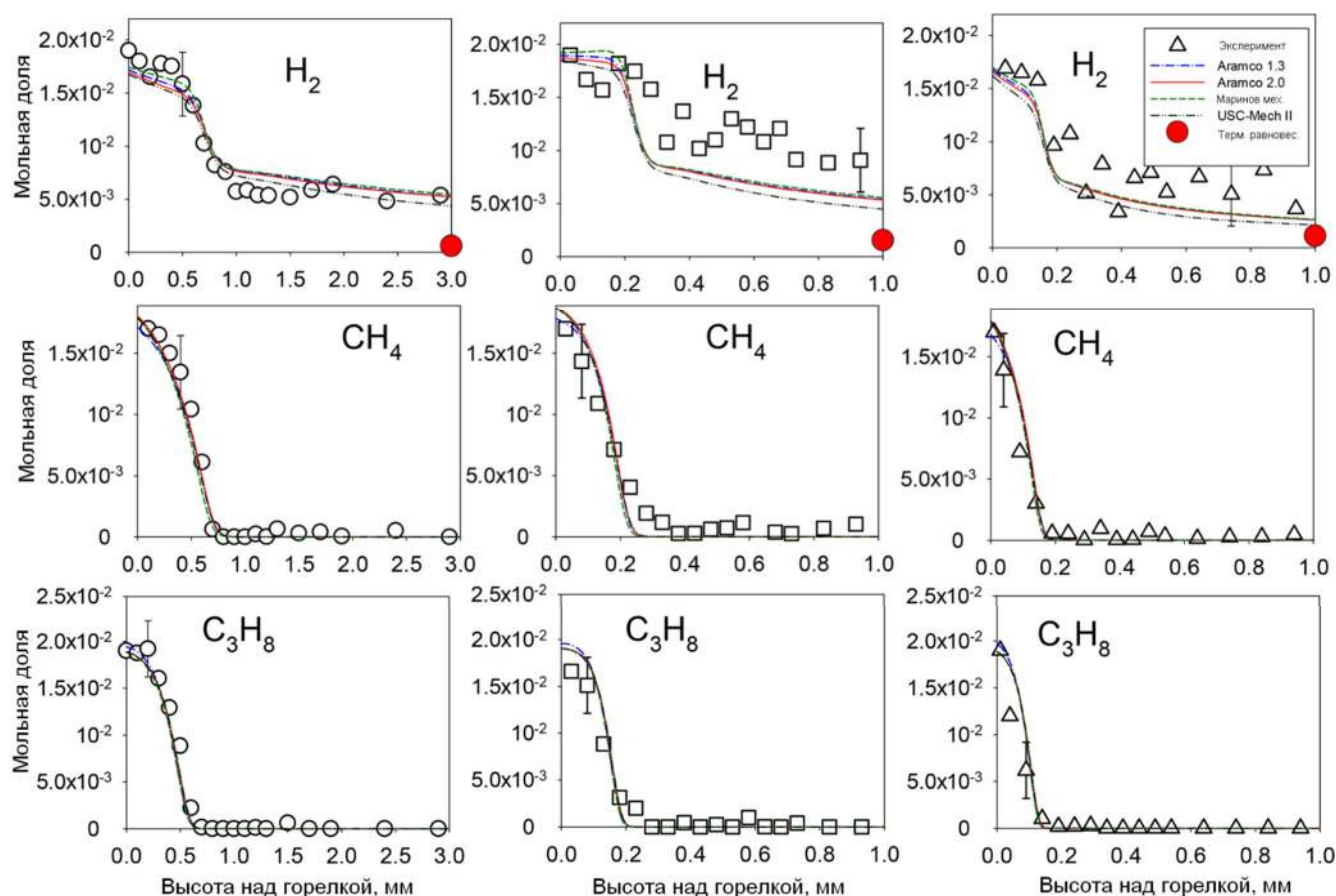


Рисунок 62. Профили мольных долей горючих компонентов в стехиометрическом пламени $\text{H}_2/\text{CH}_4/\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{Ar}$ при 1 атм (слева), 3 атм (в центре) и 5 атм (справа). Символы: эксперимент; линии: моделирование с использованием различных химико-кинетических механизмов. Большие красные символы в правой части графиков соответствуют термодинамическим равновесным мольным долям H_2 .

Для выяснения причины формирования широкой зоны расхождения водорода в пламени $\text{H}_2/\text{CH}_4/\text{C}_3\text{H}_8$, бы проведен анализ основных путей его образования при разных давлениях. На Рисунке 63 представлены профили скоростей образования водорода (H_2 ROP) в реакциях, дающих основной положительный вклад в общую скорость его образования вблизи поверхности горелки при 1, 3 и 5 атм. Ключевыми путями, как видно, являются взаимодействия атомов Н с формальдегидом, метаном и пропаном. Основной вклад вносит реакция $\text{CH}_2\text{O} + \text{H} \leftrightarrow \text{HCO} + \text{H}_2$. Реакции Н с пропаном с образованием пропильного и изопропильного радикалов играют меньшую роль, однако профили H_2 ROP для них расположены ближе к поверхности горелки.

Хотя абсолютная скорость всех этих реакций увеличивается с ростом давления, их относительный вклад в образование H_2 практически не меняется (Рисунок 63). Таким образом,

образование водорода в реакционной зоне пламени за счет реакций с углеводородными компонентами смеси способствует формированию более широкой зоны расходования H_2 в пламени. Расходование молекулярного водорода происходит за счет реакций разветвления $H_2 + O \leftrightarrow H + OH$ и продолжения цепи $H_2 + OH \leftrightarrow H + H_2O$.

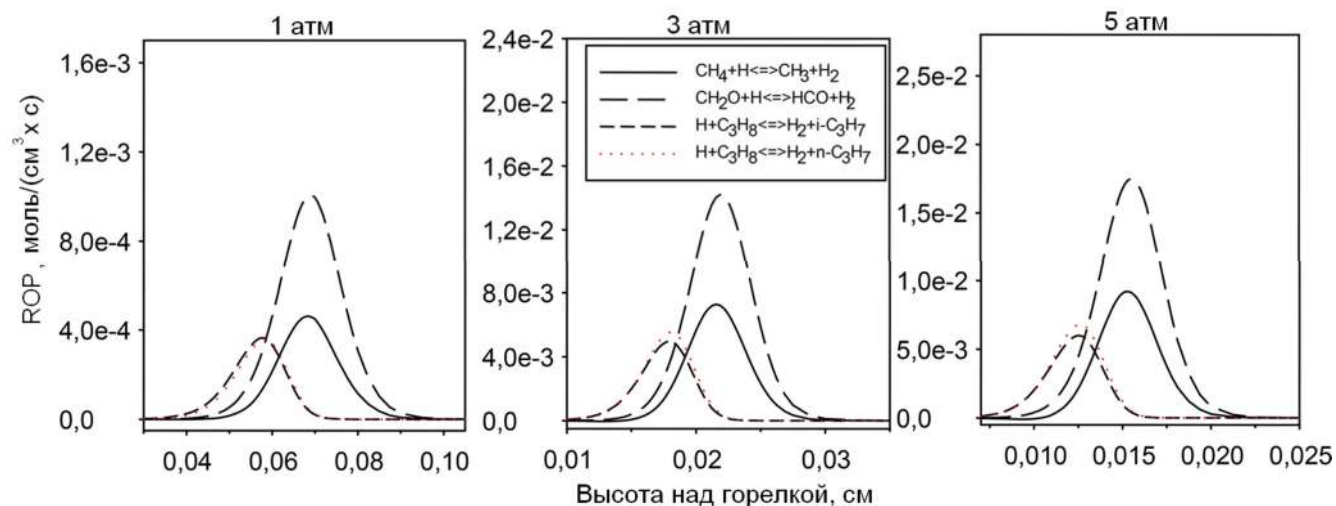


Рисунок 63. Профили скоростей образования водорода (H_2 ROP) в отдельных реакциях в пламени $H_2/CH_4/C_3H_8/O_2/Ar$ при 1, 3 и 5 атм (AramcoMech 2.0).

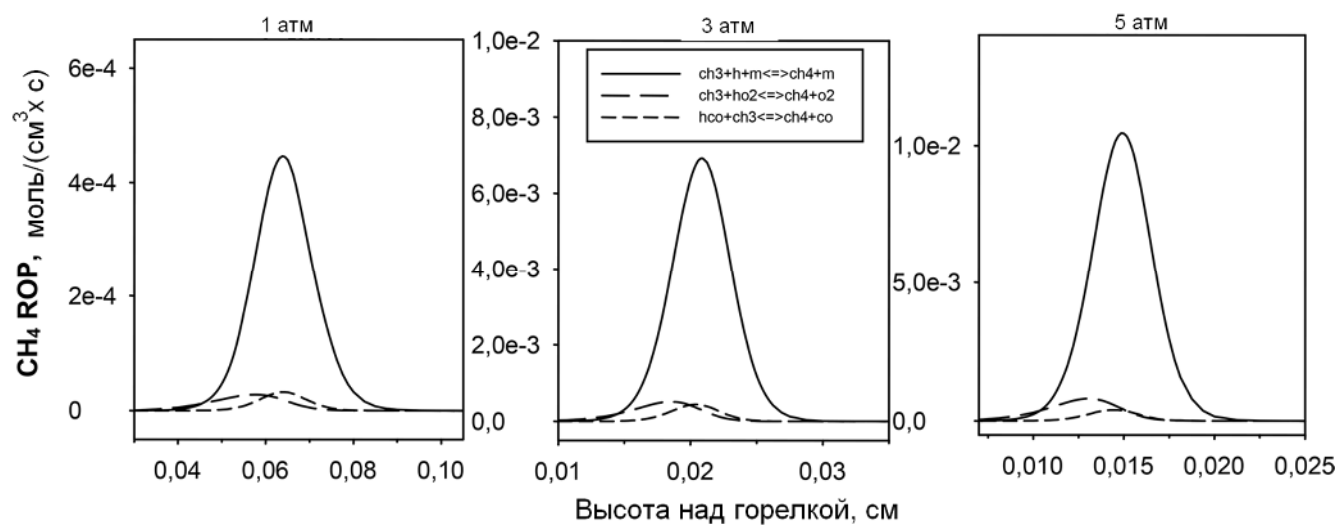


Рисунок 64. Профили скоростей образования метана (CH_4 ROP) в отдельных реакциях в пламени $H_2/CH_4/C_3H_8/O_2/Ar$ при 1, 3 и 5 атм (AramcoMech 2.0).

Аналогичный анализ был проведен для метана, для которого ширина зоны расходования в пламени, как уже отмечалось, несколько больше, чем для пропана. На Рисунке 64 представлены профили скоростей образования метана (CH_4 ROP) в реакциях, дающих основной положительный вклад в общую скорость его образования. Видно, что тримолекулярная реакция рекомбинации метильного радикала и атома водорода $CH_3 + H + M \leftrightarrow CH_4 + M$ играет в этом решающую роль. Вклад остальных реакций пренебрежимо мал. Последняя кстати составляет

конкуренцию основной реакции расходования метана $\text{CH}_4 + \text{H} \leftrightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2$, однако имеет более низкую скорость, что в итоге приводит к расходованию CH_4 , а также H и к образованию H_2 . Приведенные выше аргументы объясняют наблюдаемую задержку в расходовании водорода и метана в пламени.

Анализ путей реакций расходования пропана показал, что он потребляется в реакциях отрыва атома водорода из различных положений при атаке, главным образом, радикалами H и OH . Образование пропана идет в основном по реакциям рекомбинации $n\text{-C}_3\text{H}_7 + \text{H} \leftrightarrow \text{C}_3\text{H}_8$, $i\text{-C}_3\text{H}_7 + \text{H} \leftrightarrow \text{C}_3\text{H}_8$, однако их общая скорость существенно ниже полной скорости реакций расходования C_3H_8 , поэтому они не могут существенно влиять на форму профиля мольной доли пропана, и его расходование протекает весьма стремительно, что подтверждается экспериментом.

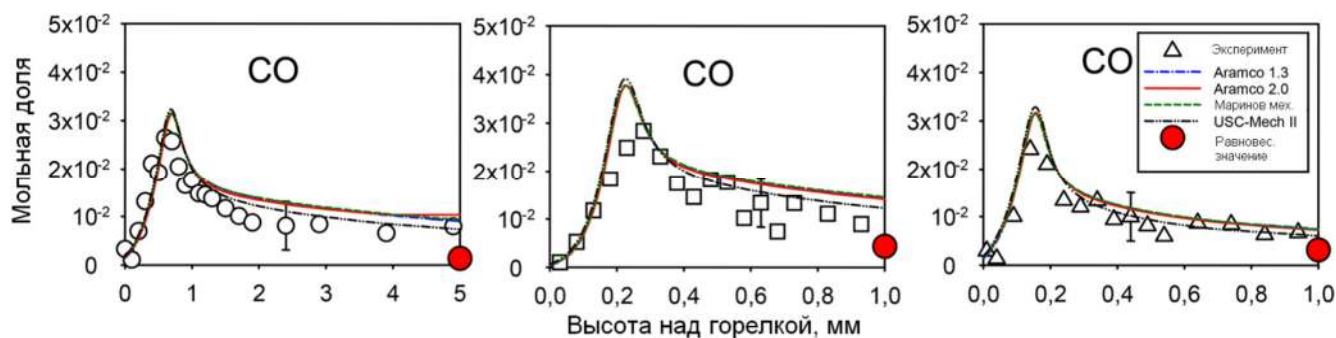


Рисунок 65. Профили мольной доли CO в стехиометрических пламенах $\text{H}_2/\text{CH}_4/\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{Ar}$ при давлениях 1 (слева), 3 (в центре) и 5 атм (справа). Символы: эксперимент; линии: моделирование с использованием различных механизмов химической кинетики. Большие красные символы в правой части графиков соответствуют термодинамическим равновесным мольным долям CO .

На Рисунке 65 представлены измеренные и рассчитанные профили мольной доли CO . Как видно, все механизмы хорошо описывают экспериментальные данные, более того, предсказания механизмов очень похожи. Видно, что при изменении давления от 1 до 5 атм мольная доля CO как в максимуме, так и в зоне продуктов горения практически не изменяется. Однако различие между полученным значением доли CO в зоне продуктов горения и равновесной мольной долей CO уменьшается при увеличении давления.

На Рисунке 66 представлены профили мольных долей радикалов H , OH и CH_3 в пламени $\text{H}_2/\text{CH}_4/\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{Ar}$ при давлении 1, 3 и 5 атм. Как видно, повышение давления незначительно влияет на пиковые мольные доли радикалов CH_3 как и в случае пламени метана. Примечательно, что тенденция уменьшения пиковой мольной доли радикалов H и OH с давлением видна на Рисунке 66 только при изменении давления от 3 до 5 атм, тогда как при атмосферном давлении

их максимальные мольные доли ниже, чем при 3 атм. Это обусловлено тем, что при 1 атм пламя стабилизировано в таких условиях, что его конечная температура ниже, чем при повышенных давлениях (см. Рисунок 60). Поскольку при 3 и 5 атм температура пламени практически не различается, падение мольных долей радикалов можно наблюдать как в эксперименте, так и по результатам расчета. Можно также отметить, что с ростом давления измеренные и рассчитанные мольные доли радикалов Н и ОН в зоне продуктов горения (на расстоянии 2-3 мм от поверхности горелки) приближаются к равновесным значениям.

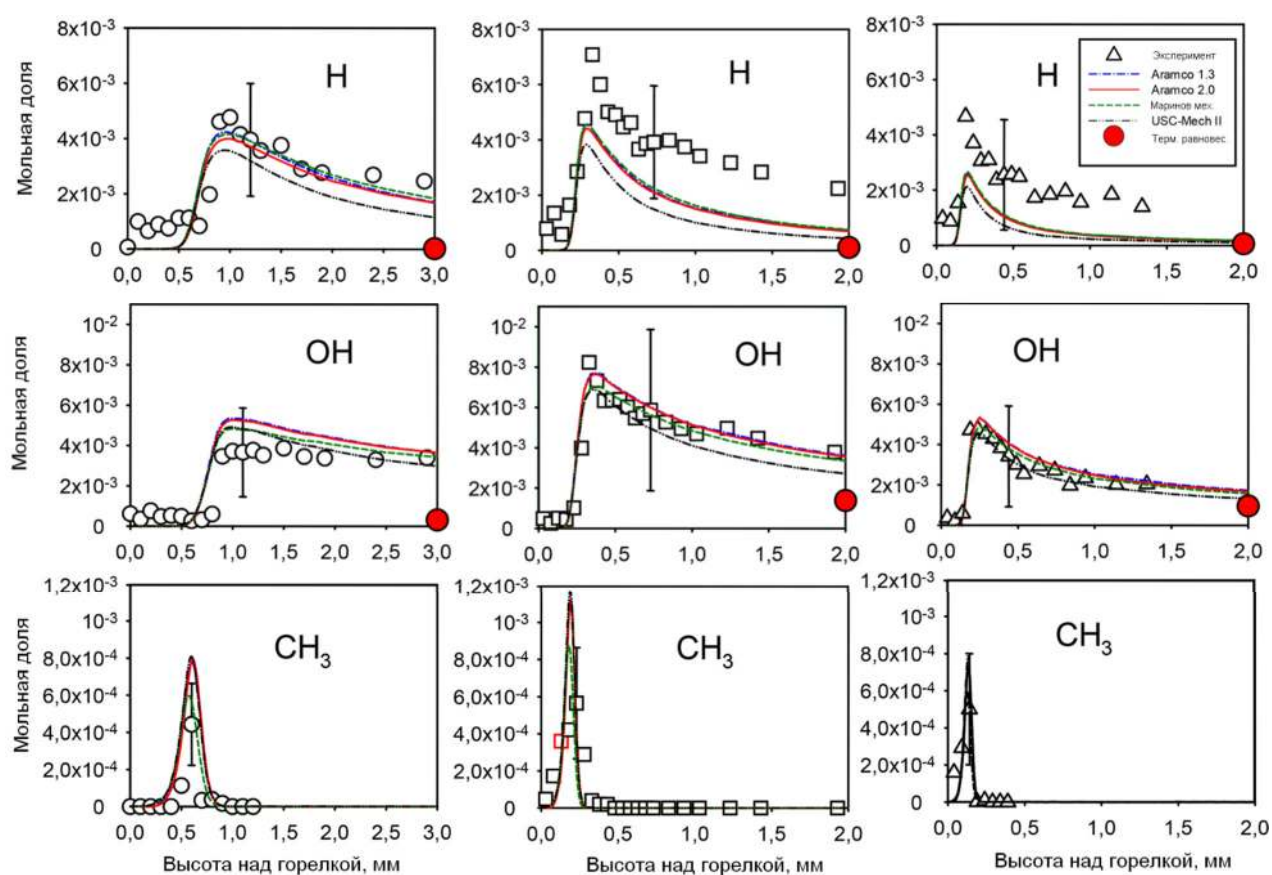


Рисунок 66. Профили мольных долей радикалов Н, ОН и CH_3 в стехиометрических пламенах $\text{H}_2/\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{Ar}$ при давлениях 1 (слева), 3 (в середине) и 5 атм (справа). Символы: эксперимент; кривые: моделирование с использованием различных механизмов химической кинетики. Большие красные символы в правой части графиков соответствуют равновесным мольным долям соответствующих компонентов.

Анализ химико-кинетических механизмов показал, что снижение мольной доли радикалов Н связано в первую очередь с реакцией $\text{H} + \text{O}_2 (+\text{M}) \leftrightarrow \text{HO}_2 (+\text{M})$, вклад которой в расходование атомов Н увеличивается с ростом давления. Поскольку мольная доля Н также в значительной степени определяет концентрацию гидроксила, в основном за счет реакции $\text{H} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{O} + \text{OH}$, мольная доля ОН также уменьшается. Аналогичным образом уменьшается мольная доля CH_3 из-за увеличения вклада реакции $\text{CH}_3 + \text{H} + \text{M} \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{M}$ в его расходование с ростом давления.

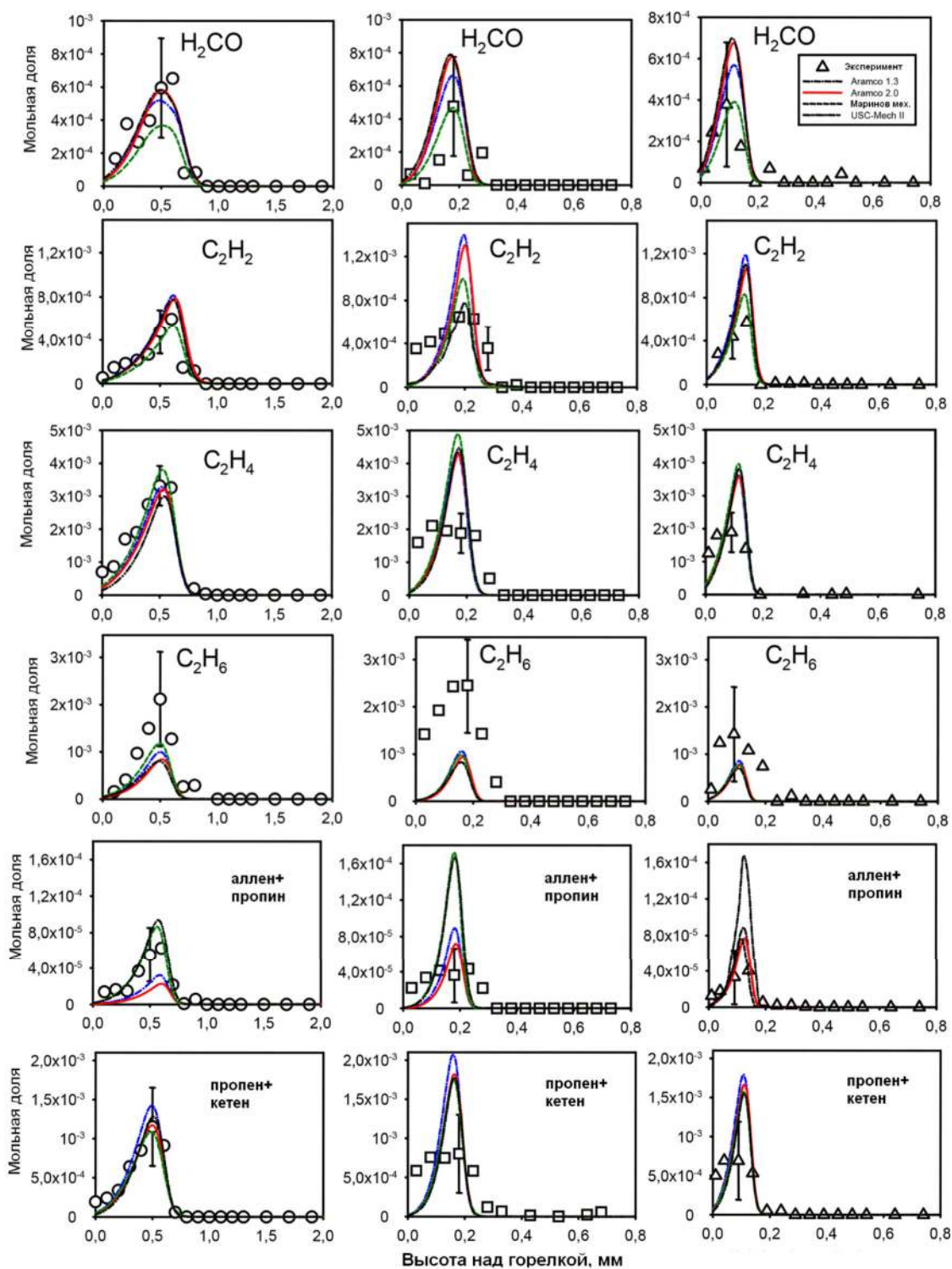


Рисунок 67. Профили мольных долей формальдегида, ацетилена, этилена, этана и C_3H_4 (аллен + пропин) и $\text{C}_3\text{H}_6+\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$ (пропин + кетен) в стехиометрических $\text{H}_2/\text{CH}_4/\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{Ar}$ пламенах при давлениях 1 (слева), 3 (в центре) и 5 атм (справа). Символы: эксперимент; линии: моделирование.

На Рисунке 67 показаны измеренные и рассчитанные профили мольных долей формальдегида, основных промежуточных C_2 углеводородов, а также компонентов, вклады которых в соответствующие массовые пики не были разделены (аллен + пропин и пропен +

кетен). Как видно, все механизмы одинаково предсказывают профили мольных долей большинства этих соединений в пламени, за исключением формальдегида и C_3H_4 . При 1 атм все модели хорошо предсказывают пиковые мольные доли промежуточных продуктов. Однако при давлениях 3 и 5 атм рассчитанные пиковые значения в 1,5-2 раза превышают экспериментальные для всех соединений, кроме этана. Измерения показали, что увеличение давления от 1 до 5 атм незначительно влияет на пиковые мольные доли этих интермедиатов: для всех, кроме C_2H_6 , пиковые мольные доли уменьшаются в 1,3-1,5 раза. Однако результаты моделирования показывают противоположную тенденцию: увеличение максимальных мольных долей в 1,2-1,8 раза. Для C_2H_6 модели недооценивают измеренные максимальные мольные доли примерно в 2-2,5 раза. Кроме того, рассчитанная пиковая мольная доля C_2H_6 практически не меняется с давлением, тогда как, согласно измерениям, она не меняется только в диапазоне давлений от 1 до 3 атм; при дальнейшем увеличении давления от 3 до 5 атм она уменьшается в $\sim 1,7$ раза.

Таким образом, все рассмотренные механизмы удовлетворительно воспроизводят экспериментально наблюдаемую тенденцию к уменьшению пиковых мольных долей H_2CO , C_2H_2 , C_2H_4 , аллена + пропина и пропина + кетена при увеличении давления от 3 до 5 атм. Однако все модели предсказывают увеличение пиковых мольных долей этих соединений при повышении давления от 1 до 3 атм, что не наблюдается экспериментально. Следует отметить, что аналогичный результат был получен при исследовании пламен метана: при повышении давления от 1 до 3 атм механизмы AramcoMech 1.3 и GRI-Mech 3.0 предсказывали увеличение пиковых мольных долей C_2H_2 и C_2H_4 , тогда как в эксперименте наблюдалось их снижение. Анализ путей реакций для пламени метана позволил выяснить, что это расхождение связано с неспособностью моделей описать корректно зависящую от давления кинетику образования ацетилена и этилена (см. раздел 4.1).

На Рисунке 68 показаны профили скоростей образования и расходования ацетилена и этилена (AramcoMech2.0) в ключевых реакциях в пламени $H_2/C_2H_4/C_3H_8$ при различных давлениях. Видно, что интенсивное расходование и образование этилена в пламени происходит несколько ближе к горелке, чем ацетилена. Кроме того, максимальная суммарная скорость образования C_2H_2 и C_2H_4 увеличивается соответственно в ~ 20 и ~ 16 раз при повышении давления с 1 до 3 атм, а при дальнейшем повышении давления до 5 атм изменяется незначительно. Однако суммарная скорость расходования этих интермедиатов также увеличивается с ростом давления, так что мольная доля ацетилена и этилена в пламени в итоге не так уж существенно меняется (Рисунок 67).

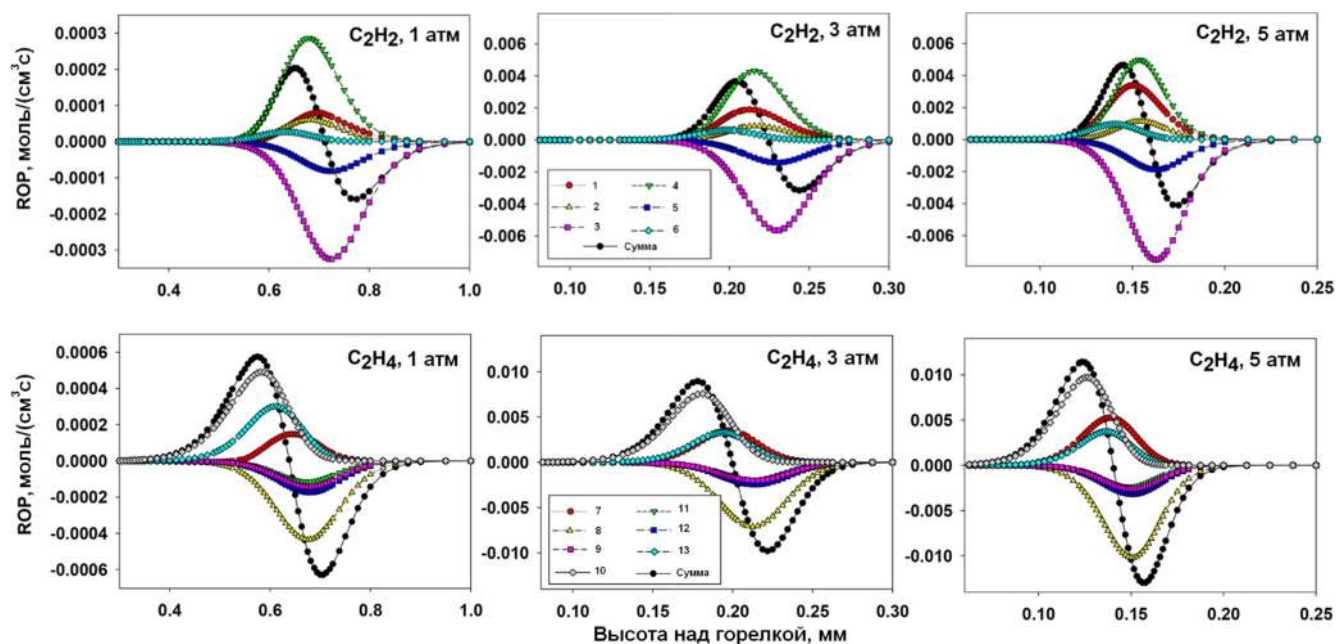


Рисунок 68. Профили скоростей образования (ROP) ацетилена и этилена в наиболее важных реакциях в пламени $\text{H}_2/\text{CH}_4/\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{Ar}$ (AramcoMech 2.0). Обозначения: 1- $\text{C}_2\text{H}_2+\text{H}(+\text{M})\leftrightarrow\text{C}_2\text{H}_3(+\text{M})$; 2- $\text{C}_2\text{H}_2(+\text{M})\leftrightarrow\text{H}_2\text{CC}(+\text{M})$; 3 - $\text{C}_2\text{H}_2+\text{O}\leftrightarrow\text{HCCO}+\text{H}$; 4 - $\text{C}_2\text{H}_3+\text{H}\leftrightarrow\text{C}_2\text{H}_2+\text{H}_2$; 5 - $\text{C}_2\text{H}_2+\text{O}\leftrightarrow\text{CH}_2+\text{CO}$; 6 - $\text{CH}_3+\text{C}_2\text{H}_2\leftrightarrow\text{C}_3\text{H}_5$; 7 - $\text{C}_2\text{H}_4+\text{H}(+\text{M})\leftrightarrow\text{C}_2\text{H}_5(+\text{M})$; 8 - $\text{C}_2\text{H}_4+\text{OH}\leftrightarrow\text{C}_2\text{H}_3+\text{H}_2\text{O}$; 9 - $\text{C}_2\text{H}_4+\text{O}\leftrightarrow\text{CH}_2\text{CHO}+\text{H}$; 10 - $\text{C}_2\text{H}_4+\text{CH}_3\leftrightarrow\text{n-C}_3\text{H}_7$; 11 - $\text{C}_2\text{H}_4+\text{H}\leftrightarrow\text{C}_2\text{H}_3+\text{H}_2$; 12 - $\text{C}_2\text{H}_4+\text{O}\leftrightarrow\text{CH}_3+\text{HCO}$; 13 - $\text{C}_3\text{H}_6+\text{H}\leftrightarrow\text{C}_2\text{H}_4+\text{CH}_3$.

Как видно из Рисунка 68, реакция винильного радикала с атомом водорода ($\text{C}_2\text{H}_3+\text{H}\leftrightarrow\text{C}_2\text{H}_2+\text{H}_2$) является основным путем образования ацетилена в пламени. Кроме того, ацетилен образуется из винила в реакции мономолекулярного распада $\text{C}_2\text{H}_3(+\text{M})\leftrightarrow\text{C}_2\text{H}_2+\text{H}(+\text{M})$ и в реакции изомеризации винилидена с участием третьего тела $\text{H}_2\text{CC}(+\text{M})\leftrightarrow\text{C}_2\text{H}_2(+\text{M})$. Ацетилен также образуется в результате реакции распада аллила $\text{C}_3\text{H}_5\leftrightarrow\text{CH}_3+\text{C}_2\text{H}_2$, причем максимум ее скорости немного смещен к горелке по сравнению с другими реакциями. Расходование ацетилена в основном протекает в реакциях с атомом кислорода (реакции 3 и 5 на Рисунке 68), и их вклад не меняется с давлением.

Реакции 1 и 2 (Рисунок 68) в AramcoMech 2.0 имеют константы скорости, которые зависят от давления. Интегральный вклад реакции 1 в образование ацетилена увеличивается более чем в два раза (с ~15% до ~31%) при увеличении давления с 1 до 5 атм. Это может быть причиной уменьшения интегрального вклада основной реакции его образования (реакция 4 на Рисунке 68) при увеличении давления (с ~57% до ~41%). Тот факт, что модель и эксперимент дают противоположные тенденции для максимальной мольной доли ацетилена с давлением в диапазоне от 1 до 3 атм, указывает на необходимость тщательного исследования зависимости константы скорости реакции $\text{C}_2\text{H}_3(+\text{M})\leftrightarrow\text{C}_2\text{H}_2+\text{H}(+\text{M})$ от давления.

Этилен образуется в реакциях мономолекулярного распада *n*-пропильного радикала $\text{C}_3\text{H}_7 \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3$, распада этильного радикала $\text{C}_2\text{H}_5(+\text{M}) \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}(+\text{M})$ и взаимодействия пропилена с атомом водорода $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{H} \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3$. Его расходование в основном идет в реакциях с H , O и OH . Как и в случае с ацетиленом, вклад различных реакций в общую интегральную скорость расходования этилена не меняется с ростом давления. Из трех вышеупомянутых реакций образования этилена реакция распада этильного радикала (7 на Рисунке 68) имеет константу скорости, зависящую от давления, поэтому ее вклад в общую интегральную скорость образования этилена увеличивается с ростом давления. При увеличении давления с 1 до 3 атм этот вклад увеличивается почти вдвое (с 10,85 до 21,06 %), а при дальнейшем повышении давления возрастает примерно до 25 %. Представляется вероятным, что зависимость константы скорости этой реакции от давления должна быть пересмотрена, чтобы получить разумное согласие между экспериментом и моделью по влиянию давления на максимальную мольную долю этилена в пламени.

Хотя анализ скоростей образования/расходования соединений позволяет определить основные пути превращений, он не дает возможности установить однозначную связь между константами скоростей тех или иных реакций и рассчитанным профилем мольной доли конкретного компонента. С этой целью был проведен анализ чувствительности для C_2H_2 и C_2H_4 . На Рисунке 69 представлена диаграмма их коэффициентов чувствительности при различных давлениях для тех высот над горелкой, где C_2H_2 и C_2H_4 имеют максимальные мольные доли.

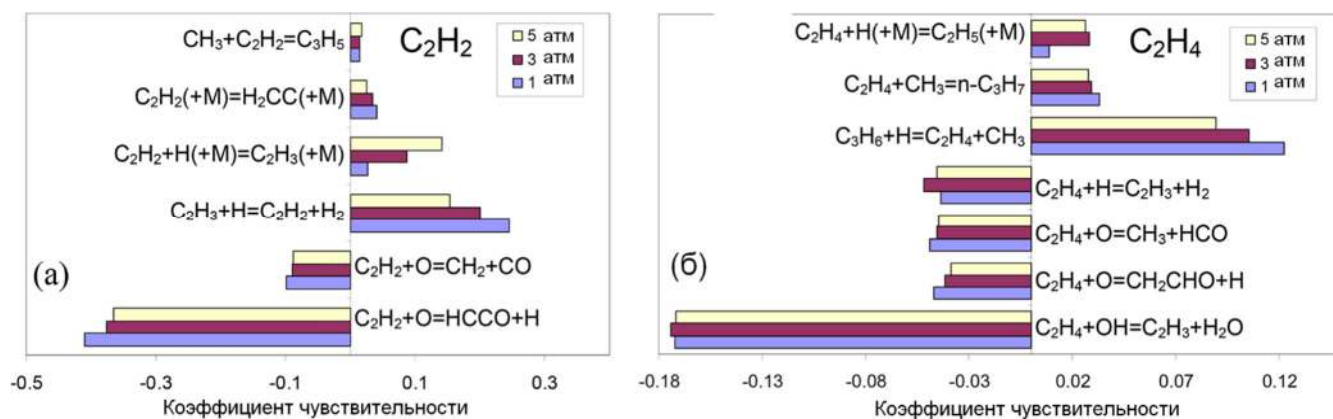


Рисунок 69. Коэффициенты чувствительности ацетилена (а) и этилена (б) в пламени $\text{H}_2/\text{CH}_4/\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{Ar}$ при 1, 3 и 5 атм соответственно на 0,63 мм, 0,2 мм и 0,13 мм от горелки (где достигается максимум мольной доли). Показаны только реакции с наибольшими коэффициентами чувствительности.

Как видно, образование ацетилена и этилена очень чувствительно к константам скоростей соответственно реакций $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O} \leftrightarrow \text{HCCO} + \text{H}$ и $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{OH} \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Они, как было показано выше, играют решающую роль в расходовании этих соединений. Реакции $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{H} \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$ и

$C_3H_6 + H \leftrightarrow C_2H_4 + CH_3$ также демонстрируют высокие коэффициенты чувствительности. Однако следует отметить, что изменение давления в диапазоне от 1 до 5 атм приводит к заметному увеличению коэффициентов чувствительности только реакций $C_2H_2 + H(+M) \leftrightarrow C_2H_3(+M)$ и $C_2H_4 + H(+M) \leftrightarrow C_2H_5(+M)$. Это означает, что изменение констант скоростей этих реакций может по-разному влиять на расчетные пиковые мольные доли C_2H_2 и C_2H_4 при разных давлениях. В то время как коэффициенты чувствительности реакций $C_2H_3 + H \leftrightarrow C_2H_2 + H_2$ и $C_3H_6 + H \leftrightarrow C_2H_4 + CH_3$ немного уменьшаются с ростом давления, чувствительность других реакций остается практически неизменной. Анализ чувствительности также показывает, что пересмотр констант скорости реакций $C_2H_2 + H(+M) \leftrightarrow C_2H_3(+M)$ и $C_2H_4 + H(+M) \leftrightarrow C_2H_5(+M)$ может помочь в получении разумного согласия между экспериментальными данными и результатами расчета по влиянию давления на максимальную мольную долю ацетилена и этилена в пламени.

Таким образом, подводя итог сказанному в разделе 4.4, следует отметить следующее:

- Полученные экспериментальные данные по структуре ламинарных стехиометрических пламён тройной смеси $H_2/CH_4/C_3H_8/O_2/Ar$ при давлениях 1–5 атм позволили провести валидацию ряда кинетических механизмов, представленных в литературе. Все они удовлетворительно воспроизводят экспериментальные профили основных компонентов пламени при всех исследованных давлениях.
- Показано, что, что зоны расходования компонентов смеси существенно различаются по ширине: наиболее протяжённой является зона потребления водорода, тогда как пропан расходуется в наиболее узкой области. Расширение зоны расходования H_2 связано с его вторичным образованием в реакциях с углеродсодержащими компонентами, в первую очередь $CH_2O + H \leftrightarrow HCO + H_2$ и $CH_4 + H \leftrightarrow CH_3 + H_2$. Метан, в свою очередь, образуется преимущественно в реакциях $CH_3 + H + M \leftrightarrow CH_4 + M$ и $CH_3 + HCO \leftrightarrow CH_4 + CO$. Эти реакции, по сути, определяют взаимное влияние топливных компонентов.
- Влияние давления приводит к снижению мольных долей радикалов H и OH , что хорошо описывается механизмами. Причиной тому, как и в пламенах водорода и других углеводородов (см. главу 3 и разделы 4.1-4.3) является увеличение скорости реакций рекомбинации $H + O_2(+M) \leftrightarrow HO_2(+M)$ и $CH_3 + H + M \leftrightarrow CH_4 + M$. Согласно измерениям, максимальные мольные доли C_2H_2 , C_2H_4 , C_3H_4 при повышении давления снижаются, тогда как механизмы предсказывают обратную тенденцию. Таким образом, полученные экспериментальные данные представляют ценность для дальнейшей валидации и уточнения детальных химико-кинетических моделей горения многокомпонентных топливных смесей и могут быть использованы для проверки зависимостей скоростей ключевых реакций от давления.

ГЛАВА 5. КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ: ДИМЕТИЛОВЫЙ ЭФИР, ПРОПИЛЕНОКСИД, ДИАЦЕТИЛ

Для многих оксигенатов накоплен обширный экспериментальный и теоретический материал по исследованию горения, окисления и пиролиза, что кратко отражено в главе 1. Однако несмотря на значительный прогресс, экспериментальных данных, необходимых для верификации химико-кинетических моделей горения ряда важных оксигенатов, всё ещё недостаточно. В настоящей главе представлены результаты исследования структуры пламени двух оксигенатов с эфирной группой – диметилового эфира и 1,2-пропиленоксида, а также пламени диацетила. Если первые два соединения представляют сами по себе практический интерес (ДМЭ – как самостоятельно топливо или добавка, а пропиленоксид – как добавка для подавления процессов сажеобразования), то исследование горения диацетила интересно с точки зрения уточнения кинетики образования кетена – ключевого интермедиата при горении как углеводородов, так и оксигенатов. Для ДМЭ разработана сокращенная химико-кинетическая модель, которая проверена на экспериментальных данных, полученных в этой работе, а также другими авторами, а для диацетила представлена оптимизированная химико-кинетическая модель, позволяющая более точно описать процессы образования кетена.

5.1. Диметиловый эфир: исследование структуры пламени и сокращенная химико-кинетическая модель горения

5.1.1. Сокращенная химико-кинетическая модель горения диметилового эфира

Сокращенная модель химической кинетики, описывающая горение ДМЭ, была разработана, используя в качестве эталонного детальный химико-кинетический механизм, предложенный Лаббе и соавт. [277]. Он включает 372 реакции с участием 55 компонентов. Его основное преимущество перед остальными моделями, доступными в литературе, состоит в том, что он включает реакции быстрой диссоциации НСО и быстрые пути превращения формальдегида в монооксид углерода. Авторы [277] обновили ранее разработанный химико-кинетический механизм горения ДМЭ [501], добавив 43 реакции, о которых шла речь выше, и обновив константы скорости многих ключевых реакций. Согласно [277], это позволило улучшить точность предсказания скоростей горения ламинарных пламен в широком диапазоне коэффициентов избытка горючего.

Сокращенная модель была разработана совместно с к.ф.-м.н. Большой Т.А., используя полностью автоматизированное программное обеспечение Mechanism Workbench (Kintech Lab) [10], которое позволяет редуцировать кинетические модели на основе параметров, заданных пользователем, таких как тип моделируемого процесса, условия процесса и целевые параметры системы. Алгоритм редуцирования механизма является итерационным и последовательно реализует оптимальную последовательность применения следующих методов сокращения: анализа графов направленных связей (DRG), анализа скоростей образования компонентов (ROP) и численного анализа сингулярных возмущений (CSP). Эти методы подробно описаны в работе Лебедева и соавторов [502]. В ходе итераций алгоритм сравнивает значения переменных, заданных пользователем в качестве целевых параметров, в расчетах по полной и сокращенной моделям. По результатам сравнения происходит выбор параметров редуцирования или переключение между указанными методами. Также алгоритм позволяет одновременно задавать для моделирования один или несколько типов процессов и выбирать соответствующие им модели реакторов: 0-мерный реактор, одномерное пламя, стабилизированное на горелке и свободно распространяющееся одномерное пламя предварительно перемешанной смеси.

Для редуцирования эталонного детального механизма использовалась модель адиабатического бомбового реактора, описывающая процессы самовоспламенения. Использование этой модели для редуцирования позволяет контролировать влияние всех основных стадий процесса, включая реакции инициирования и разветвления, а также реакции радикалов с молекулами топлива. В качестве топлива использовались смеси ДМЭ/ O_2/N_2 с различными коэффициентами избытка горючего. Начальная температура смесей варьировалась от 800 К до 1600 К с шагом 100 К.

Основной задачей являлась разработка компактного механизма, который бы максимально точно предсказывал не только макрокинетические характеристики горения, такие как скорость распространения пламени и времена задержек воспламенения, но и структуру пламен околостехиометрических и богатых смесей. Использование такого механизма позволит достоверно предсказывать эмиссию загрязняющих веществ и других продуктов неполного сгорания ДМЭ. Таким образом, для выполнения этой задачи выбор целевых параметров пал на экспериментальные данные по структуре пламен ДМЭ, полученные как в этой работе (при 1 атм), так и в работе Ванга и соавторов [275] (при субатмосферном давлении).

В качестве первого целевого параметра был выбран индукционный период (задержка воспламенения). Вторая цель – различие температурных профилей не более чем на 50 К. Остальные целевые параметры – максимальные концентрации радикалов Н и некоторых промежуточных компонентов, таких как НСО, CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , H_2 , кетен CH_2CO , метанол

CH_3OH и формальдегид CH_2O . Последний, кстати, является преобладающим промежуточным продуктом при горении ДМЭ. Сокращенный механизм был построен для смесей $\text{ДМЭ}/\text{O}_2/\text{N}_2$ с коэффициентами избытка горючего эквивалентности $\phi = 0.6, 1.0, 2.0$ и 2.2 . Полученная сокращенная кинетическая схема включает 41 компонент и 110 элементарных реакций с их участием.

Сокращенный механизм не включает 12 компонентов из оригинального механизма Лаббе и соавт. [277]: $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}$, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OOH}$, CH_3OSHO , CH_3OSO , OSHO , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$, CH_3CHON , $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{O}_2$, C_2H , HCCON и CH_3CO . Первые 5 компонентов из перечисленных – перекисные соединения. Химия их образования и расходования, как показали расчеты, не оказывает значимого влияния на задержки воспламенения и, тем более, на другие целевые параметры. Пути реакций, включающие этанол также были удалены, поскольку он образуется в исходной модели в незначительных количествах в результате взаимодействия метильных радикалов с радикалом CH_2OH . Анализ показал, что этинол HCCON и радикал C_2H , являющиеся продуктами реакций с участием ацетилена ($\text{C}_2\text{H}_2 + \text{OH} \leftrightarrow \text{HCCON} + \text{H}$, $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{OH} \leftrightarrow \text{C}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$), также играют второстепенную роль в химии горения ДМЭ.

Следует отметить, что шесть быстрых реакций расходования формальдегида, протекающих без образования формального радикала ($\text{CH}_2\text{O} + \text{H} \leftrightarrow \text{H} + \text{CO} + \text{H}_2$, $\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} \leftrightarrow \text{H} + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$, $\text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2 \leftrightarrow \text{H} + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}_2$, $\text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3 \leftrightarrow \text{H} + \text{CO} + \text{CH}_4$), которые были включены Лаббе и соавторами в работе [277] также входят в сокращенную модель. Анализ интегральной скорости расходования формальдегида в стехиометрическом пламени $\text{ДМЭ}/\text{O}_2/\text{Ar}$, стабилизированном на плоской горелке при атмосферном давлении, показал, что вклад этих реакций составляет около 20% в полную скорость расходования формальдегида, причем реакция $\text{CH}_2\text{O} + \text{H} \leftrightarrow \text{H} + \text{CO} + \text{H}_2$ играет ключевую роль (ее вклад $\sim 12\%$).

5.1.2. Структура пламени при 1 атм и анализ сокращенной модели горения ДМЭ

Ламинарные пламена предварительно перемешанных смесей $\text{ДМЭ}/\text{O}_2/\text{Ar}$ стабилизировались при атмосферном давлении на горелке с латунной перфорированной 16-мм матрицей с диаметром отверстий 0,5 мм и межцентровым расстоянием 0,7 мм. Исследовались два пламени, имеющие следующие молярные составы смесей: $\text{ДМЭ}/\text{O}_2/\text{Ar} = 0.0648/0.1852/0.75$ (стехиометрическое, $\phi = 1.0 \pm 0.04$) и $\text{ДМЭ}/\text{O}_2/\text{Ar} = 0.169/0.229/0.602$ (богатое, $(\phi = 2.2 \pm 0.05)$). Объемный расход этих горючих смесей (при 295 К) через горелку составлял 25 ± 0.08 см³/с и 14.3 ± 0.08 см³/с, соответственно. Температура горелки поддерживалась равной 368 К. Химическая структура пламен изучалась методом ЭИ-МПМС. Отбор пробы совершался с

помощью кварцевого конического зонда с отверстием диаметром 0,05 мм и внутренним углом раствора 40° . Получены пространственные распределения мольных долей реагентов и основных продуктов горения (ДМЭ, O_2 , H_2O , CO , CO_2 , H_2), атомов H , радикалов CH_3 , HO_2 , и основных интермедиатов: CH_4 , CH_2O , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_4 (аллен+ пропин), пропен+ кетен, ацетальдегид, пропан, метанол. Численное моделирование пламён проводилось с использованием описанной выше сокращенной кинетической модели горения ДМЭ, а также детальных механизмов Zhao et al. [501] и Labbe et al. [277] (эталонный механизм), используя программное обеспечение Chemical Workbench (Kintech Lab) [10]. Моделирование стабилизированного на горелке пламени проводилось с использованием фиксированного профиля температуры (получен путем термопарных измерений), т.е. уравнение сохранения энергии не решалось, чтобы корректно учесть охлаждающее влияние пробоотборника.

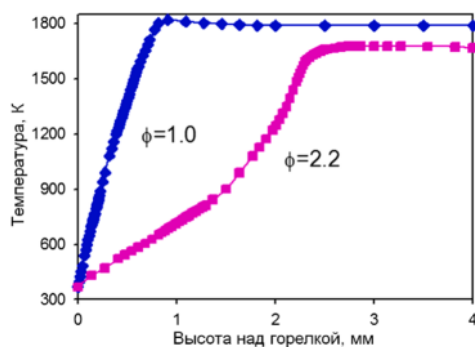


Рисунок 70. Температурные профили в пламенах ДМЭ/ O_2 /Ar при 1 атм.

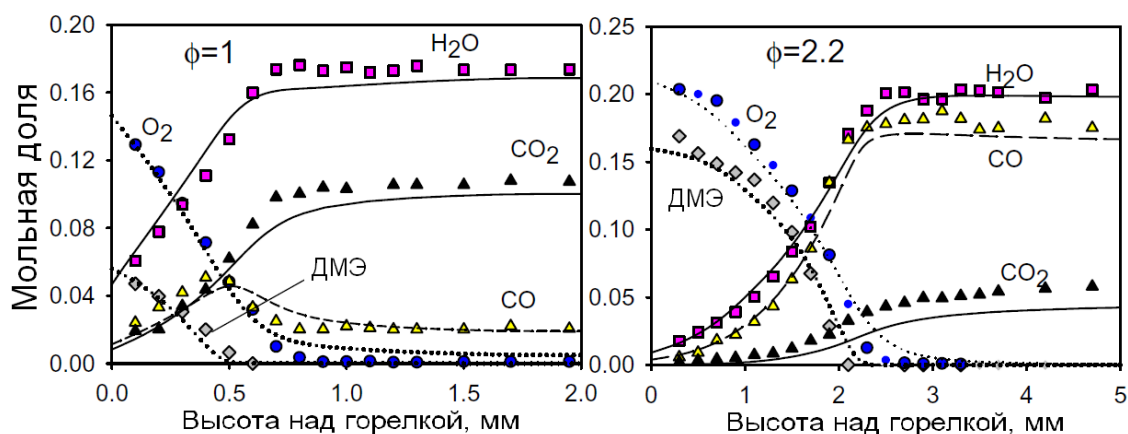


Рисунок 71. Пространственные профили мольных долей основных компонентов в пламенах ДМЭ/ O_2 /Ar; точки - экспериментальные данные, линии - моделирование с использованием сокращенной модели.

На Рисунке 70 показаны измеренные профили температуры в пламенах ДМЭ. Условия стабилизации этих пламен на горелке существенно различаются: градиент температуры у поверхности матрицы в стехиометрическом пламени почти в 10 раз больше, чем в богатом,

поэтому потери тепла в горелку в стехиометрическом пламени значительно выше, чем в случае богатого пламени. Это объясняет тот факт, что, несмотря на значительную разницу в коэффициенте избытка горючего смесей, максимальная температура пламен отличается довольно слабо, всего на ~ 140 К (1820 К при $\phi = 1.0$ против 1678 К при $\phi = 2.2$). Профили мольных долей реагентов и основных продуктов горения ДМЭ в пламенах (Рисунок 71) предсказываются абсолютно одинаково всеми механизмами, и, как видно из этого рисунка, измеренные и рассчитанные распределения мольных долей этих соединений находятся в хорошем согласии друг с другом.

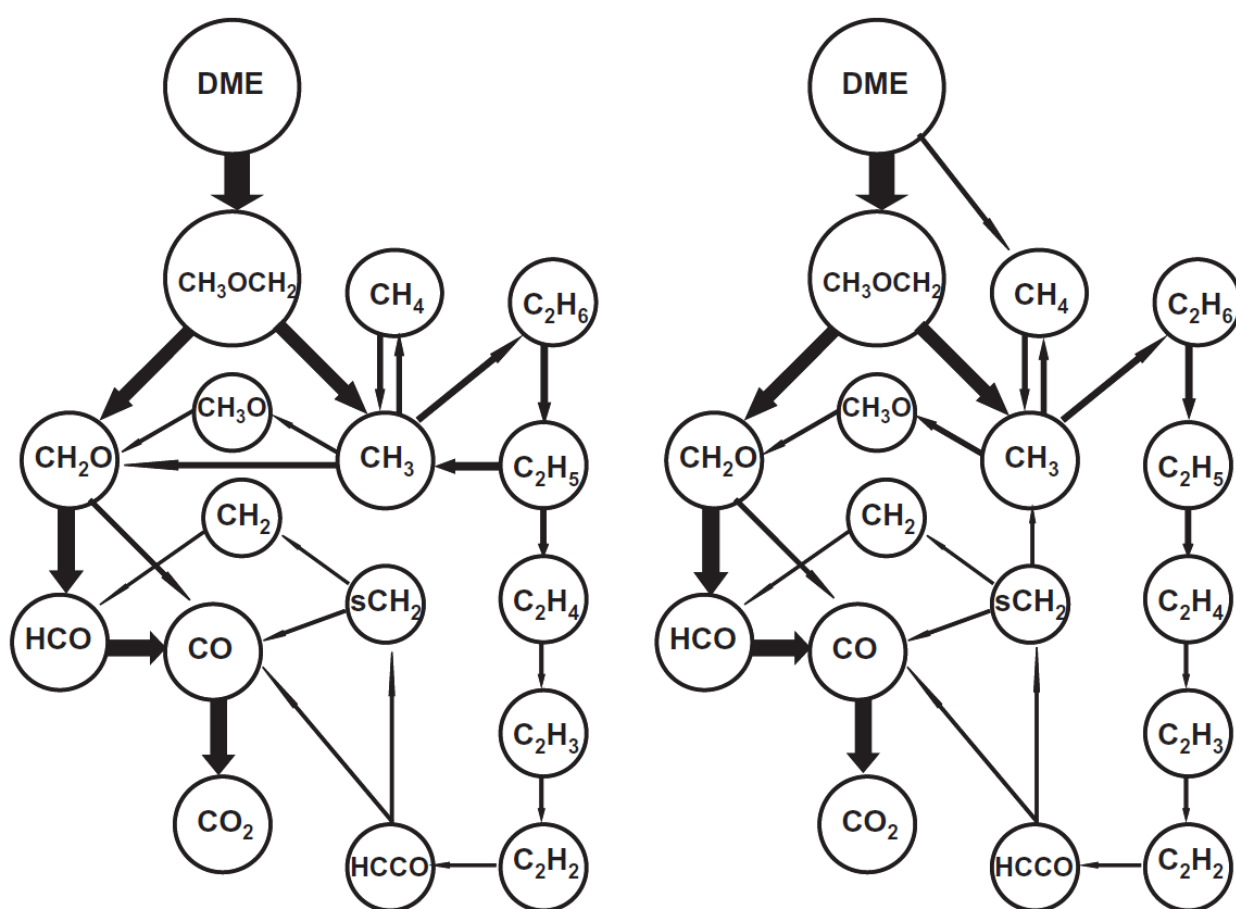


Рисунок 72. Основные пути превращений углеродсодержащих компонентов (на основе анализа интегральных скоростей образования) в стехиометрическом (слева) и богатом (справа) пламени ДМЭ/ O_2 /Ar при атмосферном давлении.

Прежде чем обсуждать достоинства и недостатки сокращенного механизма с точки зрения описания полученных в настоящей работе экспериментальных данных, были проанализированы реакционные пути, их вклад в производство и расходование компонентов, и как они изменяются при изменении состава смеси. Схема основных путей реакций, полученная на основе интегрального ROP-анализа, показана на Рисунке 72. Сразу следует отметить, что распад молекулы ДМЭ идет в результате атаки радикалами пламени с образованием нестабильного

топливного радикала CH_3OSCH_2 , который расщепляется на формальдегид и метил. Распад формальдегида, в свою очередь, протекает в основном через образование формильного радикала (при атаке радикалами пламени). Как видно, при увеличении содержания топлива в исходной смеси появляется дополнительный путь распада ДМЭ в результате атаки метильными радикалами с образованием метана. Цепочка превращений метил→этан→этил→этилен→... имеет место как в стехиометрическом, так и в богатом пламени, однако вклад этих путей, естественно, несколько больше в богатом пламени. В свою очередь, в стехиометрическом пламени имеет место путь конверсии «метил → формальдегид» в результате реакции $\text{CH}_3 + \text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$ ввиду относительно высокой концентрации атомарного кислорода в этих условиях.

Примечательно, что аналогичный анализ, проведенный для пламен в условиях, рассматриваемых авторами работы [275] (25 Торр, $\phi = 0.93$ и 1.63) на основе механизма [501], показал еще довольно заметный вклад в расходование HCO пути с образованием муравьиной кислоты ($\text{HCOOH} \leftrightarrow \text{HCO} + \text{OH}$). Кроме того, при пониженном давлении более значимую роль играют пути реакций $\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2(\text{S})$ и $\text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4$ [275]. Поскольку максимальная температура стехиометрического и богатого пламени отличается незначительно, разница в путях превращения и максимальных мольных долях промежуточных продуктов пламен обусловлена в основном изменением соотношения концентраций горючего и окислителя в смеси.

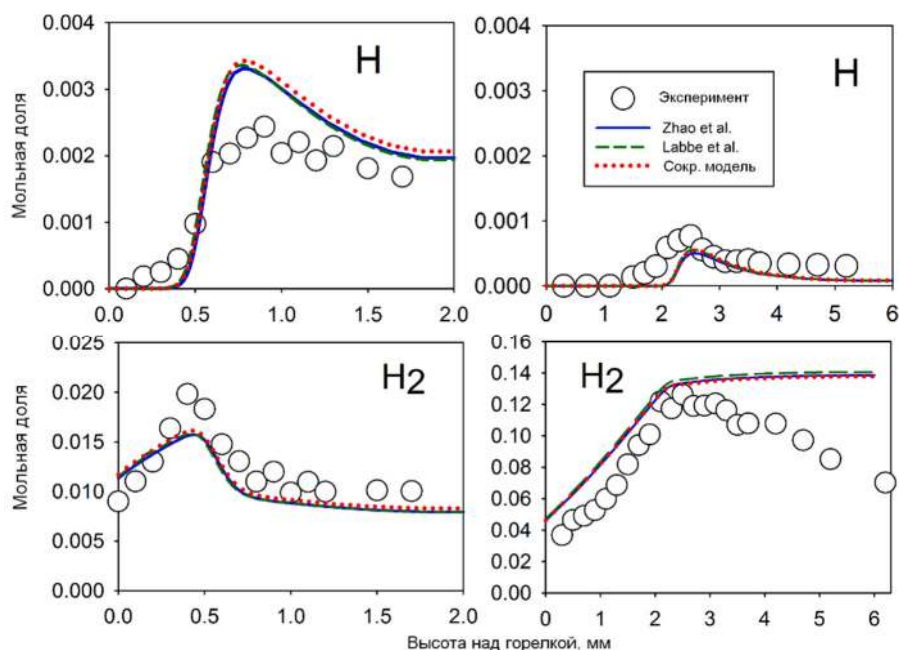


Рисунок 73. Измеренные (символы) и рассчитанные (линии) профили мольных долей радикалов H и молекулярного водорода в стехиометрическом (слева) и богатом (справа) пламени ДМЭ/ O_2 /Ar.

На Рисунках 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79 измеренные профили мольных долей компонентов в пламенах ДМЭ при 1 атм сопоставлены с рассчитанными по трем кинетическим механизмам. Можно видеть, что предсказания, которые дают эти модели, близки между собой и при этом вполне удовлетворительно согласуются с экспериментом.

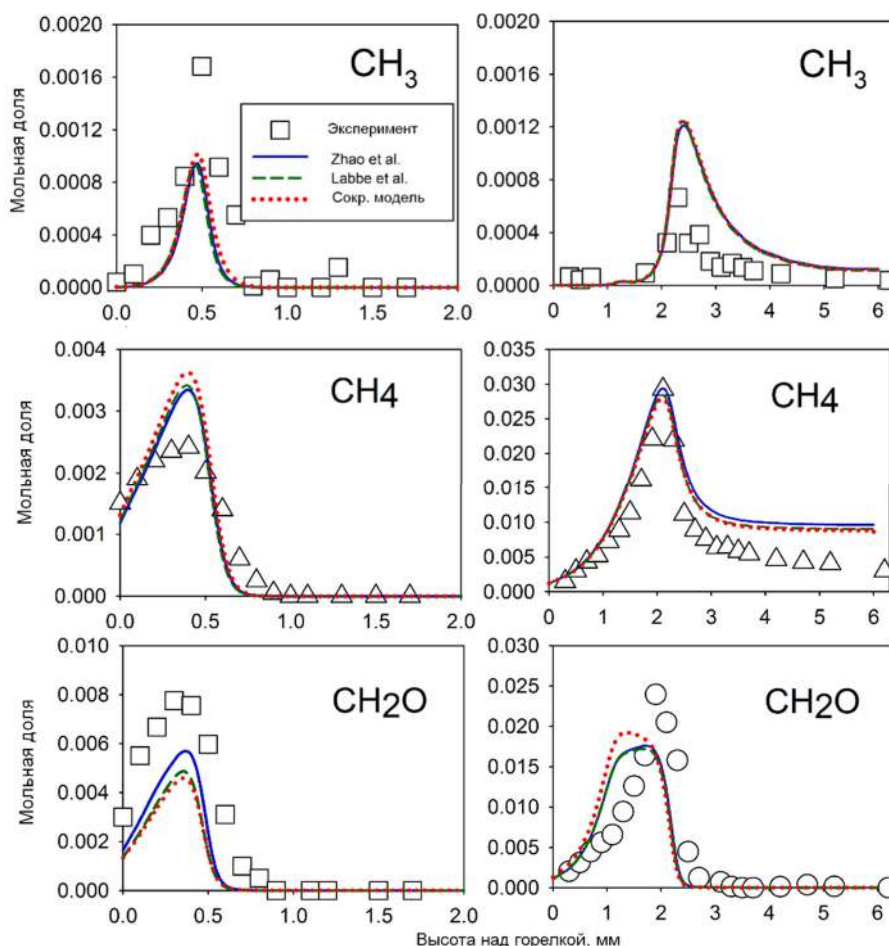


Рисунок 74. Профили мольных долей метильного радикала, метана и формальдегида в стехиометрическом (слева) и богатом (справа) пламени ДМЭ/O₂/Ar.

Как видно из Рисунка 73, максимальная мольная доля радикала Н значительно ниже в богатом пламени, о чем свидетельствует как эксперимент, так и моделирование. Обращает на себя внимание расхождение между измерениями и результатам расчета в поведении мольной доли H_2 в зоне продуктов горения: модель не предсказывает расходования H_2 в этой области. Концентрация радикала Н напрямую связана с концентрацией других радикалов пламени (О, ОН, HO_2 , HCO и др.). Согласно результатам моделирования, в богатом топливом пламени пиковая мольная доля ОН ниже примерно в 5 раз, а О - в 80 раз по сравнению со стехиометрическим пламенем. Хотя нам не удалось обнаружить О и ОН в пламени, хорошее согласие между

измеренными и предсказанными мольными долями радикалов Н позволяет предположить, что модель обеспечивает реалистичное предсказание профилей ОН и О.

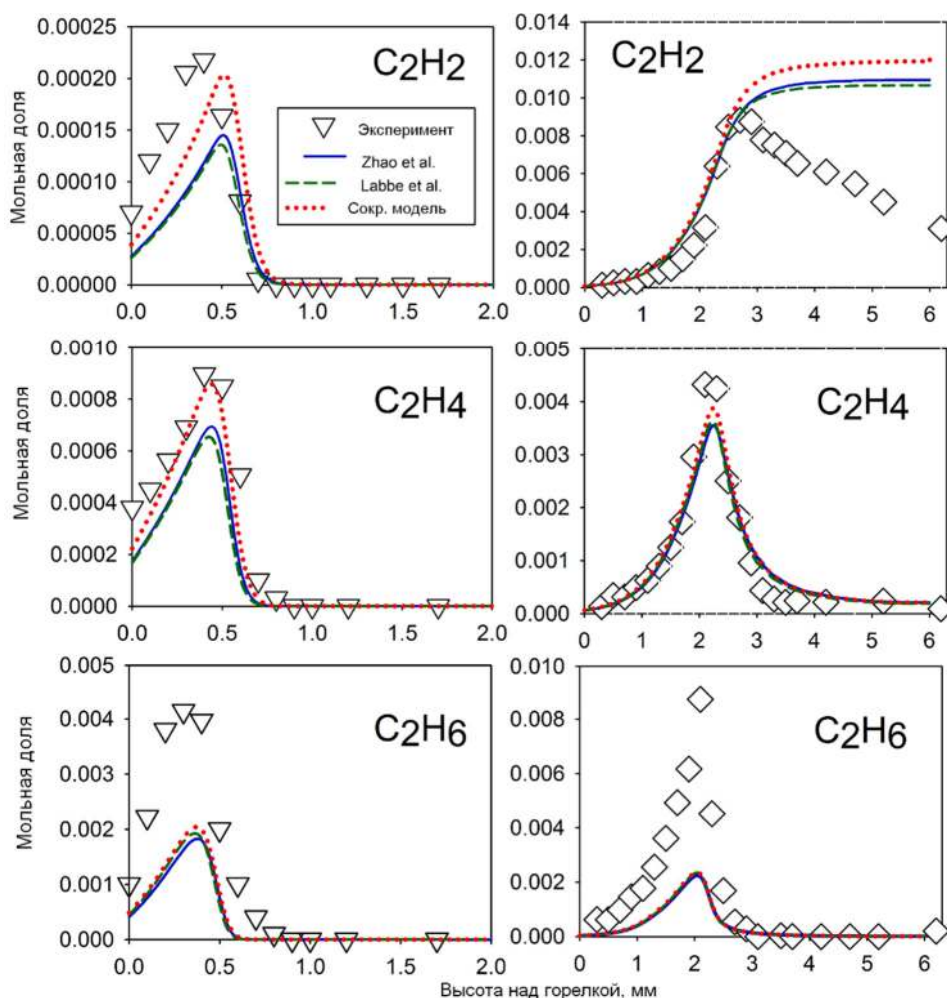


Рисунок 75. Профили мольных долей углеводородов C₂ в стехиометрическом (слева) и богатом (справа) пламени ДМЭ/O₂/Ar; символы - экспериментальные данные, линии - моделирование.

Все механизмы предсказывают практически неизменную величину максимальной мольной доли метильного радикала (Рисунок 74) в обоих пламенах, хотя эксперимент показывает его двукратное уменьшение с увеличением ϕ . Метан и формальдегид являются теми компонентами, максимальная мольная доля которых значительно возрастает при переходе от стехиометрических условий к условиям с высоким содержанием топлива (Рисунок 74). Анализ показывает, что скорость отрыва Н от молекулы ДМЭ при атаке метилом ($\text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{CH}_3 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_2 + \text{CH}_4$) в богатом пламени в 2,5 раза выше, чем в стехиометрическом, что приводит к росту концентрации метана с увеличением ϕ . Кроме того, в богатом пламени, в отличие от стехиометрического, (см. схемы на Рисунке 72) практически не происходит конверсии CH_3 в CH_2O по реакции с атомарным кислородом $\text{CH}_3 + \text{O} \leftrightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$ из-за меньшей концентрации

атомов кислорода. В результате скорость превращения метильного радикала в CH_4 , а также в C_2H_6 и CH_3O возрастает.

Как видно из схем на Рисунке 72, в стехиометрическом пламени вклад реакций образования CH_3 из C_2H_5 ($\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5 \leftrightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_3$ и $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{O} \leftrightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{O}$) в общую скорость расходования C_2H_5 значителен, около 54 %. В богатом пламени расходование C_2H_5 определяется в основном реакцией $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{M} \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H} + \text{M}$. Кроме того, в богатом пламени равновесие по реакции $\text{CH}_2(\text{S}) + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CH}_3 + \text{OH}$ сдвигается вправо, что также способствует образованию CH_3 . Расхождение между наблюдаемыми в эксперименте и в расчетах тенденциями изменения мольной доли CH_3 с изменением ϕ может быть связано с недостаточной точностью заданных констант скоростей этих реакций.

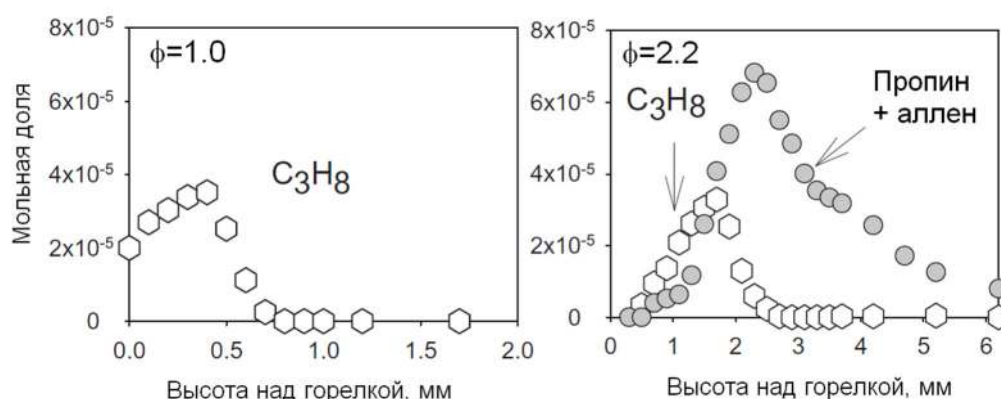


Рисунок 76. Измеренные профили мольной доли пропана и C_3H_4 (аллен+пропин).

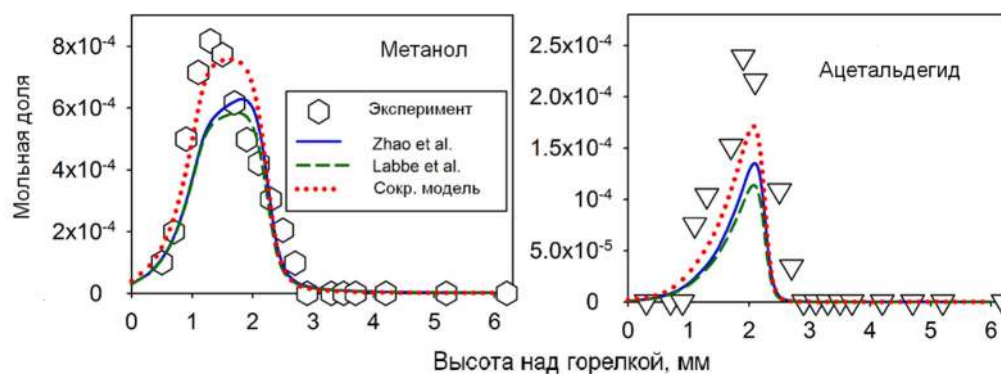


Рисунок 77. Профили мольных долей метанола (CH_3OH) и ацетальдегида (CH_3CHO) в богатом пламени ДМЭ.

Трехкратное увеличение максимальной мольной доли формальдегида (Рисунок 74) в богатом пламени по сравнению со стехиометрическим примерно соответствует увеличению (в 2,5 раза) концентрации топлива в исходной смеси. Как видно из результатов измерений, формальдегид является ключевым продуктом окисления ДМЭ. Причина тому - реакция мономолекулярного распада топливного радикала CH_3OCH_2 , которая протекает в основном при

температурах около или выше 1100 К. Поэтому скорость образования CH_2O определяется, по сути, начальной концентрацией ДМЭ.

Интересно, что в богатом пламени все модели предсказывают широкий пик мольной доли формальдегида (от $\sim 1,1$ до 2 мм), тогда как измеренный профиль имеет узкий максимум при ~ 2 мм. Анализ путей реакций показал, что образование CH_2O при температурах ~ 700 -900 К ($\sim 1,1$ -1,5 мм над горелкой) протекает интенсивно за счет разложения гидропероксидных радикалов $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O}_2\text{H} \leftrightarrow \text{OH} + 2\text{CH}_2\text{O}$. По-видимому, в реальности этот процесс не столь интенсивен, как предполагается в моделях.

На Рисунке 75 показаны измеренные и рассчитанные профили мольных долей C_2H_2 , C_2H_4 и C_2H_6 в стехиометрическом и богатом пламени. Согласие между экспериментальными и расчетными данными можно считать удовлетворительным как для стехиометрического, так и для богатого пламени, хотя, нужно отметить, что ни одна из моделей не предсказывает падения мольной доли ацетилена в зоне продуктов горения богатого пламени. Примечательно, что сокращенный механизм предсказывает на $\sim 40\%$ большее значение максимальной мольной доли ацетилена в стехиометрическом пламени, чем два других механизма, что ближе к экспериментальным данным.

Сравнение рассчитанных и измеренных мольных долей этана показывает плохое согласие между результатами моделирования и экспериментальными данными, особенно для богатого пламени. Это говорит о том, что все использованные в расчетах модели не вполне адекватно описывают процессы образования и расходования этана: $\text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{CH}_3$. Наши экспериментальные данные показывают, что константа скорости рекомбинации CH_3 с образованием C_2H_6 , вероятно, недооценена в механизмах: в наших условиях ее более высокое значение, например, предложенное Блитцем и соавторами [38] или Саму и соавторами [503], скорее всего, обеспечило бы лучшее согласие эксперимента и расчета для CH_3 и этана.

Рекомбинация метильных радикалов с образованием этана является начальным этапом цепочки превращений $\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2$, протекающих через отрыв H в реакциях с радикалами пламени. В этой последовательности наиболее чувствительным к избытку горючего в смеси оказывается ацетилен: его максимальная мольная доля увеличивается почти в 50 раз в богатом пламени по сравнению со стехиометрическим, как видно из Рисунка 75. Основным путем расходования ацетилена является реакция $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O} \leftrightarrow \text{HCCO} + \text{H}$, но в богатых пламенах скорость этой реакции мала из-за низкой концентрации радикалов O, что приводит к накоплению C_2H_2 . Форма экспериментальных профилей ацетилена в обоих пламенах подтверждает это предположение: в стехиометрическом пламени профиль C_2H_2 резкий из-за быстрого превращения в HCCO, а в богатом - профиль C_2H_2 затянут. Этилен и этан значительно

менее чувствительны к увеличению ϕ , хотя их концентрация в богатом пламени в соответственно ~ 5 и ~ 2 раза выше, чем в стехиометрическом.

Хотя ДМЭ известен как топливо с низкой склонностью к сажеобразованию [504], в богатом пламени реакция $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{CH}_3 \leftrightarrow \text{C}_3\text{H}_4 + \text{H}$, где C_3H_4 соответствует аллену и пропену, также может играть важную роль [505] в расходовании C_2H_2 и служить путем инициирования цепочки $\text{C}_3\text{H}_4 \rightarrow \text{пропаргил} \rightarrow \text{бензол} \rightarrow \text{ПАУ}$, приводящей к образованию сажи, аналогично метановым пламенам [506]. Конечно, возможны и другие варианты образования первого ароматического кольца, например, в результате реакции ацетилена с радикалами $i\text{-C}_4\text{H}_5$ ($\text{CH}_2\text{CHCCSH}_2$), как было предложено Хансеном и соавторами [507], которые могут образовываться в реакциях между C_2 -углеводородами. Последний путь, однако, более специфичен для топлив, которые могут непосредственно генерировать радикалы $i\text{-C}_4\text{H}_5$, например, 1,3-бутадиен [508], и не должен играть заметной роли в пламени ДМЭ.

На самом деле, наши измерения показали, что в богатом пламени ДМЭ присутствует небольшое количество ($\sim 7 \times 10^{-5}$) аллена и/или пропина (Рисунок 76), хотя эти компоненты не включены даже в детальные модели. Однако сигналы массовых пиков, соответствующих пропаргилу и бензолу, были слишком низкими, скорее всего, из-за того, что их концентрация в пламени была ниже предела обнаружения. Как видно из Рисунка 76, профиль «аллен+пропин» очень похож на профиль ацетилена в богатом пламени (Рисунок 75), что подтверждает обсуждавшийся выше факт, что ацетилен является основным предшественником этих интермедиатов.

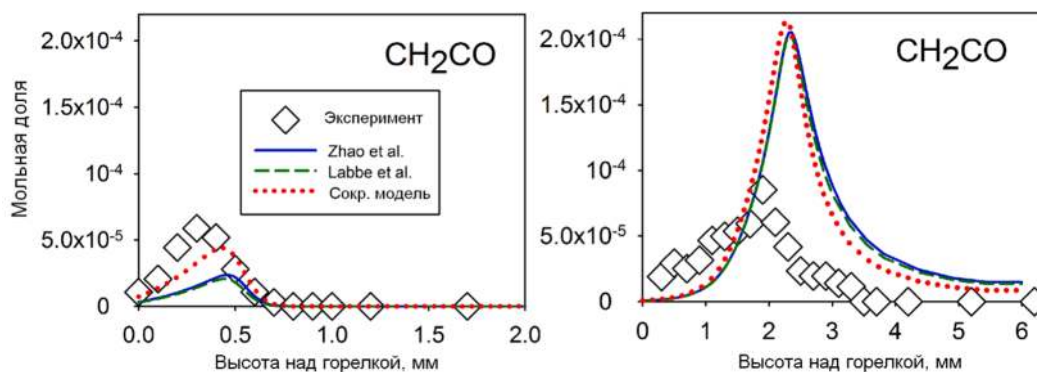


Рисунок 78. Профили мольных долей кетена (CH_2CO) в стехиометрическом (слева) и богатом (справа) пламени ДМЭ/ O_2/Ar .

Пропан - еще один интермедиат, обнаруженный в обоих пламенах (Рисунок 76), но не включенный в механизмы ДМЭ, поскольку химия его превращения, по-видимому, не оказывает заметного влияния на процесс окисления ДМЭ в целом. Он может образовываться в пламени в результате реакции этильного и метильного радикалов $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_3(\text{M}) \leftrightarrow \text{C}_3\text{H}_8(+\text{M})$. Его

максимальная мольная доля, как видно, практически одинакова в обоих пламенах. Это можно объяснить тем, что мольная доля метильных радикалов в зоне пламени уменьшается, а этильных – растет с увеличением ϕ (аналогично этану и этилену).

Расхождение между рассчитанным и измеренным профилями мольной доли ацетилена в области продуктов горения (рис. 6) в богатом пламени ДМЭ, однако, нельзя объяснить тем, что в модель горения ДМЭ не включены реакции, характерные для богатых пламен углеводородов. Для доказательства этого утверждения был проведен расчет структуры богатого пламени ДМЭ с использованием механизма AramcoMech 2.0, включающего C_3 и более тяжелые углеводороды. Он показал, что расхождение между профилями мольной доли ацетилена, предсказанными AramcoMech 2.0 [229] и сокращенным механизмом, ничтожно мало. Таким образом, кинетика окисления ацетилена в условиях богатого пламени заслуживает отдельного детального изучения.

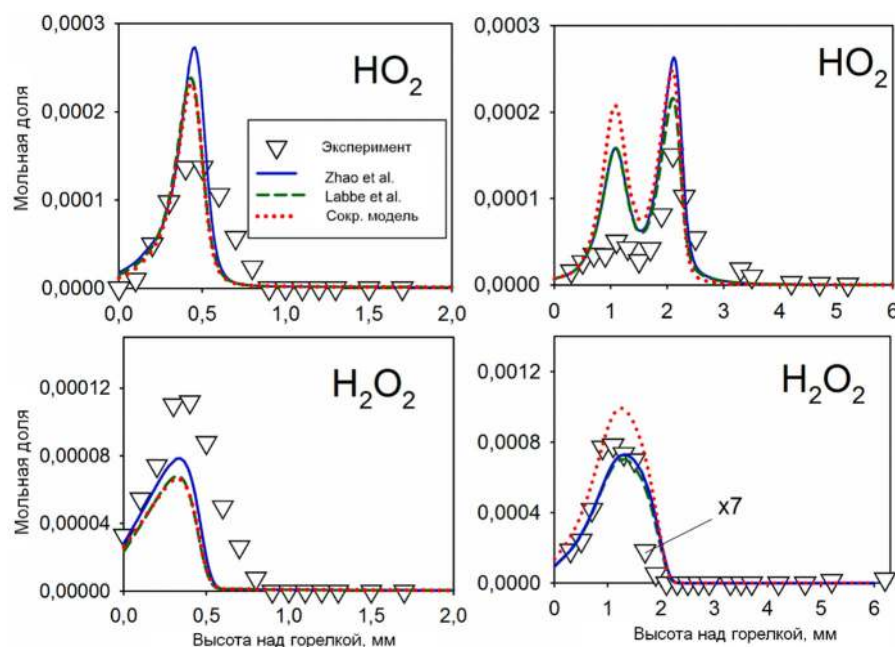


Рисунок 79. Профили мольных долей NO_2 и H_2O_2 в стехиометрическом (слева) и богатом (справа) пламени ДМЭ/ O_2 /Ar.

В богатом пламени ДМЭ были обнаружены достаточно высокие концентрации метанола и ацетальдегида, причем профили их мольных долей хорошо предсказываются моделями (Рисунок 77). Хотя эти соединения отсутствуют на диаграмме на Рисунке 72, поскольку не являются ключевыми промежуточными продуктами, пути их образования и расходования могут играть более важную роль в условиях, которые на рассматривались в этой работе. В частности, согласно сокращенной модели, метанол образуется на начальных стадиях разложения ДМЭ в реакции с метокси-радикалом: $CH_3OCH_3 + CH_3O \leftrightarrow CH_3OCH_2 + CH_3OH$. При более высоких температурах более важными становятся следующие реакции: $CH_3O + H_2 \leftrightarrow CH_3OH + H$ и $OH + CH_3(+M) \leftrightarrow CH_3OH(+M)$. Разложение метанола происходит по реакции отрыва атома

водорода ($\text{CH}_3\text{OH} + \text{H} \leftrightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2$) с последующей диссоциацией CH_2OH с образованием формальдегида.

Ацетальдегид образуется в основном в реакции диссоциации радикала $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ (продукты - ацетальдегид и радикал H). Последний образуется в реакции этильного и HO_2 радикалов: $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{HO}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$, соответственно, этот процесс протекает в зоне пламени с относительно низкой температурой (где радикалы HO_2 присутствуют в достаточно большом количестве). При более высоких температурах ацетальдегид образуется за счет рекомбинации радикалов CH_3 и HCO .

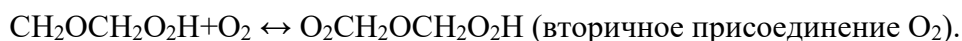
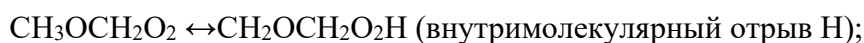
На Рисунке 78 представлены профили мольных долей кетена (CH_2CO). Интересно, что сокращенный механизм лучше предсказывает пиковую мольную долю кетена в стехиометрическом пламени, чем детальные механизмы. В богатом пламени все механизмы переоценивают концентрацию CH_2CO примерно в 2 раза. Согласно моделям, с ростом ϕ максимальная мольная доля кетена растет, тогда как экспериментально это не подтверждается – измеренная мольная доля почти не меняется. Основными предшественниками кетена в пламени ДМЭ являются CH_2HCO и HCCO , которые образуются соответственно в реакциях винильного радикала и ацетилена с атомарным кислородом. Кетен образуется в реакции диссоциации $\text{CH}_2\text{HCO} \leftrightarrow \text{CH}_2\text{CO} + \text{H}$ и в реакции $\text{HCCO} + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_2\text{CO} + \text{H}$. Расходование кетена протекает в основном по реакции $\text{CH}_2\text{CO} + \text{H} \leftrightarrow \text{CH}_3 + \text{CO}$. Подобно метанолу и ацетальдегиду, химия кетена не играет столь важной роли в окислении ДМЭ в рассматриваемых условиях, но, тем не менее, может оказать заметное влияние при горении богатых смесей.

На Рисунке 79 показаны профили мольных долей HO_2 и H_2O_2 в пламени ДМЭ. Как видно, концентрация HO_2 практически одинакова в обоих пламенах. В богатом пламени и эксперимент, и модели демонстрируют наличие двух пиков на профиле мольной доли HO_2 . Основным источником HO_2 в пламени является реакция $\text{HCO} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{HO}_2$. Профиль скорости этой реакции (ROP) в богатом пламени имеет два пика: при $\sim 800\text{K}$ ($\sim 1,1$ мм) и $\sim 1450\text{K}$ ($\sim 2,2$ мм). Скорее всего, это связано с тем, что ROP-профиль CH_2O - основного предшественника формильного радикала HCO - также имеет два пика (о чем говорилось выше): при низких температурах за счет разложения гидропероксидных радикалов $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O}_2\text{H} \leftrightarrow \text{OH} + 2\text{CH}_2\text{O}$, а при более высоких температурах за счет диссоциации топливного радикала $\text{CH}_3\text{OCH}_2 \leftrightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3$. В отличие от водородных пламен, в которых HO_2 расходуется (за счет его высокой концентрации) в основном в реакции рекомбинации $2\text{HO}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$, в пламенах ДМЭ его расходование большей частью протекает за счет реакции с метильным радикалом $\text{CH}_3 + \text{HO}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$ и H радикалом $\text{HO}_2 + \text{H} \leftrightarrow 2\text{OH}$.

Согласно эксперименту, максимальная мольная доля перекиси водорода практически одинакова в обоих пламенах (Рисунок 79). Для стехиометрического пламени результаты измерений и моделирования хорошо согласуются. Однако для богатого пламени, как видно, предсказанное значение почти на порядок превосходит измеренное. Чтобы выявить причины этого несоответствия, был проведен ROP-анализ H_2O_2 и анализ чувствительности.

В изученных пламенах HO_2 - основной прекурсор H_2O_2 . При низких температурах перекись водорода образуется в реакции $2\text{HO}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$, а при высоких - помимо нее также незначительный вклад в образование H_2O_2 дают реакции отрыва атома водорода от молекулы ДМЭ и формальдегида при атаке гидропероксильным радикалом: $\text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{HO}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$, $\text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2 \leftrightarrow \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}_2$.

Интересно, что максимальная мольная доля H_2O_2 очень чувствительна к константам скоростей не упомянутых выше реакций, а реакций, которые отвечают за низкотемпературное окисление ДМЭ, а именно:



Таким образом, проведенные эксперименты и анализ механизма реакций указывают на необходимость пересмотра низкотемпературной кинетики окисления ДМЭ, и уточнение констант скоростей этих реакций.

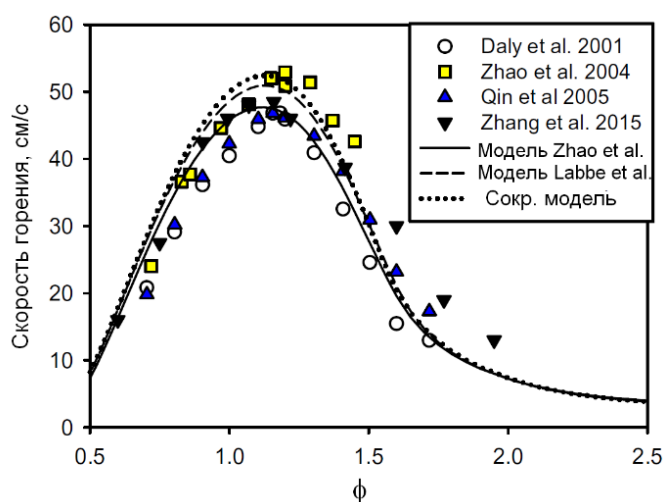


Рисунок 80. Скорость распространения пламени ДМЭ/воздух при 1 атм и 298 К; символы - экспериментальные данные, линии - моделирование.

5.1.3. Тестирование сокращенной модели на данных по скорости горения ДМЭ

На Рисунке 80 показана зависимость скорости распространения ламинарного пламени ДМЭ/воздух при атмосферном давлении и начальной температуре смеси 298 К от коэффициента избытка горючего. Экспериментальные данные были взяты из литературы: Daly et al. [509], Zhao et al. [510], Qin et al. [511], Zhang et al. [512]. Расчеты проводились с использованием как детальных механизмов, так и сокращенного. Видно, что экспериментальные данные не очень хорошо согласуются друг с другом, особенно в богатых смесях ($\phi = 1,5-2,0$). В околостехиометрических пламенах значения, полученные Zhao et al. [510], на $\sim 5-10\%$ превышают значения, измеренные другими авторами. Хотя сокращенная модель предсказывает несколько более высокие значения скорости распространения пламени околостехиометрических смесей, чем детальные механизмы, различие рассчитанных значений с использованием разных моделей не превышает ошибки эксперимента. В целом, можно сделать вывод, что все механизмы вполне удовлетворительно описывают данные экспериментов.

5.1.4. Заключение по разделу 5.1

Получены новые экспериментальные данные о структуре ламинарных предварительно перемешанных пламен диметилового эфира при атмосферном давлении. Методом ЭИ-МПМС измерены пространственные распределения мольных долей реагентов, основных продуктов и промежуточных соединений в пламенах стехиометрических и богатых смесей ДМЭ/ O_2/Ar . На основе этих данных проведено тестирование детальных моделей горения ДМЭ, доступных в литературе.

Разработан сокращённый химико-кинетический механизм горения ДМЭ, включающий 41 компоненту и 110 реакций. Сравнение экспериментальных данных с результатами расчётов показало, что сокращённый механизм хорошо описывает пространственное распределение мольных долей реагентов и основных продуктов, а также концентрации многих интермедиатов, включая CH_2CO , CH_3OH и CH_3CHO , и радикалов. Экспериментально показано, что ключевым промежуточным продуктом окисления ДМЭ является формальдегид, а его образование происходит преимущественно через распад топливного радикала CH_3OCH_2 . При увеличении коэффициента избытка горючего усиливается роль реакций с участием метильных радикалов, приводящих к росту концентрации CH_4 и других углеводородов.

Тестирование сокращенного механизма на данных по ламинарной скорости распространения пламени ДМЭ/воздух при 1 атм показало, что он хорошо воспроизводит экспериментальные зависимости скорости горения в широком диапазоне коэффициентов

избытка горючего и по предсказательной способности этих данных не уступает детальным химико-кинетическим моделям. Таким образом, разработанный компактный механизм может быть использован для моделирования процессов горения в камерах сгорания практических устройств, где применение моделей с детальной кинетикой затруднено из-за их больших вычислительных затрат.

5.2. Окись пропилена: структура пламени и анализ моделей горения

5.2.1. Структура пламени пропиленоксида

Структура пламени ПО/O₂/Ar изучалась методом ЭИ-МПМС. Пламена смесей с тремя различными коэффициентами избытка горючего ($\phi = 1,0$, $\phi = 1,3$ и $\phi = 1,6$) стабилизировались на плоскопламенной горелке с латунной перфорированной матрицей (диаметр 16 мм) при 1 атм. Температура горелки поддерживалась равной 368 К. Подача жидкого ПО в испаритель осуществлялась с помощью шприцевого насоса. Молярный состав исследуемых горючих смесей C₃H₆O/O₂/Ar представлен в Таблице 10. Общий расход смесей через горелку поддерживался равным 25 см³/с при 298 К. Отбор пробы газа из пламени осуществлялся кварцевым коническим зондом (диаметр отверстия 0,08 мм, внутренний угол 40°). Получены пространственные распределения мольных долей реагентов и основных продуктов горения (ПО, O₂, H₂O, CO, CO₂, H₂), атомов Н, радикалов СН₃, NO₂, и основных интермедиатов: СН₄, СН₂O, C₂H₂, C₂H₄, пропен+кетен, ацетальдегид, H₂O₂.

Таблица 10. Молярный состав исследуемых пламен.

	$\phi = 1.0$	$\phi = 1.3$	$\phi = 1.6$
C₃H₆O	2.8	3.4	3.9
O₂	11.2	10.6	9.7
Ar	86.0	86.0	86.4

Структура ламинарных одномерных пламен предварительно перемешанных смесей пропиленоксид/кислород/аргон моделировалась с помощью кода PREMIX из пакета CHEMKIN. Условия и составы смесей при расчетах задавались соответствующими экспериментальным. Расчеты выполнялись с использованием фиксированного профиля температуры, полученного посредством термпарных измерений, для учета охлаждающего влияния пробоотборника.

Моделирование проводилось с использованием трех механизмов. Один из них – детальный – был предложен группой Коннова [513] для описания химии горения пропаналя (129

компонентов, 1252 реакции). Он основан на модели, опубликованной ранее [283] для изомеров C_3H_6O . Два других механизма, разработанные Лином и Ли [514] для биотоплив (84 компонента, 528 реакций) и группой KIVO [515] (112 компонентов, 422 реакции), включают редуцированный подблок реакций для окисления пропиленоксида. Механизм KIVO был проверен на обширном наборе экспериментальных данных по горению и окислению легких углеводородов [515]. Механизм Лина и Ли [514], как было показано его авторами, хорошо предсказывает образование промежуточных C_3 - C_4 углеводородов, карбонильных и ароматических соединений в пламенах суррогатов биодизеля на основе сложных эфиров.

Экспериментальные профили мольных долей реагентов (окись пропилена, O_2) и основных продуктов (CO , CO_2 , H_2O) в пламенах хорошо описываются всеми моделями, см. Рисунок 82. Как видно из этого рисунка, температура в конечной зоне пламен практически не зависит от коэффициента избытка горючего в смеси и составляет ~ 1550 - 1600 К. Ширина зоны пламени практически не меняется в интервале $\phi=1,0$ - $1,3$ ($\sim 1,1$ мм) и составляет $\sim 1,5$ мм при $\phi=1,6$.

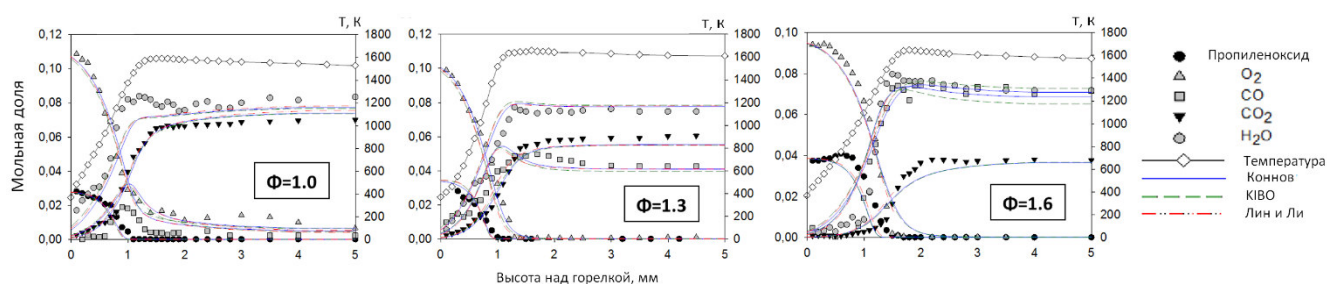


Рисунок 81. Профили температуры и мольных долей реагентов (C_3H_6O , O_2) и основных продуктов (CO , CO_2 , H_2O) в пламенах пропиленоксида.

На Рисунках 82 и 83 измеренные в пламенах пропиленоксида профили мольных долей промежуточных компонентов сопоставлены с рассчитанными. Как видно из Рисунка 82, механизмы Коннова и KIVO дают близкие результаты расчета профилей HO_2 и H_2O_2 , которые находятся в достаточно хорошем согласии с экспериментальными данными, в то время как механизм Лина и Ли предсказывает заниженные значения максимальной мольной доли этих компонентов. Все модели дают довольно схожие предсказания для метана, ацетилена и этилена, за исключением некоторых различий в очень богатом пламени для C_2H_2 (особенно в зоне продуктов горения). В околостехиометрических пламенах ($\phi=1,0$, $1,3$) рассчитанные профили мольных долей CH_4 , C_2H_2 и C_2H_4 находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными, в то время как при $\phi=1,6$ наблюдаются значительные расхождения. Стоит отметить, что механизм KIVO наиболее адекватно предсказывает профиль C_2H_2 во всех рассмотренных условиях. Измеренные профили мольных долей основных радикалов пламени (H , CH_3 , OH) вполне удовлетворительно согласуются с рассчитанными.

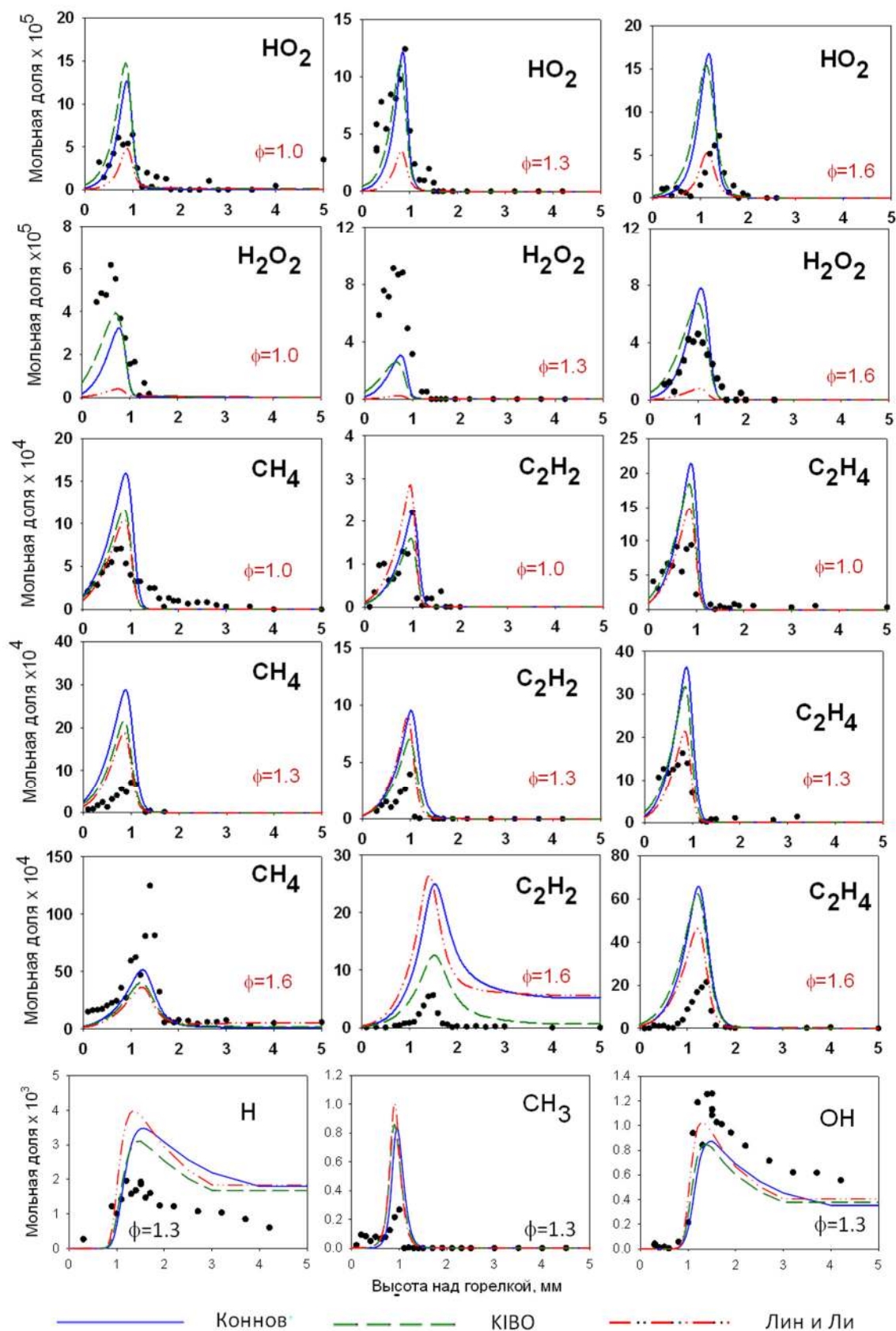


Рисунок 82. Экспериментальные (символы) и рассчитанные (линии) профили мольных долей HO_2 , H_2O_2 , метана, ацетилена, этилена, а также радикалов H , OH , CH_3 в пламенах пропиленоксида.

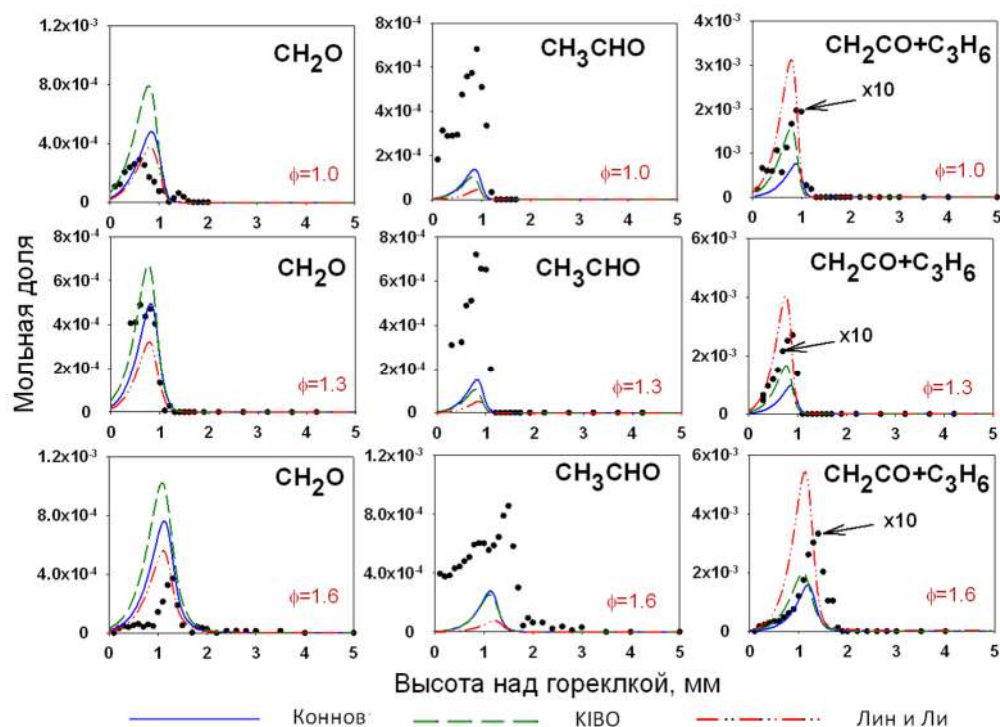


Рисунок 83. Экспериментальные (символы) и рассчитанные (линии) профили мольных долей формальдегида, ацетальдегида и кетена+пропена в пламенах пропиленоксида.

Все модели достаточно хорошо описывают измеренные профили мольной доли формальдегида (CH_2O) во всех пламенах (Рисунок 83). Как можно видеть из этого же рисунка, максимальная мольная доля ацетальдегида существенно недооцениваются всеми моделями: рассчитанные значения в 3-4 раза ниже измеренных. Однако, максимальная мольная доля смеси «кетен+пропен» почти в десять раз завышается моделями. Хотя разделить вклады этих двух компонентов не удалось, по всей видимости, преобладающим из них в пламени пропиленоксида является кетен. Действительно, согласно расчетам, максимальная мольная доля пропена как минимум в 10 раз меньше, чем кетена, в изучаемых условиях.

5.2.2. Анализ путей реакций окисления пропиленоксида

Для установления причин расхождений между экспериментальными и смоделированными профилями ацетальдегида и кетена был проведен анализ скоростей образования и расходования компонентов пламени (ROP-анализ), используя каждый из механизмов. Рассматривалось пламя с $\phi=1,3$ как наиболее представительный пример. Анализ проводился для зоны с температурой ~ 1300 К, что соответствует максимальной скорости разложения пропиленоксида. Схемы основных путей расходования ПО согласно моделям Коннова, KIVO и Лина и Ли показаны соответственно на Рисунках 84, 85, 86. Каждая стрелка на схемах сопровождается числовыми

значениями, который показывают вклад конкретного пути в общую скорость расходования компонента.

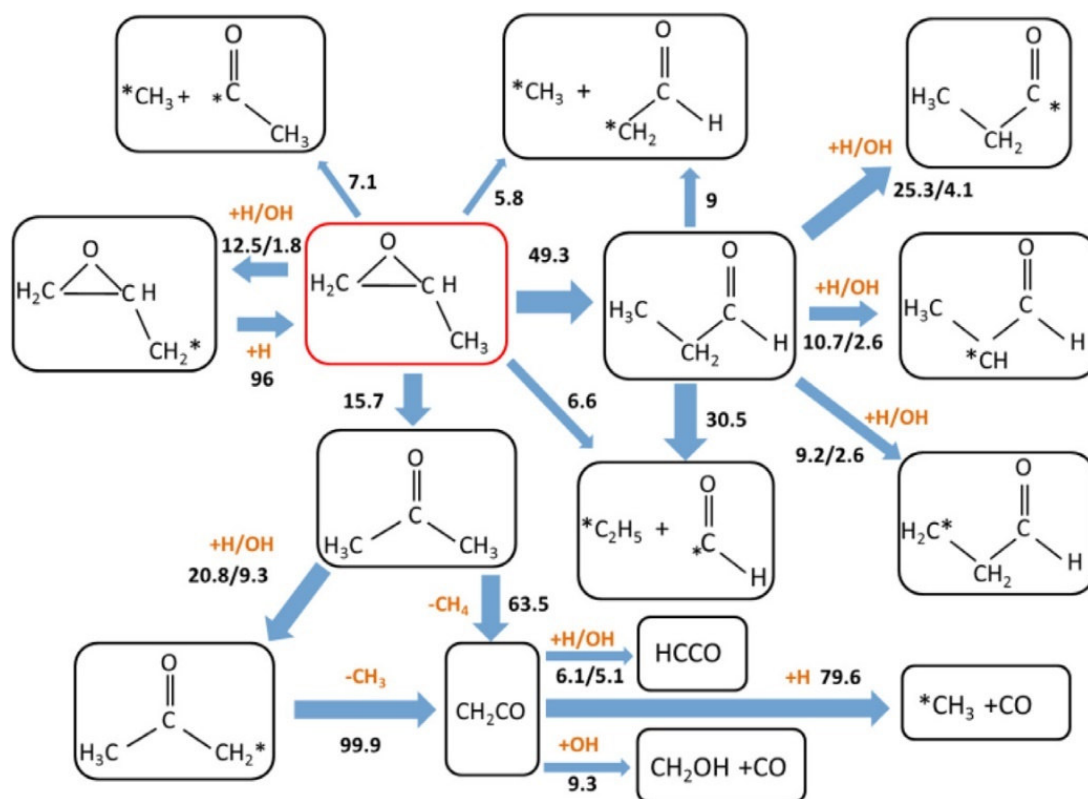


Рисунок 84. Схема основных путей превращения пропиленоксида в пламени ($\phi=1,3$), построенная на основе ROP-анализа модели Коннова.

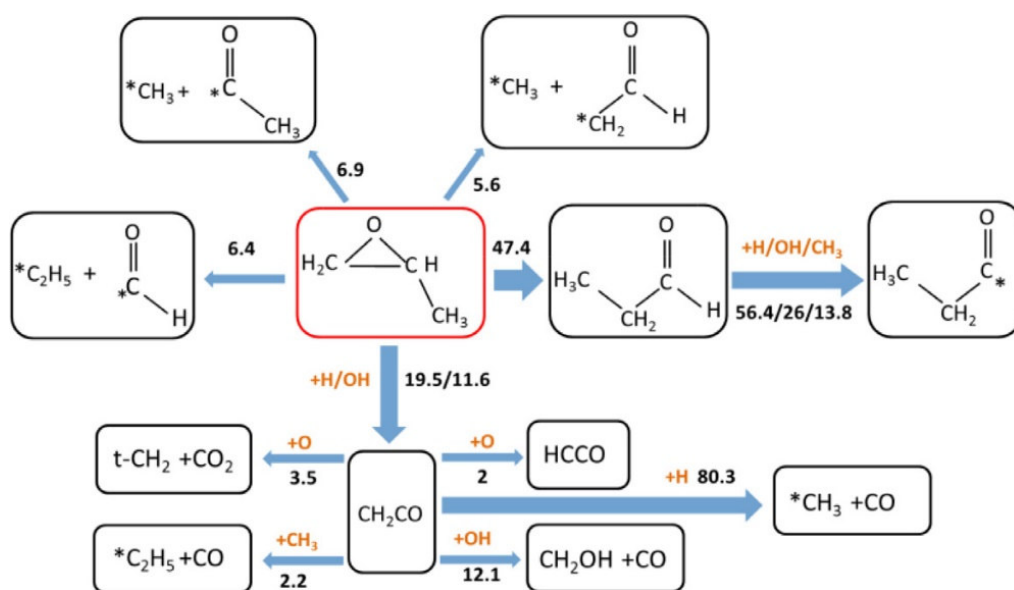


Рисунок 85. Схема основных путей превращения пропиленоксида в пламени ($\phi=1,3$), построенная на основе ROP-анализа модели KIBO.

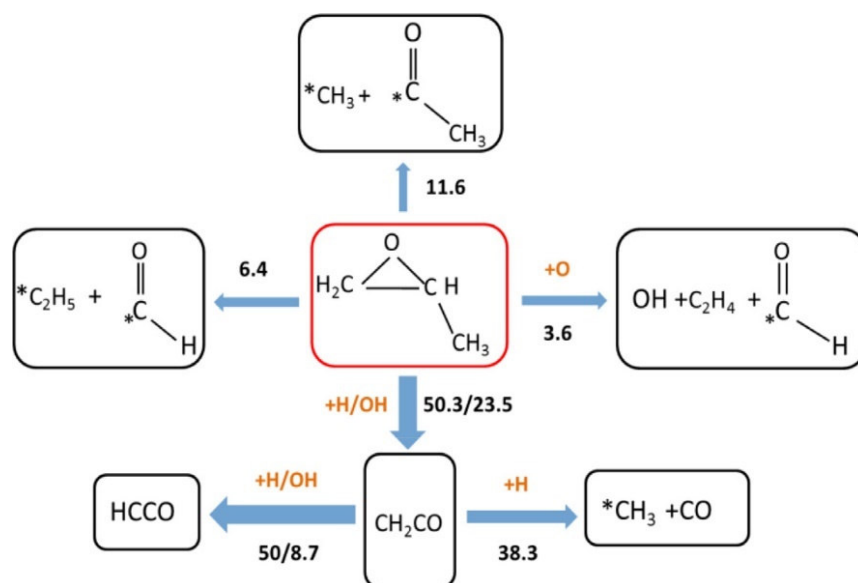


Рисунок 86. Схема основных путей превращения пропиленоксида в пламени ($\phi=1,3$), построенная на основе ROP-анализа модели Лина и Ли.

Как видно из Рисунка 84, согласно модели Коннова, имеет место шесть основных путей распада ПО, но путь, дающий радикал $\text{s}(\text{OCH}_2\text{CH})\text{CH}_2^*$ (образуется при отрыве H от молекулы топлива) не играет большой роли, поскольку вклад обратной реакции довольно высок. Вклад мономолекулярного разложения в общую скорость расходования ПО составляет почти 20 %, а наибольший вклад дают (в сумме) реакции изомеризации в пропаналь (49,3 %) и ацетон (15,7 %). Пропаналь далее расходуется в реакциях с радикалами H и OH с отрывом атома водорода из различных положений (всего 54,5%) или подвергается мономолекулярному распаду, преимущественно с образованием C_2H_5 и HCO (30,5%). Ацетон практически полностью расходуется с образованием кетена либо через ацетонильный радикал (30%), либо напрямую по реакции $\text{CH}_3\text{COCH}_3 \leftrightarrow \text{CH}_2\text{CO} + \text{CH}_4$ (63,5%).

Сравнивая пути, представленные на Рисунках 84 и 85 (модель KIVO), можно заметить, что модель KIVO включает только одну реакцию изомеризации пропиленоксида $\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ с почти таким же вкладом (47,4%), как и в модели Коннова. Согласно модели KIVO, кетен образуется непосредственно из ПО, минуя ацетон, через неэлементарные реакции $\text{C}_3\text{H}_6\text{O} + \text{H} \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{CH}_2\text{CO} + \text{CH}_3$ (19,5%) и $\text{C}_3\text{H}_6\text{O} + \text{OH} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{CO} + \text{CH}_3$ (11,6%).

Согласно сокращенной модели Лина и Ли (Рисунок 86), прямой путь образования кетена из пропиленоксида в результате реакций с радикалами H и OH является основным путем расходования последнего (вклад более 70 %). Эта модель также включает пути мономолекулярного разложения ПО (в общей сложности 22 %), но реакции изомеризации в пропаналь и/или ацетон в ней не заложены. По-видимому, это и объясняет тот факт, что эта модель дает слишком высокую концентрацию кетена (Рисунок 83), поскольку он становится

преобладающим промежуточным продуктом распада ПО. Однако даже детальный механизм Коннова, включающий все возможные варианты деструкции ПО, переоценивает образование кетена примерно в 4 раза. Что касается реакций распада кетена, то во всех трех моделях — это реакции с радикалами Н и ОН с образованием различных продуктов. Модели Коннова и КИВО в этом смысле похожи: основная реакция расщепления кетена — $\text{CH}_2\text{CO} + \text{H} \leftrightarrow \text{CH}_3 + \text{CO}$, тогда как в модели Лина и Ли также вносит существенный вклад реакция $\text{CH}_2\text{CO} + \text{H} \leftrightarrow \text{HCCO} + \text{H}_2$. Таким образом, всё указывает на то, что кинетика превращения кетена в пламени требует дальнейшего более глубокого изучения, тем более что эта проблема уже поднималась ранее, например, авторами работы [317].

Согласно механизму Коннова, ацетальдегид образуется в основном в результате распада этокси-радикала $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}$ (~55%), который образуется по реакции $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{HO}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$. Примерно 30 %-ный вклад в образование ацетальдегида вносит распад н-пропокси-радикала ($\text{nC}_3\text{H}_7\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{CH}_3$), который является продуктом присоединения Н к пропаналу. В механизме КИВО реакция $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}$ обеспечивает ключевой канал (~80%) образования ацетальдегида. Рекомбинация радикалов CH_3 и HCO вносит ~20% в образование CH_3CHO . Согласно кинетической схеме Лина и Ли, ацетальдегид образуется в результате двух радикальных реакций: $\text{CH}_3 + \text{HCO} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{CHO}$ (~75%) и $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{O} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}$ (~25%). Таким образом, во всех трех моделях ацетальдегид образуется в основном из продуктов мономолекулярных реакций распада топлива (CH_3 , C_2H_5 , HCO). Учитывая расхождения между расчетами и измерениями мольных долей кетена и ацетальдегида, можно сделать вывод о не вполне корректном соотношении между первичными путями разложения пропиленоксида. Дальнейшее уточнение моделей должно быть направлено на пересмотр первичных стадий распада ПО, в частности, судя по экспериментальным данным, пути мономолекулярного разложения ПО играют более значимую роль, чем им отводится в рассмотренных моделях.

5.2.3. Заключение по разделу 5.2

Представлены результаты экспериментального и численного исследования структуры ламинарных предварительно перемешанных пламен окиси пропилена при атмосферном давлении и коэффициентах избытка горючего $\phi = 1.0, 1.3$ и 1.6 . Измеренные пространственные профили мольных долей ключевых промежуточных соединений сопоставлены с результатами расчетов, выполненных с использованием трёх доступных в литературе кинетических механизмов с разной степенью детализации химических превращений. Показано, что механизмы Коннова и КИВО в целом обладают удовлетворительной предсказательной способностью, тогда как сокращённый механизм Лина и Ли, включающий ограниченное число реакций распада

топлива и не учитывающий основные пути изомеризации, демонстрирует наименьшее соответствие экспериментальным данным.

Наиболее существенные расхождения между экспериментом и расчётами наблюдаются для максимальных мольных долей кетена и ацетальдегида. Концентрация кетена всеми моделями завышается примерно на порядок, тогда как образование ацетальдегида, напротив, недооценивается в 3–4 раза. Анализ реакционных путей показал, что ацетальдегид преимущественно образуется из продуктов мономолекулярного распада топлива, тогда как кетен формируется либо из ацетона (по механизму Коннова), либо напрямую при взаимодействии пропиленоксида с радикалами Н и ОН (по механизмам КИВО и Лина и Ли). Из этого сделан вывод, что обнаруженные расхождения связаны с некорректным соотношением вкладов основных путей расщепления ПО — мономолекулярным распадом и реакциями изомеризации.

Полученные экспериментальные данные обеспечивают основу для последующего уточнения кинетических моделей, описывающих процессы горения окиси пропилена. Проведённое исследование указывает на то, что вклад мономолекулярного распада топлива в пламени существенно выше, чем предполагается существующими механизмами. Среди рассмотренных моделей механизм КИВО продемонстрировал наилучший баланс между степенью детализации и точностью предсказаний, что делает его предпочтительным для практического моделирования процессов горения топлив с добавками пропиленоксида.

5.3. Диацетил: структура пламени и усовершенствование модели кинетики превращения кетена

В этом разделе представлены результаты экспериментального исследования структуры пламени диацетила, $(\text{CH}_3\text{CO})_2$, во фронте которых интенсивно образуется кетен. Кинетика превращения последнего как раз и представляет интерес. Проведя анализ глобальной чувствительности и применяя численные методы планирования эксперимента, Сун и соавторы [317] показали, что для повышения точности предсказания его концентрации при горении, необходимо проводить проверку и оптимизацию химико-кинетической схемы на экспериментальных данных по структуре пламени диацетила в условиях от 1 атм и выше в широком интервале коэффициентов избытка горючего. В данной работе методом ЭИ-МПИМС исследована структура трех ламинарных предварительно перемешанных пламени диацетил/ O_2/Ar ($\phi = 0.5, 1.0$ и 1.9), стабилизированных при атмосферном давлении на горелке с 16-мм матрицей, температура которой поддерживалась равной 368 К. Проводилось сопоставление предсказательных способностей трех кинетических моделей горения и окисления диацетила. Две из них были предложены авторами статей [516, 517] и обозначены далее как Konnov_1 и Konnov_2, соответственно, еще одна опубликована в работе

[317], ей далее присвоено название Sun_3. Как будет ниже показано, кинетическая модель Сун и соавторов [317], лучше описывает экспериментальные данные, поэтому использована для последующего анализа и оптимизации с учетом как имеющихся в литературе, так и новых экспериментальных данных. Работа по анализу и оптимизации модели проводилась совместно с исследователями из группы Б. Янга (Университет Циньхуа, Пекин, Китай).

5.3.1. Описание методики анализа и оптимизации модели

Коэффициенты неопределенности параметров модели были взяты в точности такими же, как использовали ее авторы [317], и перечислены в дополнительном материале к статье [518]. При этом рассматривались только неопределенности предэкспонентов, а для реакций, зависящих от давления, заданных в формате Трое, учитывались пределы как низкого, так и высокого давления, в результате чего общее число входных параметров составило 1282. Коэффициенты неопределенности определялись по формуле:

$$f = \frac{A_{max}}{A_0} = \frac{A_0}{A_{min}}$$

где A_0 - номинальное значение предэкспонента, A_{max} и A_{min} - верхняя и нижняя границы предэкспонента, соответственно.

Для выбора оптимизируемых параметров проводился анализ локальной и глобальной чувствительности, о чем будет сказано ниже. Локальный коэффициент чувствительности определялся следующим образом:

$$S_i = \frac{x_i}{y} \frac{\partial y}{\partial x_i}$$

где x_i - i -й входной параметр, а y - выходной параметр модели (результат). Глобальные коэффициенты чувствительности рассчитывались методом ANOVA-разложения [519], используя суррогатную модель на основе активного подпространства (ASSM) [520]. Входные данные ASSM (константы скорости) сначала объединялись в новые признаки, размерность пространства которых намного меньше размерности пространства входных данных. Эти новые признаки использовались для построения суррогатной модели, чтобы сгенерировать выборку для анализа глобальной чувствительности. Одним из преимуществ ASSM является то, что все параметры могут быть исследованы в ходе анализа глобальной чувствительности. Согласно результатам анализа чувствительности, параметры, чей глобальный индекс чувствительности или абсолютное значение локального коэффициента чувствительности больше 0,01, считаются активными параметрами. В данной работе в качестве активных параметров для четырех

рассматриваемых условий выбраны 45 параметров (констант скорости), неопределенности которых учитываются в последующем процессе оптимизации модели. Для неактивных параметров их неопределенности игнорируются, а соответствующие коэффициенты неопределенности считаются равными единице. Все кинетические расчеты выполнены с использованием кода Cantera [6].

В процессе оптимизации модели применялась комбинация алгоритмов ANN и MCMC (ANN - искусственная нейронная сеть, MCMC - метод Монте-Карло с цепями Маркова) [521]. ANN – это подменная (суррогатная) модель, построенная методом машинного обучения на небольшой, но представительной выборке симуляций с использованием детальной кинетической модели. Эта суррогатная ANN-модель затем заменяет кинетическую модель для генерации множества выборок в процессе реализации метода MCMC. Последний является одним из методов моделирования апостериорного распределения некоторых параметров, что является широко используемым подходом для нахождения апостериорного распределения входных параметров $P_{post}(\mathbf{x}|\mathbf{d})$ на основе байесовской формулы:

$$P_{post}(\mathbf{x}|\mathbf{d}) = \frac{p_{prior}(\mathbf{x})\pi(\mathbf{x}; \mathbf{d})}{\int p_{prior}(\mathbf{x})\pi(\mathbf{x}; \mathbf{d}) d\mathbf{x}}$$

где $\mathbf{x} = [x_1, x_2, \dots, x_n]$ - вектор входных параметров, \mathbf{d} – экспериментальные значения, $p_{prior}(\mathbf{x})$ - априорное распределение входных параметров, которое в этой работе предполагается логнормальным, $\pi(\mathbf{x}; \mathbf{d})$ - функция правдоподобия. Последняя определяется значениями и неопределенностями как экспериментальных данных, так и данных моделирования. Экспериментальные ошибки предполагаются независимыми и нормально распределенными случайными величинами, следовательно, используя модель мультипликативной ошибки, функция правдоподобия была представлена следующим образом [522]:

$$\pi(\mathbf{x}; \mathbf{d}) = \frac{1}{\prod_{i=1}^{N_d} \sqrt{2\pi\sigma_i^2}} \exp \left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_d} \left(\frac{\ln y_i - \ln d_i}{\sigma_i} \right)^2 \right]$$

В этом выражении N_d - количество экспериментальных точек, d_i – экспериментальное значение, полученное в определенном эксперименте, σ_i – соответствующее стандартное отклонение, y_i – результат моделирования. Значение $\pi(\mathbf{x}; \mathbf{d})$ представляет собой плотность вероятности реализации вектора заданных параметров при заданных экспериментальных данных и погрешностях.

В данной работе для каждого эксперимента обучалась нейросеть с одним скрытым слоем. Количество нейронов скрытого слоя равнялось количеству входных параметров, т.е. количеству активных параметров. При реализации метода ANN-MCMC использовались выборки,

генерируемые ANN, а не детальной кинетической моделью, что позволяло существенно сократить время вычислений по сравнению с традиционным MCMC. Используя экспериментальные данные в соответствующих условиях в качестве входных параметров, метод ANN-MCMC позволяет автоматически получать функции плотности распределения параметров модели. Более подробную информацию о методе можно найти в статье [521]. Алгоритм анализа и оптимизации модели численно реализован коллегами из Университета Циньхуа [518].

Таблица 11. Молярный состав и расходы горючих смесей диацетила через горелку.

Пламя	диацетил/O ₂ /Ar	φ	Массовый расход, кг/(м ² · с)	Давление, атм
1	5.5/49.5/45	0.5	0.1558	1
2	9.1/40.9/50	1	0.1652	1
3	14.84/35.16/50	1.9	0.1778	1
4*	10.5/39.5/50	1.2	0.03298	0.0237

* Условия эксперимента из работы Сун и соавт. [317].

Таблица 12. Список идентифицированных компонентов в пламенах диацетила и их коэффициенты ошибок UF

m/z	Компонент	UF	m/z	Компонент	UF
1	H	1.5	30	C ₂ H ₆	1.5
2	H ₂	1.2	30	H ₂ CO	1.5
15	CH ₃	1.5	32	O ₂	1.15
16	CH ₄	1.2	40	Ar	
17	OH	1.5	42	C ₂ H ₂ O (кетен)	1.5
18	H ₂ O	1.15	44	C ₂ H ₄ O (ацетальдегид)	1.5
26	C ₂ H ₂	1.2		CO ₂	1.15
28	C ₂ H ₄	1.2	60	CH ₃ CO ₂ H (уксусная кислота)	1.3
28	CO	1.2	86	(CH ₃ CO) ₂ (диацетил)	1.15

5.3.2. Структура пламени диацетила

Молярные составы и расходы исследуемых горючих смесей $(\text{CH}_3\text{CO})_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ через горелку приведены в Таблице 11. В ней же указаны условия эксперимента из работы [317]. Всего в данной работе в пламенах диацетила идентифицировано 18 компонентов и измерены профили их мольных долей. Среди них 6 основных и 11 промежуточных компонентов, все они перечислены в Таблице 12, где также указаны соответствующие коэффициенты ошибок UF (uncertainty factor). Последние вычислялись, исходя из знания экспериментальной погрешности, то есть верхнее значение мольной доли x составляло $x \times \text{UF}$, а нижнее - x/UF .

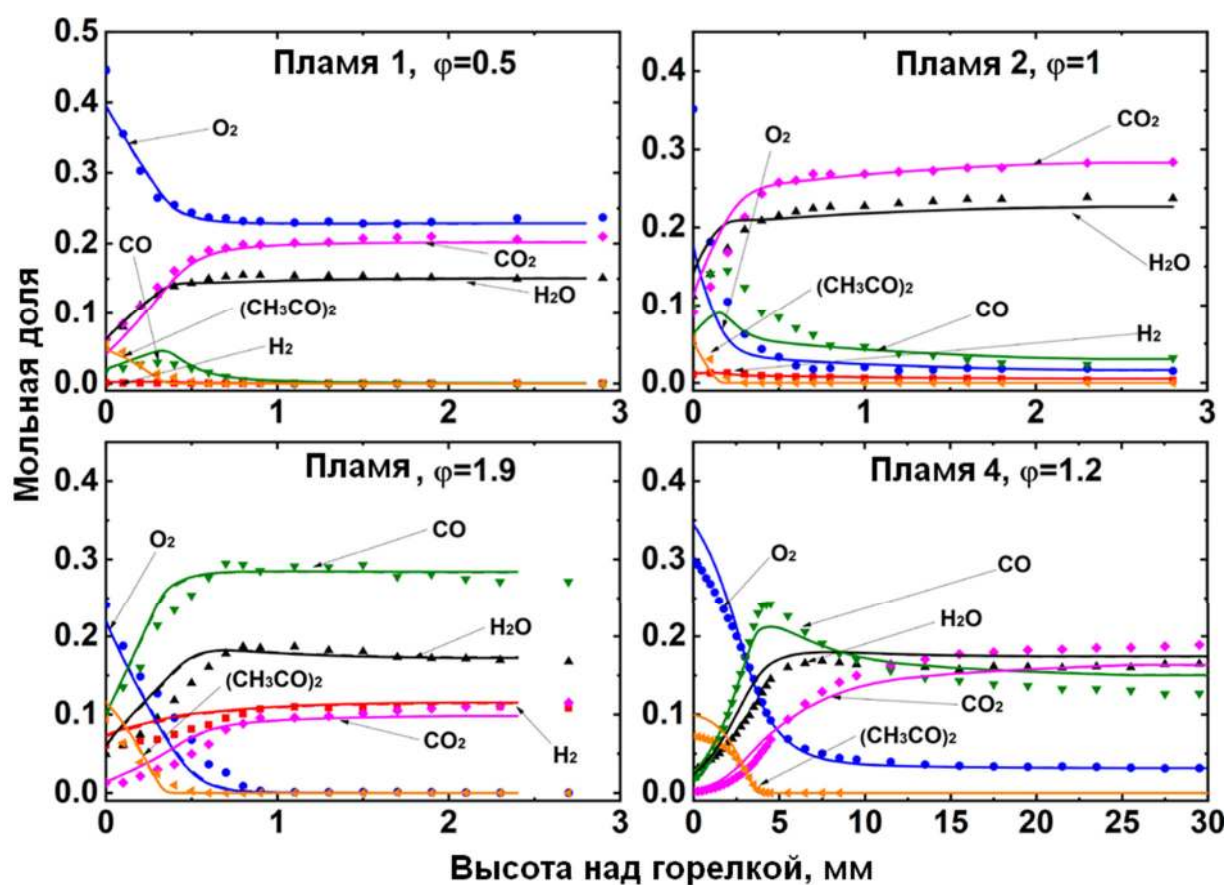


Рисунок 87. Профили мольной доли основных компонентов пламен диацетила. Точки – эксперимент, сплошные линии – расчет по исходной модели, пунктир – расчет по оптимизированной модели.

На Рисунке 87 сопоставлены измеренные и рассчитанные с использованием модели Sun_3 профили мольной доли основных компонентов в пламенах диацетила. Расчеты по другим моделям не представлены, поскольку дают абсолютно идентичные результаты. Видно, что как при атмосферном, так и при пониженном давлении модель хорошо описывает экспериментальные данные.

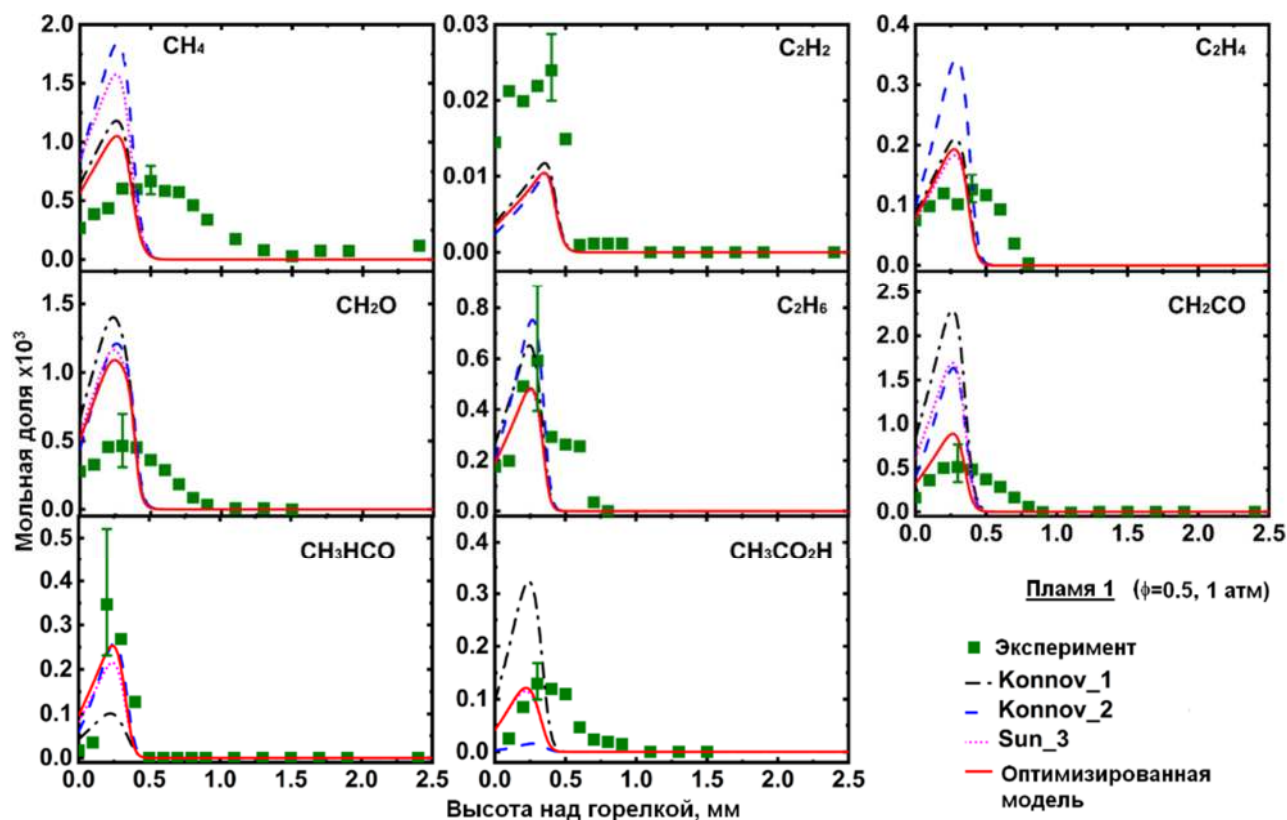


Рисунок 88. Профили мольной доли промежуточных продуктов в бедном пламени диацетила (Пламя 1).

На Рисунках 88,89,90,91 представлены результаты измерений и расчета промежуточных компонентов в четырех пламенах диацетила. Как можно видеть, ни одна из моделей не дает результатов, хорошо согласующихся с экспериментальными данными во всех пламенах, т.е. всегда имеются расхождения в той или иной степени. Например, наблюдается значительное завышение моделями максимальной мольной доли метана и формальдегида в бедном пламени (Рисунок 88). Эти модели также могут расходиться друг с другом при определенных условиях. Например, пиковая мольная доля уксусной кислоты ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$), предсказанная механизмом Sun_3, наиболее близка к экспериментальным данным в бедном и стехиометрическом пламени, а предсказанная моделями Konnov_1 и Konnov_2 значительно выше и ниже, соответственно, чем измеренное значение. Для кетена, наиболее всего представляющего интерес, расхождения также значительны, особенно в условиях пламен 1 и 3. Если модели Sun_3 и Konnov_2 дают примерно в 3-4 раза более высокие значения его максимальной мольной доли, то значения, предсказанные моделью Konnov_1, еще выше.

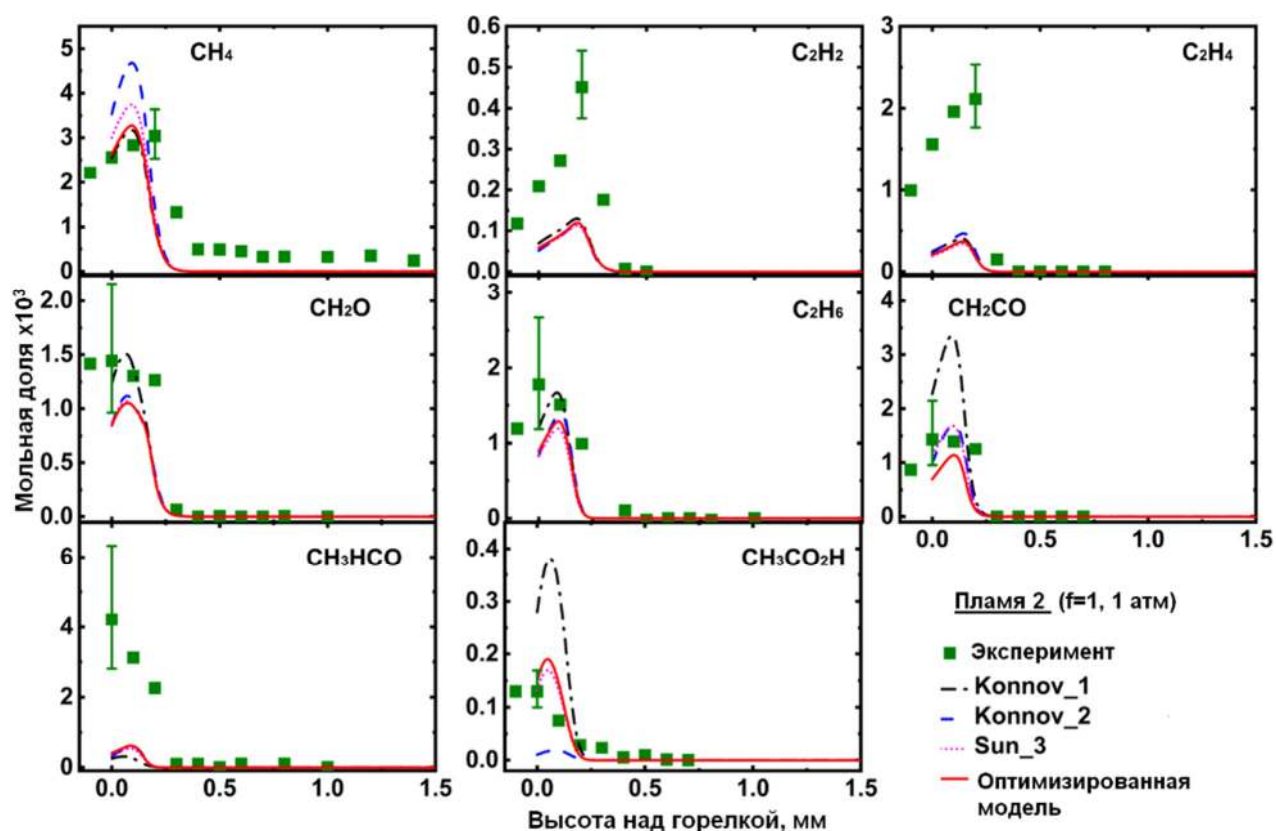


Рисунок 89. Профили мольной доли промежуточных продуктов в стехиометрическом пламени диацетила (Пламя 2).

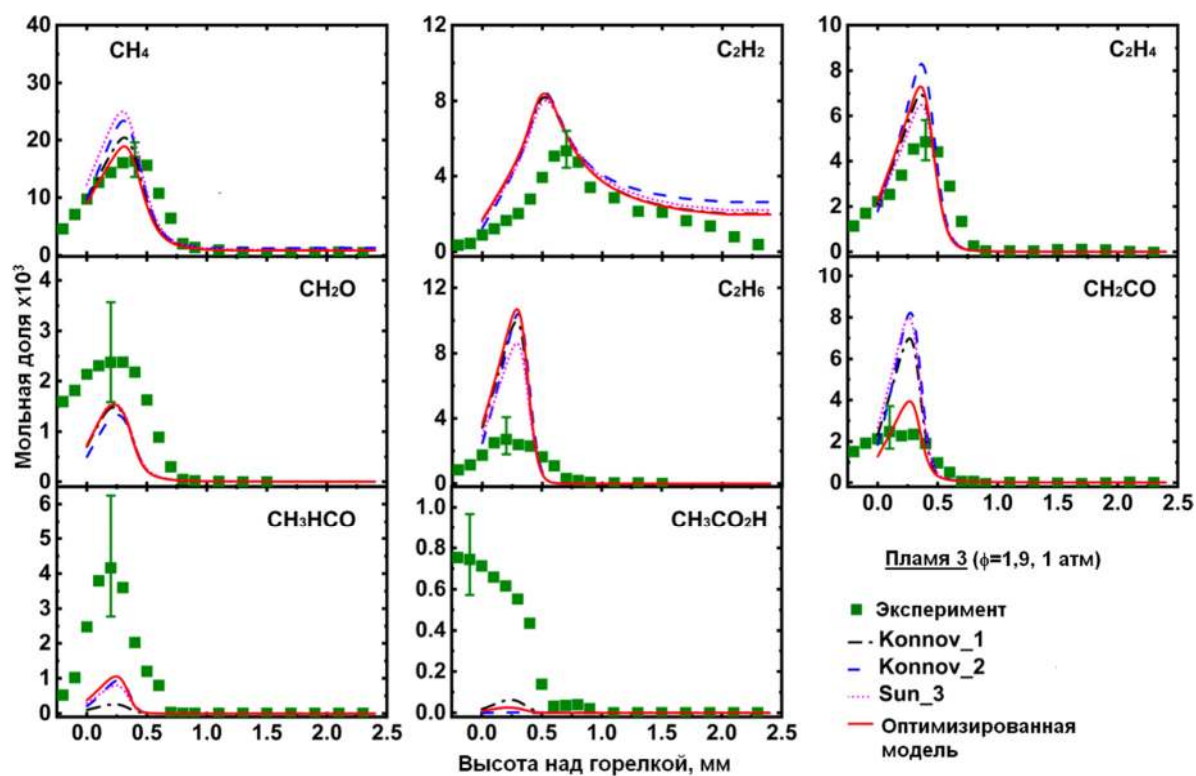


Рисунок 90. Профили мольной доли промежуточных продуктов в богатом пламени диацетила (Пламя 3).

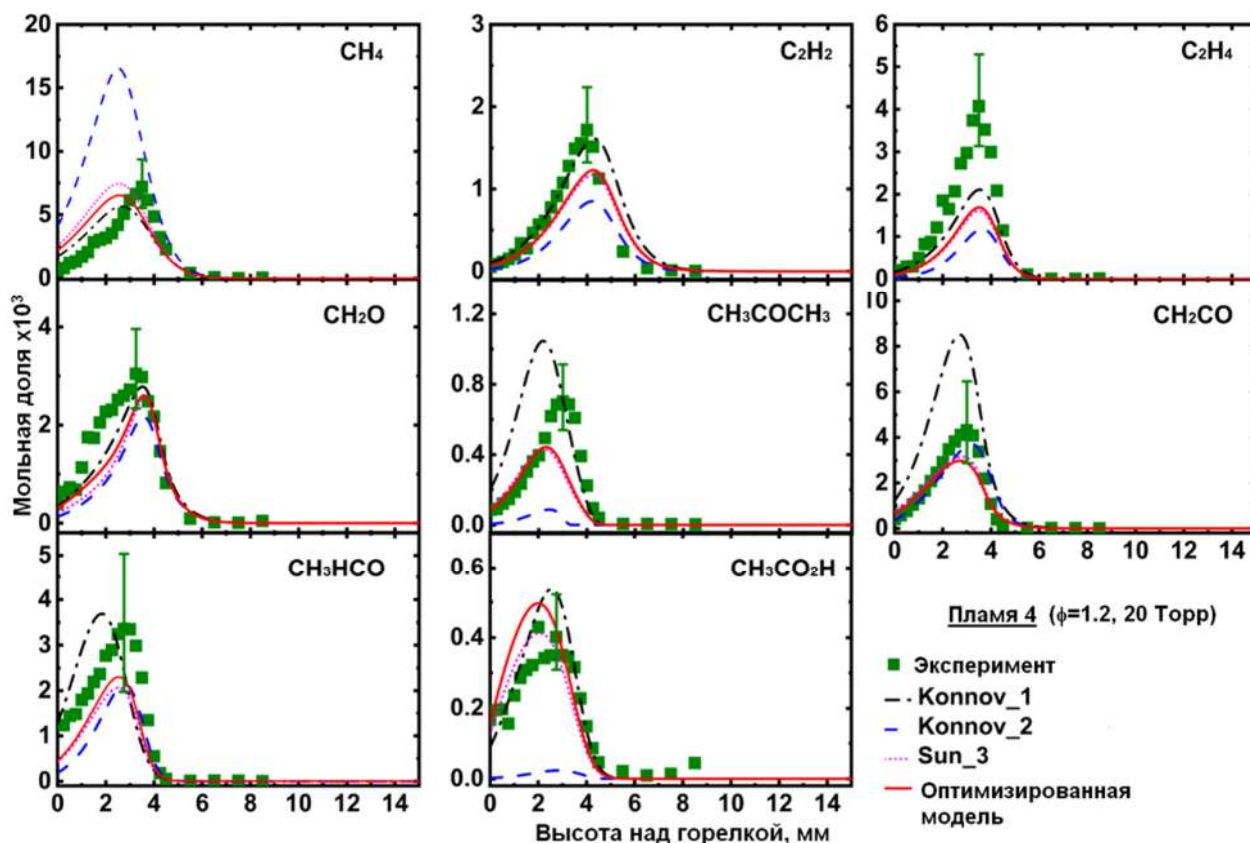


Рисунок 91. Профили мольной доли промежуточных продуктов в богатом пламени диацетила (Пламя 4).

Обобщая полученные результаты сравнения рассчитанных и экспериментальных профилей, можно сделать вывод, что модель Konnov_1 из всех рассмотренных имеет худшую предсказательную способность, а модели Konnov_2 и Sun_3 дают схожие предсказания максимальной доли кетена, однако последняя более адекватна при описании образования других интермедиатов. Хотя следует признать, что и механизм Sun_3 неидеален, все же он был выбран в качестве исходной для дальнейшего анализа и оптимизации.

5.3.3. Результаты анализа и оптимизации модели кинетики образования кетена

На Рисунке показаны основные пути реакций, приводящие к образованию кетена в стехиометрическом пламени диацетила (Пламя 2). Диаграмма построена на основе интегрального ROP-анализа. Она демонстрирует, что кетен образуется в основном в результате мономолекулярного распада топливного радикала, расходуется в реакции с атомарным водородом.

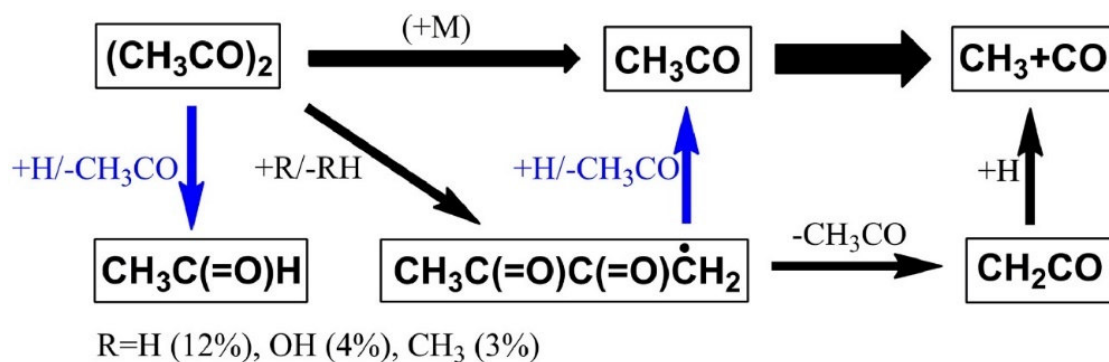


Рисунок 92. Основные пути образования и расходования кетена в стехиометрическом пламени диацетила.

Поскольку в этой работе интерес представляет только кетен, для снижения вычислительных затрат анализ и оптимизация модели проводилась, опираясь только на данные для кетена. Кроме того, экспериментальные данные по некоторым другим промежуточным компонентам (например, ацетальдегида и уксусной кислоты) плохо описываются исходной моделью, что может свидетельствовать о проблеме с блоком реакций, связанных с образованием и расходованием этих соединений, и потому проводить оптимизацию констант скорости этих реакций не имеет смысла.

Целью этой части работы являлся поиск оптимальных значений констант скорости и их неопределенностей (апостериорных) для некоторых реакций в заранее заданном интервале их исходной (априорной) неопределенности для достижения более точного прогнозирования концентрации кетена в пламени при сохранении предсказательной способности для других компонентов. В процессе оптимизации в качестве целевого параметра рассматривалось максимальное значение мольной доли кетена в пламени. Именно на него в основном влияют значения выбранных констант скоростей, а влияние других факторов, таких как погрешность измерения температуры или пространственное разрешение зондовой методики отбора, гораздо менее значительно [327]. Между тем, максимальное значение мольной доли гораздо точнее измеряется, чем значение в любой другой точке, особенно вблизи поверхности горелки [523].

Поиск доминирующих реакций, влияющих на предсказания максимальной мольной доли кетена, был проведен путем выполнения глобального анализа чувствительности этого параметра в четырех исследованных пламенах (Таблица 11). Результаты представлены на Рисунке 93. Как видно, неточности констант скоростей первичных реакций распада диацетила (R1231, R1225, R1227 и т.д.) вносят наибольший вклад в ошибку расчета мольной доли CH_2CO . Аналогичные выводы были получены и при анализе горения окиси пропилена (см. раздел 5.2). Тем не менее, реакции, принадлежащие подблоку CH_2CO , также играют большую роль при определенных

условиях, например, реакция $\text{CH}_2\text{CO} + \text{OH} \leftrightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{CO}$ в бедном пламени (Пламя 1). Таким образом, ожидается, что оптимизация ее константы скорости также будет иметь заметный эффект.

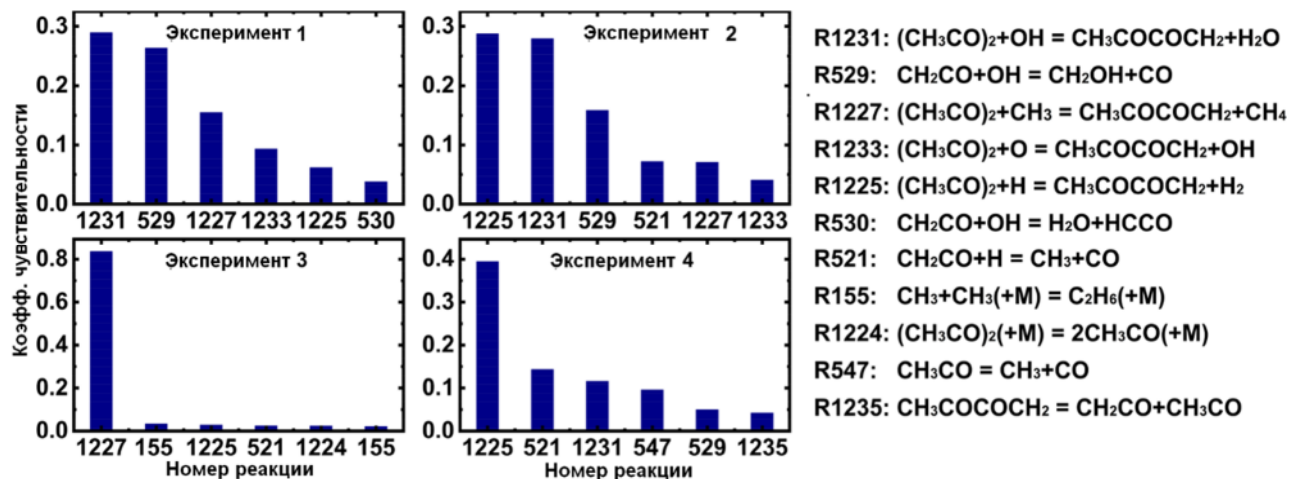


Рисунок 93. Глобальные коэффициенты чувствительности максимальной мольной доли кетена. Обозначения реакций соответствуют их нумерации в механизме Sun_3 [317].

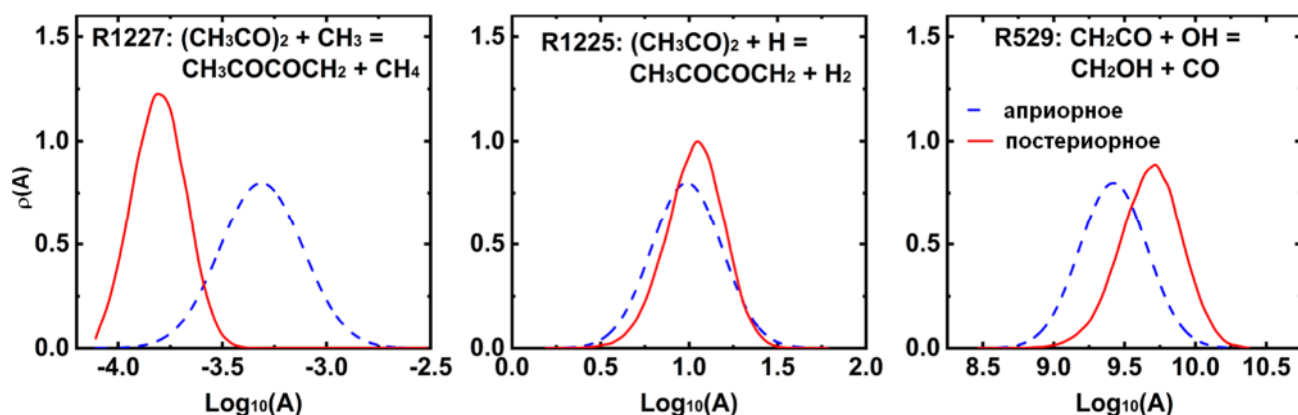


Рисунок 94. Априорное (исходное) и апостериорное (после оптимизации) распределение плотности вероятности предэкспонентов (A) констант скоростей трех ключевых реакций, выбранных по результатам анализа глобальной чувствительности.

На Рисунке 94 в качестве примера показано сравнение априорного (исходного) и апостериорного (после оптимизации) распределения плотности вероятности предэкспонентов констант скорости двух наиболее важных реакций из подблока для первичных стадий распада диацетила и одной реакции из подблока реакций для кетена. Как видно, для лучшего предсказания мольных долей CH_2CO номинальное значение предэкспонента для реакции $(\text{CH}_3\text{CO})_2 + \text{CH}_3 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COCOCH}_2 + \text{CH}_4$ должно быть меньше, а для реакции $(\text{CH}_3\text{CO})_2 + \text{H} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COCOCH}_2 + \text{H}_2$ может быть оставлено прежним. Что касается интервалов неопределенности,

то апостериорные распределения для реакций R1227 и R1225 более узкие, чем исходные. Кстати говоря, исходные значения предэкспонентов для этих двух реакций были теоретически рассчитаны Сун и др. [317] с коэффициентом неопределенности 2,5. Таким образом, модифицированные значения находятся в разумных пределах, так как наблюдается перекрытие между априорным и апостериорным интервалами неопределенности. Как видно, для реакции кетена с гидроксидом (R529) номинальное значение модифицированного предэкспонента должно быть немного больше примерно при той же самой ширине интервала неопределенности. Реакции, чьи константы скорости заметно были модифицированы в рамках данной работы, перечислены в Таблице 13. В ней же указаны интервалы неопределенности соответствующих предэкспонентов как для исходной модели, так и для оптимизированной. Файлы оптимизированной химико-кинетической модели горения диацетила в форматах Cantera и Chemkin приложены в дополнительном материале к статье [518].

Таблица 13. Исходные и оптимизированные значения предэкспонентов ключевых реакций, определяющих скорость образования и расходования кетена

11	Реакция	Исходные значения предэкспонента		Оптимизированные значения предэкспонента	
		Значение	UF	Значение	UF
1227	$(\text{CH}_3\text{CO})_2 + \text{CH}_3 = \text{CH}_3\text{COCOCH}_2 + \text{CH}_4$	4.873×10^{-4}	2.5	1.576×10^{-4}	1.77
1225	$(\text{CH}_3\text{CO})_2 + \text{H} = \text{CH}_3\text{COCOCH}_2 + \text{H}_2$	9.705	2.5	10.715	2.13
529	$\text{CH}_2\text{CO} + \text{OH} = \text{CH}_2\text{OH} + \text{CO}$	2.64×10^9	3	4.778×10^9	2.76
1233	$(\text{CH}_3\text{CO})_2 + \text{O} = \text{CH}_3\text{COCOCH}_2 + \text{OH}$	1.8×10^2	3	1.065×10^2	2.76
1231	$(\text{CH}_3\text{CO})_2 + \text{OH} = \text{CH}_3\text{COCOCH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	6.78×10^8	5	3.458×10^8	3.9
1224 (ПВД)	$(\text{CH}_3\text{CO})_2 (+\text{M}) = \text{CH}_3\text{CO} + \text{CH}_3\text{CO} (+\text{M})$	1.3×10^{28}	2	1.726×10^{28}	1.95
547	$\text{CH}_3\text{CO} = \text{CH}_3 + \text{CO}$	6.88×10^{14}	3	4.853×10^{14}	2.89
		2.4×10^{15}		1.693×10^{15}	

		1.96×10^{16}		1.382×10^{16}	
		6.45×10^{18}		4.549×10^{18}	
		8.18×10^{19}		5.77×10^{19}	
		1.26×10^{20}		8.89×10^{19}	
530	$\text{CH}_2\text{CO} + \text{OH} =$ $\text{HCCO} + \text{H}_2\text{O}$	1.78×10^{10}	3	2.436×10^{10}	3
155 (ПНД)	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3 (+\text{M}) =$ $\text{C}_2\text{H}_6 (+\text{M})$	3.74×10^{44}	3.16	4.748×10^{44}	3.01
155 (ПВД)	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3 (+\text{M}) =$ $\text{C}_2\text{H}_6 (+\text{M})$	8.878×10^{13}	2	1.024×10^{14}	1.96
548	$\text{CH}_3\text{CO} + \text{H} =$ $\text{CH}_2\text{CO} + \text{H}_2$	1.15×10^{10}	2	1.321×10^{10}	2
1235	$\text{CH}_3\text{COCOCH}_2 =$ $\text{CH}_3\text{CO} + \text{CH}_2\text{CO}$	1.208×10^{45}	5	1.635×10^{45}	4.53
		1.541×10^{46}		2.086×10^{46}	
		3.819×10^{46}		5.169×10^{46}	
		3.041×10^{44}		4.116×10^{44}	
		3.485×10^{37}		4.717×10^{37}	
1236	$\text{CH}_3\text{COCOCH}_2 + \text{H} =$ $\text{CH}_3\text{CO} + \text{CH}_3\text{CO}$	3×10^{10}	5	2.227×10^{10}	4.56
1226	$(\text{CH}_3\text{CO})_2 + \text{H} =$ $\text{CH}_3\text{CO} + \text{CH}_3\text{HCO}$	1.715×10^6	2.5	2.003×10^6	2.43
521	$\text{CH}_2\text{CO} + \text{H} = \text{CH}_3 + \text{CO}$	7.77×10^5	1.5	7.469×10^5	1.46
549	$\text{CH}_3\text{CO} + \text{H} = \text{CH}_3 + \text{HCO}$	2.15×10^{10}	2	2.015×10^{10}	1.97

5.3.4. Апробация усовершенствованной модели

На рисунках 88,89,90,91 профили мольных долей интермедиатов, рассчитанные с использованием оптимизированной модели, сопоставлены с экспериментальными и рассчитанными с помощью других механизмов. Обращает на себя внимание предсказания

апостериорной модели более точны, чем дает исходная модель Sun_3 и обе модели Коннова, не только для кетена, но и для метана, тогда как для других интермедиатов предсказания по оптимизированной модели практически совпадают с результатами, которые дает модель Sun_3. Это объясняется тем, что реакция, играющая доминирующую роль в образовании кетена ($(\text{CH}_3\text{CO})_2 + \text{CH}_3 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COCOCH}_2 + \text{CH}_4$), также является ключевой в образовании метана. Для других интермедиатов таких совпадений по чувствительным реакциям нет, поэтому это вполне приемлемо, когда предсказания для них остались такими же, как дает исходная модель. Таким образом, поставленная цель оптимизации достигнута.

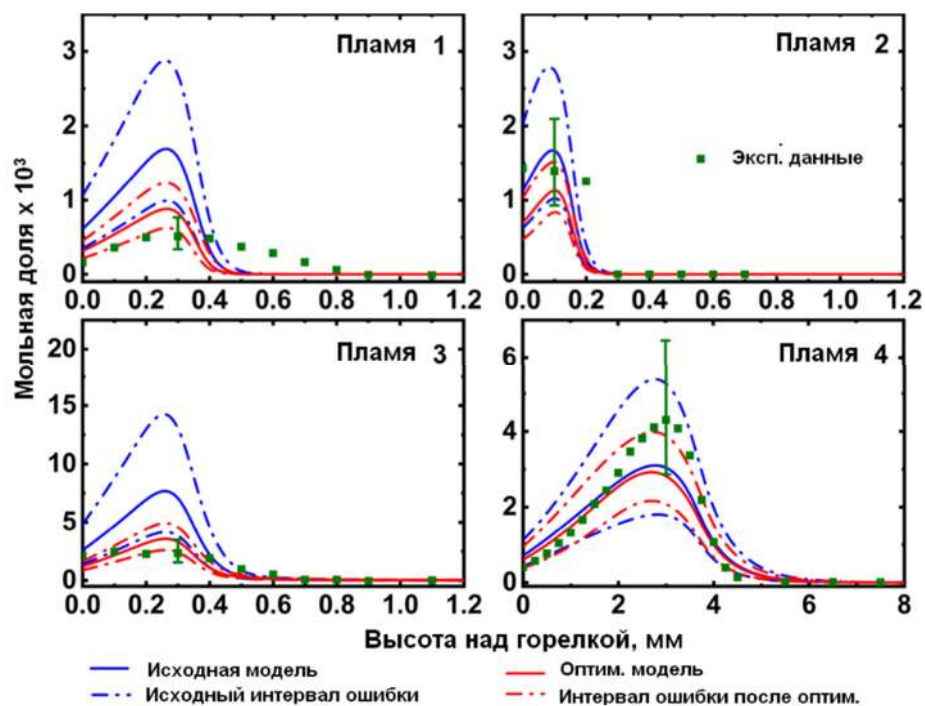


Рисунок 95. Интервалы ошибки предсказания профилей мольной доли кетена до и после оптимизации модели

Оптимизация позволила не только улучшить точность предсказания мольной доли кетена, но и сузить интервал ошибки определения соответствующих предэкспонентов в модели. Это продемонстрировано на Рисунке 95, где сопоставлены экспериментальные профили мольной доли кетена с полученными как с помощью исходной, так и оптимизированной модели. А также приведены соответствующие интервалы ошибок. Как видно, кроме того, что оптимизированная модель лучше, чем исходная, воспроизводит экспериментальные данные, в некоторых условиях (Пламя 1 и Пламя 3) исходные интервалы ошибки моделирования и интервал ошибки экспериментальных данных практически не пересекаются. Для оптимизированной же модели перекрытия интервалов с экспериментальными есть во всех случаях, то есть границы

неопределенности находятся в соответствии с ошибкой эксперимента. Кроме того, можно заметить, что интервалы ошибки, которые дает оптимизированная модель более узкие, чем в случае исходной модели.

Анализ модели показал, что на предсказание концентрации кетена в пламени диацетила доминирующее влияние оказывает топливный механизм (то есть первичные стадии распада исходного топлива), как и в случае пламен пропиленоксида. Таким образом, примененный подход оптимизации модели, используя новые экспериментальные данные, показал свою состоятельность. В рамках этой работы удалось провести оптимизацию модели образования кетена, но методика может быть применена и для более глубокого анализа и оптимизации механизма на более широком наборе целевых параметров, чтобы устранить расхождения с экспериментальными данными для других интермедиатов.

5.3.5. Заключение по разделу 5.3

Экспериментально исследована структура ламинарных предварительно перемешанных пламен диацетила при атмосферном давлении в широком диапазоне коэффициентов избытка горючего ($\phi = 0.5\text{--}1.9$). Хотя доступные к литературе механизмы окисления диацетила в целом продемонстрировали хорошую точность в описании полученных профилей мольной доли многих компонентов пламени, для кетена наблюдались заметные расхождения, особенно в бедных и богатых смесях. Существенные отклонения от экспериментальных данных также выявлены для ряда других промежуточных соединений (например, ацетона и уксусной кислоты).

Опираясь на полученные экспериментальные результаты по концентрациям кетена в пламенах, детальный механизм, предложенный ранее в литературе, был усовершенствован путем оптимизации значений констант скоростей наиболее чувствительных реакций. Показано, что оптимизированная модель обеспечивает значительно более узкие интервалы неопределённости в предсказаниях профилей мольной доли кетена и сохраняет при этом такую же предсказательную способность для других соединений, как исходный механизм. Таким образом, оптимизированный механизм более точно описывает кинетику образования кетена в пламенах диацетила и может быть использован для дальнейшего совершенствования кинетических механизмов окисления кислородсодержащих соединений.

ГЛАВА 6. СЛОЖНЫЕ МЕТИЛОВЫЕ И ЭТИЛОВЫЕ ЭФИРЫ

Как показано в главе 1, исследования горения и окисления сложных эфиров весьма обширны. В отличие от метиловых эфиров, горение и термическое разложение этиловых экспериментально изучено в значительно меньшей степени, то есть имеется дефицит данных для проверки кинетических моделей. Существенные различия в их реакционной способности и путях распада, выявленные в ряде работ, обусловлены склонностью этиловых эфиров к мономолекулярному распаду через шестицентровой переходный комплекс с образованием карбоновой кислоты и этилена. В тоже время, недостаток данных имеет место и для эфиров с ненасыщенной алкильной цепью, о чем также отмечалось в главе 1.

Материал, представленный в этой главе организован следующим образом. В разделе 6.1 изложены результаты сравнительного анализа химической структуры ламинарных пламен этилбутаноата (ЭБ) и его структурного изомера – метилпентаноата (МП), имеющих общую брутто-формулу $C_6H_{12}O_2$. Исследование проведено в идентичных условиях, что обеспечивает прямую сопоставимость концентрационных профилей ключевых компонентов пламени. Данный подход позволил не только выявить количественные различия в составе продуктов горения, но и провести сравнительный анализ кинетики доминирующих путей химических превращений двух классов сложных эфиров. В разделах 6.2 и 6.3 представлены результаты исследований этиловых эфиров с алкильной цепью различной длины — этилацетата и этилпентаноата, соответственно. Описана обновленная модель горения этилпентаноата, включающая также реакции эфиров с более короткой алкильной цепью. Ее работоспособность продемонстрирована путем сопоставления результатов численного моделирования с полученными экспериментальными данными. Раздел 6.4 посвящен экспериментальному исследованию структуры пламени метилметакрилата (ММА). В нем также представлена и верифицирована обновленная химико-кинетическая модель его горения.

6.1. Сравнительный анализ структуры пламен этилбутаноата и метилпентаноата

Изучались ламинарные предварительно перемешанные пламена смесей ЭБ/ O_2 /Ar и МП/ O_2 /Ar с коэффициентами избытка горючего $\varphi = 1.0$ и 1.5 при атмосферном давлении. Эксперименты проводились с использованием плоской горелки с матрицей 16 мм в диаметре, температура горелки поддерживалась равной $95^\circ C$. Состав горючих смесей и линейная скорость газовых потоков на выходе из горелки представлены в Таблице 14. Несмотря на идентичный состав смесей при равных коэффициентах избытка окислителя (φ), линейные скорости для пламен этилбутаноата были

установлены выше, что обусловлено более высокой скоростью его горения. Для анализа состава продуктов использовалась установка ЭИ-МПМС.

Таблица 14. Параметры исследованных горючих смесей.

Эфир	ϕ	Мольная доля			Линейная скорость газа, см/с
		[горючее]	[O ₂]	[Ar]	
Этилбутаноат <chem>CCCC(=O)OCC</chem>	1,0	2,22%	17,78%	80%	15,43
	1,5	4,74%	25,26%	70%	9,4
Метилпентаноат <chem>CCCCC(=O)OC</chem>	1,0	2,3%	17,7%	80%	12,5
	1,5	4,7%	25,1%	70,2%	7,6

Моделирование структуры пламен выполнялось с использованием программы детального механизма окисления лёгких этиловых эфиров [401], содержащего 522 соединения и 2719 реакций. Для моделирования структуры пламен МП был применен детальный механизм, разработанный совместно авторами из ИХКГ СО РАН, проф. Ч. Вестбруком (Ливерморская национальная лаборатория им. Лоуренса, Ливермор, США), Н. Хансеном (Сандийские национальные лаборатории, Ливермор, США) и Б. Янгом (Университет Циньхуа, Пекин, Китай) [354], [355].

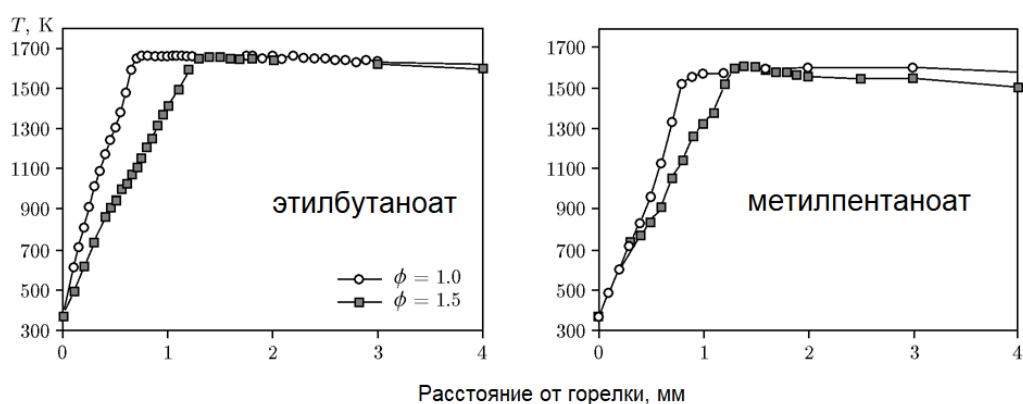


Рисунок 96. Пространственные распределения температуры в пламенах МП и ЭБ.

На Рисунке 96 приведены возмущенные температурные профили в исследованных пламенах этилбутаноата и метилпентаноата, которые были получены термопарным методом и использовались для моделирования. Видно, что пламена этилбутаноата стабилизируются ближе к горелке, несмотря на больший расход смеси с ЭБ, что указывает на его более высокую реакционную способность. Этот факт хорошо согласуется с выводами, сделанными ранее в [14] и других исследованиях, где отмечено, что этиловые эфиры обладают меньшими задержками воспламенения, чем их метиловые аналоги. При этом состав конечных продуктов сгорания для двух изомеров практически идентичен, в то время как профили промежуточных соединений существенно различаются.

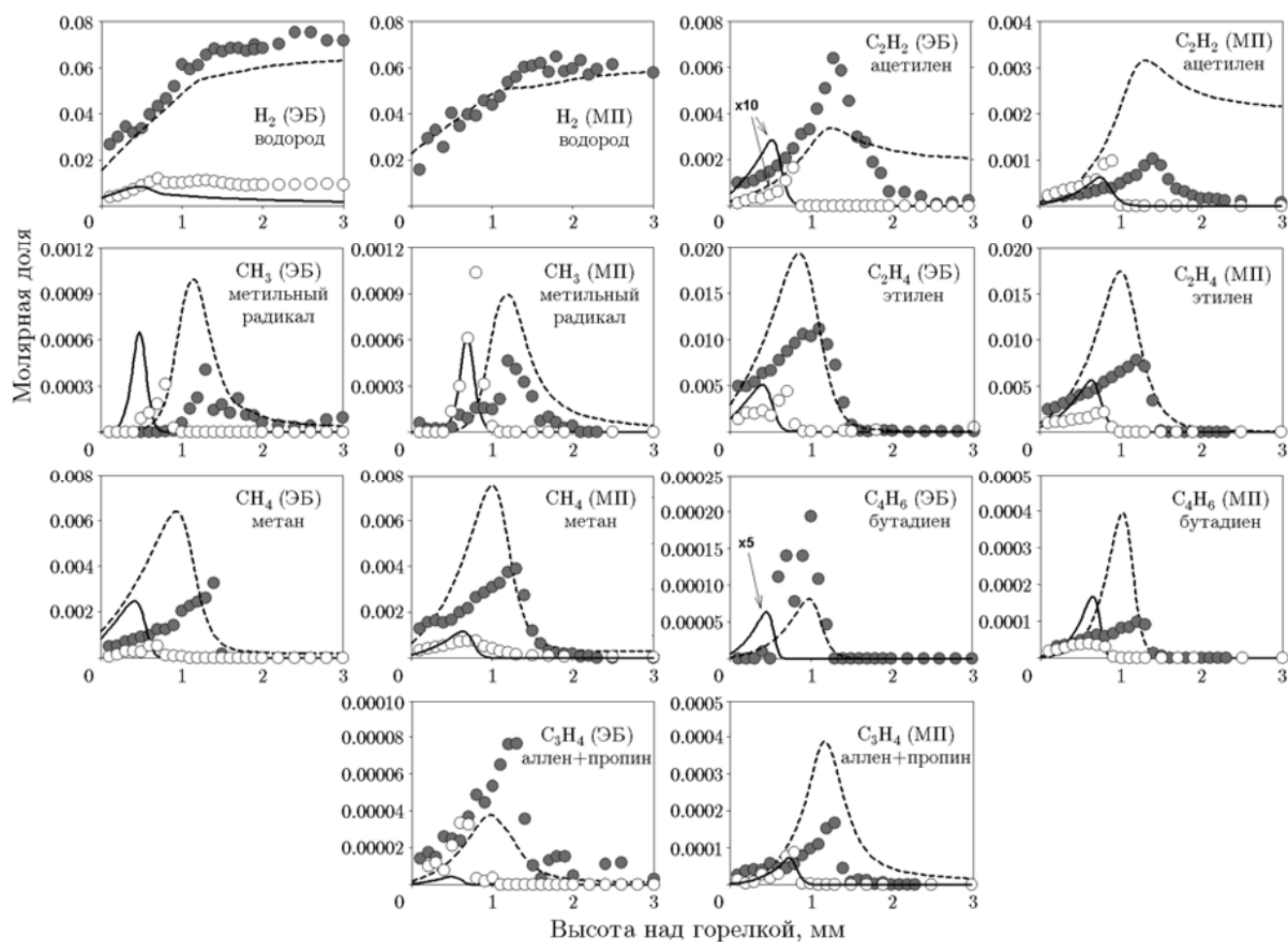


Рисунок 97. Измеренные и рассчитанные профили молярных долей интермедиатов, которые были обнаружены экспериментально в пламенах МП и ЭБ.

На Рисунке 97 показаны распределения молярных долей ряда промежуточных продуктов горения в исследованных пламенах МП и ЭБ, таких как молекулярный водород (H_2), метильный радикал (CH_3), метан (CH_4), ацетилен (C_2H_2), этилен (C_2H_4), аллен и пропин (C_3H_4 , не разделены), а также 1,2- и 1,3-бутадиен (C_4H_6 , также не разделены). В области продуктов сгорания концентрации

водорода в богатых пламенах ЭБ и МП совпадают. Измерения показывают заметный рост концентрации водорода с увеличением коэффициента избытка горючего.

Максимальные мольные доли метана в также возрастают при переходе к богатым смесям, что отражают как экспериментальные данные, так и расчеты. При этом в сравнении с экспериментом модель дает заниженное значение максимальной мольной доли CH_4 в стехиометрическом пламени ЭБ примерно в четыре раза. Обе модели предсказывают слабое увеличение максимальной концентрации метильного радикала в пламенах с ростом ϕ , тогда как экспериментальные данные показывают, что для ЭБ наблюдается рост, а для МП — снижение максимальной мольной доли CH_3 . Расхождения эксперимента и модели, тем не менее, находятся в пределах ошибки измерения CH_3 .

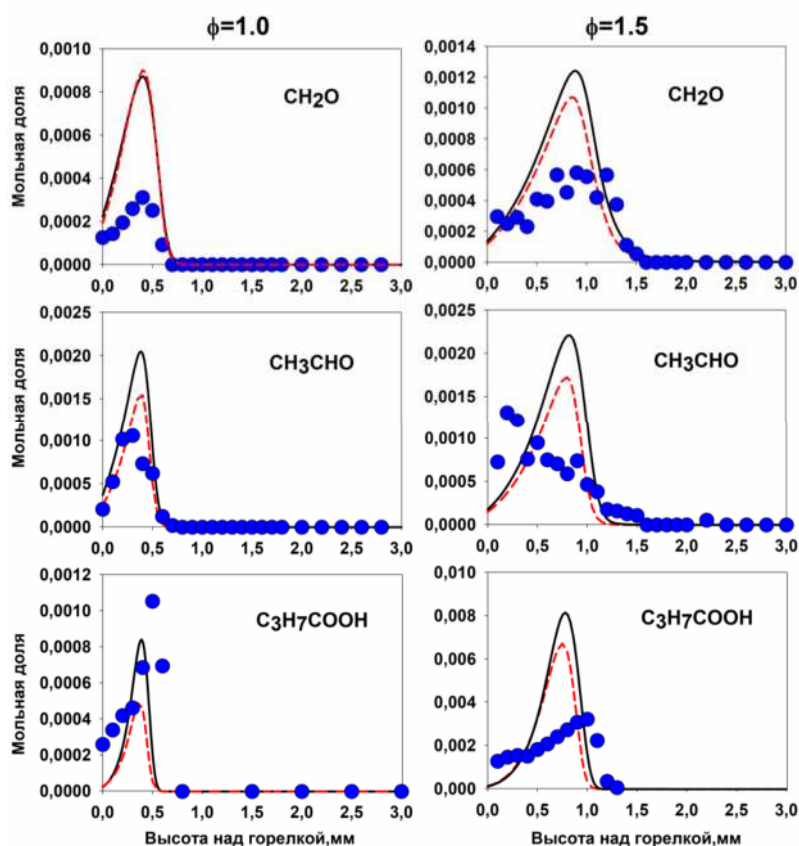


Рисунок 98. Профили мольной доли кислородсодержащих интермедиатов в пламенах этилбутаноата: формальдегида, ацетальдегида и бутановой кислоты.

В целом для большинства соединений наблюдается увеличение мольных долей примерно в 2–3 раза в богатых смесях, за исключением C_4H_6 . Увеличение концентраций частично обусловлено меньшей степенью разбавления аргоном при повышении ϕ (см. Таблицу 14.), но этот эффект сравнительно невелик. В стехиометрическом пламени ЭБ содержание бутадиенов было ниже предела детектирования, а в богатом мольная доля C_4H_6 достигает $\sim 2 \times 10^{-4}$, что вдвое выше, чем в пламени МП. Модель, напротив, показывает лишь незначительные изменения C_4H_6 с увеличением ϕ . Также

наблюдается «традиционное» расхождение между предсказаниями мольной доли ацетилена в богатых пламенах

Максимальные концентрации лёгких углеводородов (C_1 – C_2 , кроме ацетилена) в пламенах этих топлив имеют близкие концентрации, однако содержание более тяжёлых интермедиатов (C_3 – C_4) существенно различается. В частности, в пламени этилбутаноата максимальное значение мольной доли C_3H_4 в 2,5 раза ниже, чем в пламени метилпентаноата. Эти различия в распределении тяжёлых промежуточных продуктов указывают на различия в начальных стадиях распада молекул топлива.

На Рисунке 98 приведены экспериментальные и рассчитанные профили мольной доли кислородсодержащих интермедиатов в пламенах ЭБ. Как видно, с увеличением коэффициента избытка горючего существенно увеличивается концентрация бутановой кислоты, тогда как мольная доля альдегидов меняется слабо. Модель, кстати говоря, вполне удовлетворительно описывает наблюдаемые тенденции.

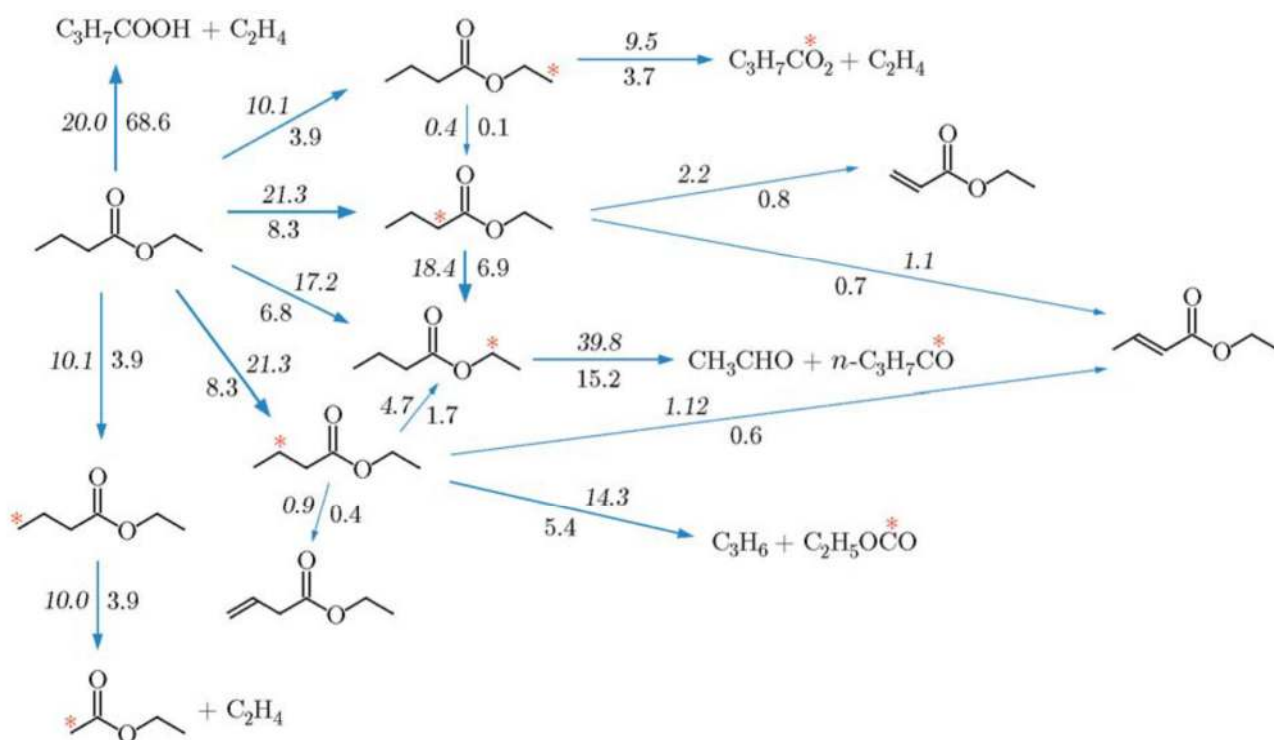


Рисунок 99. Схема первичных путей превращения этилбутаноата. Цифры у стрелок обозначают интегральный вклад (%) соответствующей реакции в полное расходование топлива. Стехиометрическое пламя ($\phi = 1.0$) - курсив, богатое ($\phi = 1.5$) - прямой шрифт.

Чтобы выявить различия между процессами окисления ЭБ и МП был проведён интегральный ROP-анализ первичных реакционных путей распада этих топлив. На Рисунке 99 показаны основные каналы расходования ЭБ при $\phi = 1,0$ и $1,5$, согласно механизму [401], а на Рисунке 100 приведена

аналогичная диаграмма для МП, полученная на основе механизма [354]. Как можно видеть, оба эфира окисляются преимущественно по радикальному механизму (образование «топливных радикалов» при атаке радикалами R: H, O, OH, CH₃), однако для этилбутаноата важную роль играет мономолекулярный распад с образованием этилена и бутановой (масляной) кислоты. В стехиометрическом пламени только около 20 % ЭБ расходуется по этому каналу, тогда как в богатом пламени его вклад возрастает до ~69 %, после чего дальнейшее окисление кислоты становится определяющим. Для метилпентаноата путь мономолекулярного распада с образованием двух радикалов оказывает очень слабое влияние на его расходование в стехиометрическом пламени (~1 %), хотя в богатом оно более существенно (~10 %).

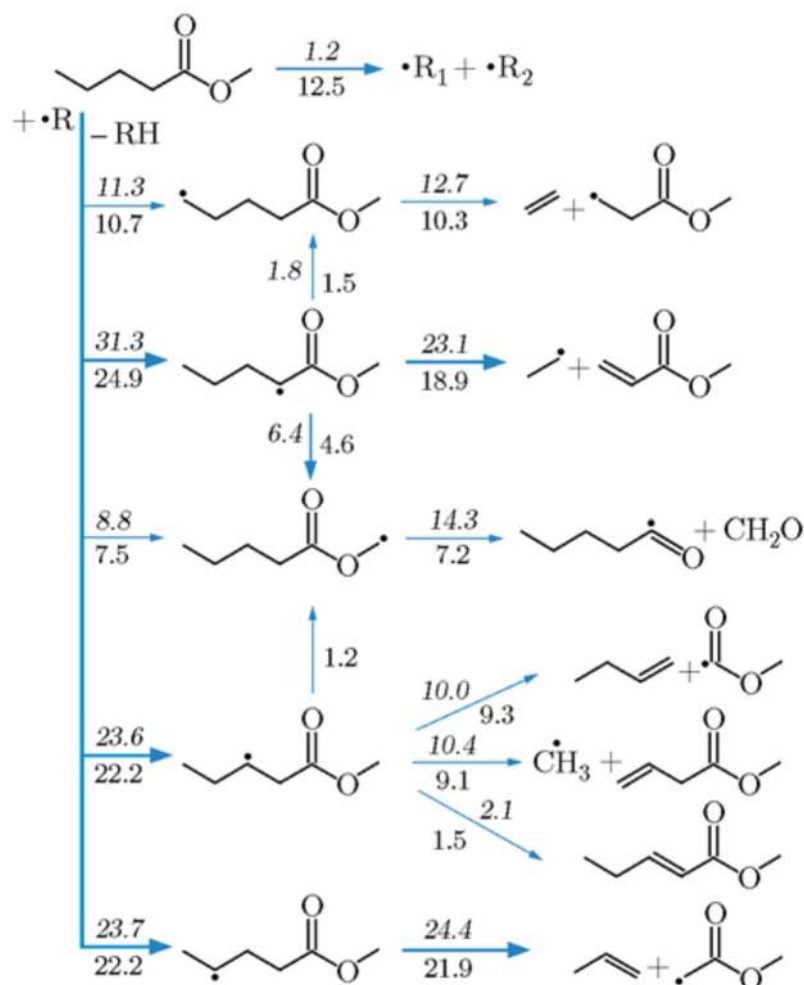


Рисунок 100. Схема первичных путей превращения метилпентаноата. Цифры у стрелок обозначают интегральный вклад (%) соответствующей реакции в полное расходование топлива. Стехиометрическое пламя ($\phi = 1.0$) - курсив, богатое ($\phi = 1.5$) - прямой шрифт.

Для выявления основных путей окисления масляной кислоты был проведен ROP-анализ, результаты которого показаны на Рисунке 101. При переходе от стехиометрического к богатому пламени диаграмма путей реакций принципиально не меняется; однако возрастает вклад пути, по которому она расщепляется с образованием этильного радикала:



В богатом пламени он составляет ~13,5 %, тогда как при $\phi = 1,0$ этот путь совсем незначителен. Основной вклад в деструкцию кислоты дают реакции с Н-радикалами, приводящие к образованию радикалов, впоследствии распадающихся по С-С связи в β -положении. Это приводит в основном либо к образованию акриловой кислоты ($\text{C}_2\text{H}_3\text{COOH}$) и CH_3 , либо к образованию пропена и НОСО-радикала:



Совокупно эти два пути обеспечивают около 75 % деструкции масляной кислоты в стехиометрическом пламени и порядка 60 % — в богатом. С увеличением длины углеводородной цепи в молекулах этиловых эфиров доля мономолекулярного распада с образованием кислот и последующих реакций их деструкции должна уменьшаться, тогда как для эфиров с более короткими цепями — возрастать. Для изучения влияния этого фактора, а также зависимости от давления мы провели исследования структуры пламен этилацетата и этилпентаноата, что описано в двух следующих разделах.

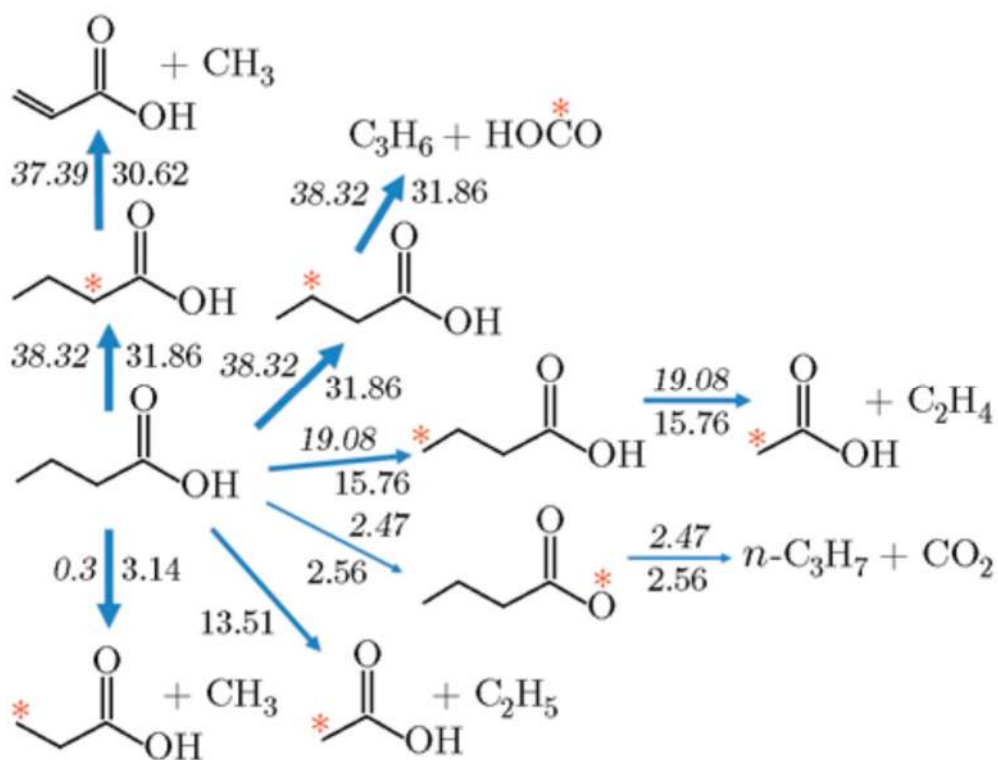


Рисунок 101. Основные пути превращения бутановой (масляной) кислоты в пламенах ЭБ.

6.2. Этилацетат: структура пламени и анализ химико-кинетических моделей горения

Методом ЭИ-МПМС исследована структура ламинарных пламен предварительно перемешанных смесей ЭА/O₂/Ar – околостехиометрической с коэффициентом избытка горючего $\phi=1.13$ (молярный состав: ЭА/O₂/Ar=0.037/0.163/0.8), и богатой с $\phi=1.73$ (молярный состав: ЭА/O₂/Ar=0.077/0.223/0.7). Пламена стабилизировались на плоскопламенной горелке с 16-мм матрицей при 1 атм. Температура горелки поддерживалась равной 368 К.

Моделирование пламен проводилось с использованием трех детальных механизмов, предложенных в литературе для окисления и горения низших этиловых эфиров. Один из них был предложен Деймой и соавторами [401] для описания скорости распространения пламени и процессов окисления этилвалерата и более низших эфиров в реакторе со струйным перемешиванием. Другой механизм был разработан большой группой авторов (Ахмед и др. [399]) для описания многочисленных экспериментальных данных по окислению и горению метилацетата и этилацетата, а именно, по задержкам воспламенения в ударных трубах, по скорости ламинарного горения при атмосферном давлении, по составу продуктов окисления в реакторе со струйным перемешиванием (650-1100 К). Еще один механизм был предложен Сун и соавторами [322] на основе их экспериментальных данных, полученных методом ФИ-МПМС, по структуре пламен этилформиата, этилацетата и этилпропионата при пониженном давлении.

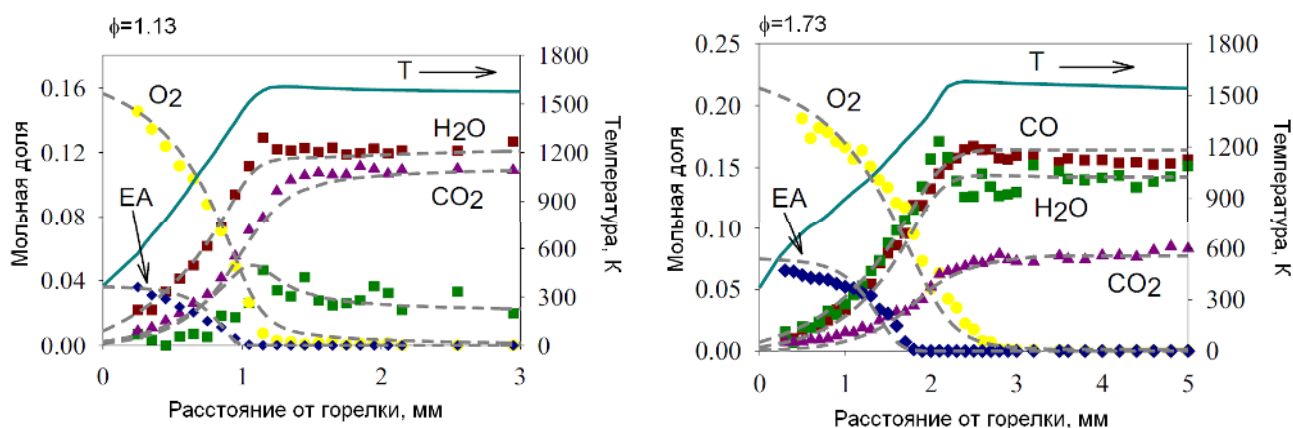


Рисунок 102. Температурные профили и профили мольных долей реагентов и основных продуктов горения в околостехиометрическом и богатом пламени ЭА/O₂/Ar. Точки - эксперимент, пунктир – моделирование, сплошная линия - температурный профиль.

Сразу следует отметить, что все три модели дают одинаковые предсказания для пространственных профилей мольной доли реагентов и основных продуктов горения ЭА в пламенах, исследованных в настоящей работе, и причем эти предсказания хорошо согласуются с экспериментом. Это продемонстрировано на Рисунке 102, где расчет по модели Сун и соавторов сопоставлен с

экспериментальными данными. На этом же рисунке показаны измеренные вблизи пробоотборника профили температуры, которые использовались для моделирования.

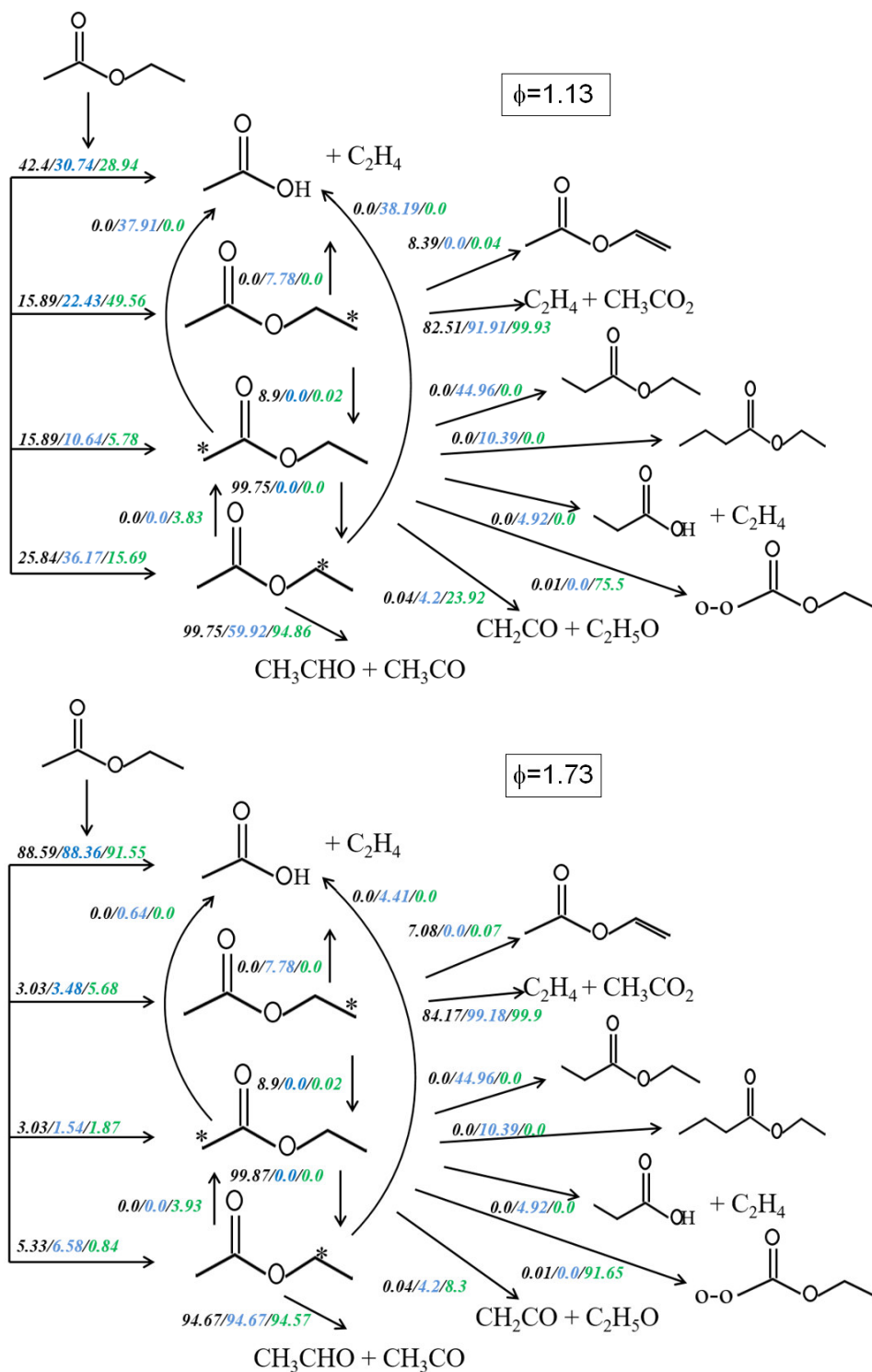


Рисунок 103. Схемы первичных стадий деструкции этилацетата в околостехиометрическом (вверху) и богатом (внизу) пламени. Численные значения отражают вклады интегральной скорости каждой реакции в общую интегральную скорость расходования компонентов на основе анализа механизма Дейма и др.(слева), механизма Сун и др. (в центре) и механизма Ахмеда и др. (справа).

Прежде чем обсуждать достоинства и недостатки механизмов с точки зрения описания наших экспериментальных данных для промежуточных продуктов горения, были проанализированы основные реакционные пути деструкции этилацетата в пламени. Полученные на основе интегрального ROP-анализа схемы путей для околостехиометрического и богатого пламени представлены на Рисунке 103. Каждая стрелка на схемах сопровождается тремя значениями, представляющими собой вклады (согласно трем различным механизмам) интегральной скорости каждого пути в общую интегральную скорость расходования соответствующего компонента.

Как видно из Рисунка 103, имеет место два основных канала разложения этилацетата: (1) через реакции отщепления Н при атаке радикалами пламени (Н, О, ОН и т.д.) с образованием радикалов ЭА с неспаренным электроном у разных атомов углерода, и (2) через мономолекулярное разложение с образованием шестицентрового переходного состояния (на схемах не показано) и его дальнейшей фрагментацией на уксусную кислоту и этилен. Соотношение между скоростями всех этих первичных стадий определяет химический состав пламенных газов в реакционной зоне (промежуточных продуктов). Следует отметить, что как для околостехиометрической, так и для богатой смеси продукты распада ЭА-радикалов одинаковы.

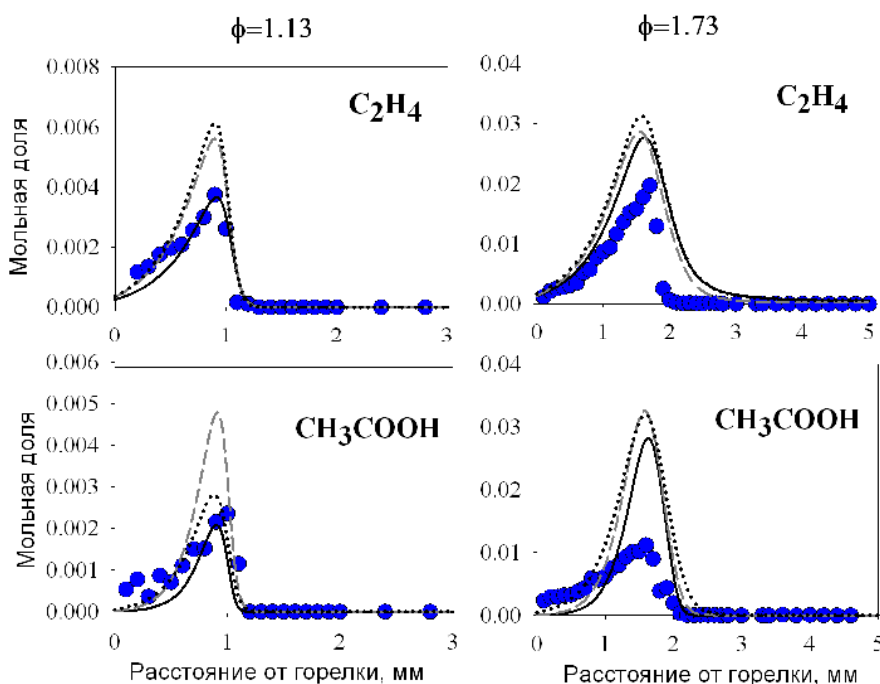


Рисунок 104. Профили мольных долей этилена и уксусной кислоты в околостехиометрическом (слева) и богатом (справа) пламени этилацетата. Точки - эксперимент, линии: моделирование. Сплошные линии - механизм Дейма и др., длинный пунктир - механизм Сун и др., короткий пунктир - механизм Ахмеда и др.

Как видно из Рисунка 103, вклад мономолекулярного разложения этилацетата в его расходование в околостехиометрическом пламени достаточно высок и, согласно разным моделям,

составляет 30-40 %. Однако в богатом пламени это основной путь деструкции этилацетата: его вклад достигает почти 90 %. Измерения качественно подтверждают эту тенденцию. На Рисунке 104 показаны измеренные и рассчитанные профили мольных долей этилена и уксусной кислоты в обоих пламенах. Как видно, максимальная мольная доля уксусной кислоты увеличивается с ростом коэффициента избытка горючего. В богатом пламени все модели значительно завышают ее максимальную мольную долю, хотя профиль мольной доли этилена при этом описывается ими в обоих пламенах вполне удовлетворительно. Поскольку в околостехиометрических условиях согласие между моделированием и экспериментом для уксусной кислоты и этилена приемлемое, причина наблюдаемого расхождения в богатом пламени, вероятно, связана с неточностью в скоростях процессов отщепления Н от молекулы ЭА.

Действительно, как можно видеть из Рисунка 103, разные механизмы демонстрируют существенно различающиеся вклады реакций Н-отрыва в образование тех или иных ЭА-радикалов, что свидетельствует о недостаточном понимании этих процессов. Кроме того, возможные реакции изомеризации между топливными радикалами представлены в механизмах по-разному. В частности, в механизме Деймы и др. радикал $\text{CH}_2^*-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ почти полностью изомеризуется в $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{CH}^*-\text{CH}_3$ за счет внутримолекулярной миграции Н, тогда как в двух других моделях такой путь отсутствует. Странно, что их авторами не учтен указанный процесс, ведь переходное состояние образует шестицентровой цикл, и потому реакция весьма вероятна. Радикал $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{CH}^*-\text{CH}_3$, как видно из схем, согласно всем трем моделям, подвергается фрагментации по β -положению с образованием ацетальдегида и CH_3CO . Анализ также показывает, что эта реакция представляет собой основной путь образования ацетальдегида. Наши экспериментальные данные для ацетальдегида лучше всего предсказываются механизмом Деймы и др., в то время как два других механизма недооценивают его максимальную мольную долю, что косвенно указывает на то, что упомянутая выше реакция изомеризации играет важную роль при деструкции ЭА (Рисунок 105).

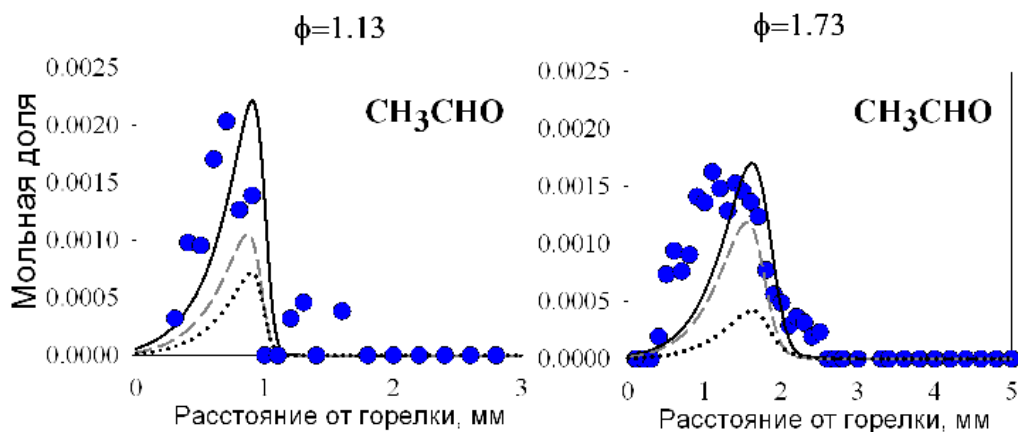


Рисунок 105. Профили мольной доли ацетальдегида в околостехиометрическом и богатом пламени ЭА. Точки – эксперимент, линии – моделирование. Сплошные линии - механизм Деймы и др., длинный пунктир - механизм Сун и др., короткий пунктир - механизм Ахмеда и др.

Не удалось, к сожалению, обнаружить в пламени соединения, которые должны быть первичными продуктами разложения радикала $\text{CH}_2^*\text{-C(=O)-O-C}_2\text{H}_5$. В частности, по механизму Сун и др. такими продуктами являются пропилацетат, бутилацетат и пропионовая кислота, а по механизму Ахмеда радикал $\text{CH}_2^*\text{-C(=O)-O-C}_2\text{H}_5$ расходуется в основном в реакции с молекулярным кислородом с образованием $^*\text{O-O-CH}_2\text{-C(=O)O-C}_2\text{H}_5$. Последний факт выглядит неубедительно, поскольку реакция присоединения O_2 может давать значительный вклад только в условиях низких температур (до 1100 К), поэтому модель Сун и др. в этом смысле более адекватна. В то же время, Сун и соавторы в своей работе тоже не обнаружили ни пропилацетата, ни бутилацетата, ни пропионовой кислоты, что опять же свидетельствует в пользу модели Даймы и др., в которой этот радикал расходуется лишь в результате изомеризации.

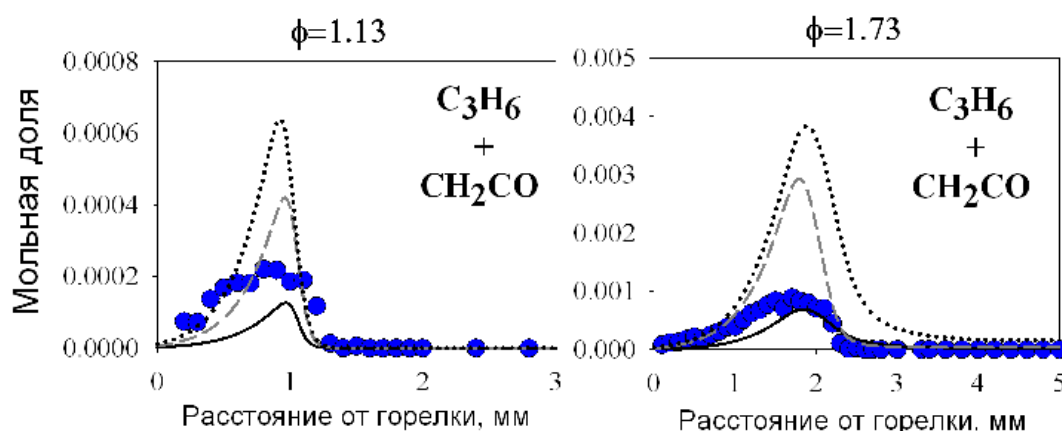


Рисунок 106. Профили суммы мольных долей пропена и кетена в пламенах этилацетата. Точки – эксперимент, линии – моделирование. Сплошные линии - механизм Деймы и др., длинный пунктир - механизм Сун и др., короткий пунктир - механизм Ахмеда и др.

Экспериментально удалось обнаружить пик с $m/z=42$, соответствующий пропену и кетену. На Рисунке 106 представлены измеренные и рассчитанные профили суммы мольных долей этих соединений. Все три модели дают близкие предсказания для пропена в пламени, но по-разному предсказывают образование кетена. Согласно механизмам Сун и др. и Ахмеда и др., кетен образуется в пламени в основном по реакции $\text{CH}_2^*\text{-C(=O)OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{CO} + \text{OH}$. Радикал - предшественник кетена - образуется в основном в результате реакции отщепления Н от уксусной кислоты при атаке радикалами Н, О, ОН, то есть в этих моделях производство кетена в пламени тесно связано с производством уксусной кислоты, и обе они завышают пиковую мольную долю кетена (как и самой уксусной кислоты), особенно в богатом пламени (см. Рисунки 104 и 106).

Как видно из Рисунка 105, механизм Деймы и др. предсказывает максимальную мольную долю ацетальдегида точнее, чем другие механизмы. Согласно этому механизму, кетен образуется в основном в реакции мономолекулярного распада радикала $\text{CH}_2\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_2\text{CO} + \text{H}$. Радикал CH_2CHO является первичным продуктом отщепления Н от ацетальдегида, который, по сути, является

первичным предшественником кетена. Поэтому пути образования кетена (и соответствующие константы скорости реакций), предложенные Деймой и соавторами, кажутся более правдоподобными, чем те, что используются в механизмах Сун и др. и Ахмеда и др.

В околостехиометрическом пламени также были измерены профили мольных долей радикалов Н и ОН, которые хорошо предсказываются всеми тремя механизмами (Рисунок 107). Метильный радикал был обнаружен в обоих пламенах, и профили его мольных долей также достаточно хорошо описываются всеми механизмами (Рисунок 107), хотя модель Сун и др. немного лучше предсказывает его максимальную мольную долю, особенно в богатом пламени. ROP-анализ CH_3 показал, что константа скорости основной реакции его расходования $\text{CH}_3 + \text{O} \leftrightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$ при температуре ~ 1400 К (где достигается максимум мольной доли) в 5 раз выше в механизме Сун и др., чем в двух других механизмах. Возможно, это объясняет факт, что механизм Сун лучше всего воспроизводит мольную долю этана (Рисунок 108), поскольку последний образуется в основном в реакции рекомбинации метильных радикалов.

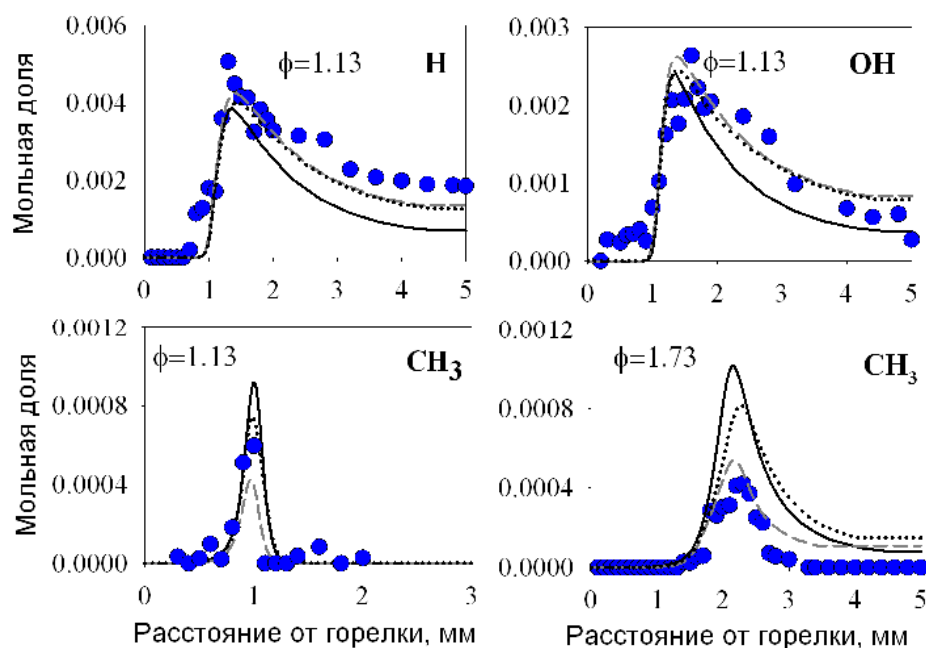


Рисунок 107. Профили мольных долей радикалов Н, ОН, CH_3 в пламенах этилацетата. Точки – эксперимент, линии – моделирование. Сплошные линии - механизм Деймы и др., длинный пунктир - механизм Сун и др., короткий пунктир - механизм Ахмеда и др.

Максимальная мольная доля формальдегида остается практически неизменной при увеличении коэффициента избытка горючего (измеренные и рассчитанные профили его мольной доли приведены на Рисунке 108). Реакция между метильным радикалом и атомом кислорода $\text{CH}_3 + \text{O} \leftrightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$ является основным путем образования формальдегида, в то время как реакция отщепления Н от формальдегида $\text{CH}_2\text{O} + \text{H} \leftrightarrow \text{HCO} + \text{OH}$ является основным путем его расходования. Все механизмы

дают очень схожие предсказания для профилей мольной доли CH_2O в обоих пламенах, хотя при этом экспериментальные данные демонстрируют слегка более низкую максимальную мольную долю. Профили мольной доли метана (Рисунок 108) предсказываются достаточно хорошо всеми механизмами, однако в богатом пламени механизм Ахмеда и др. дает завышенную мольную долю CH_4 в зоне продуктов горения.

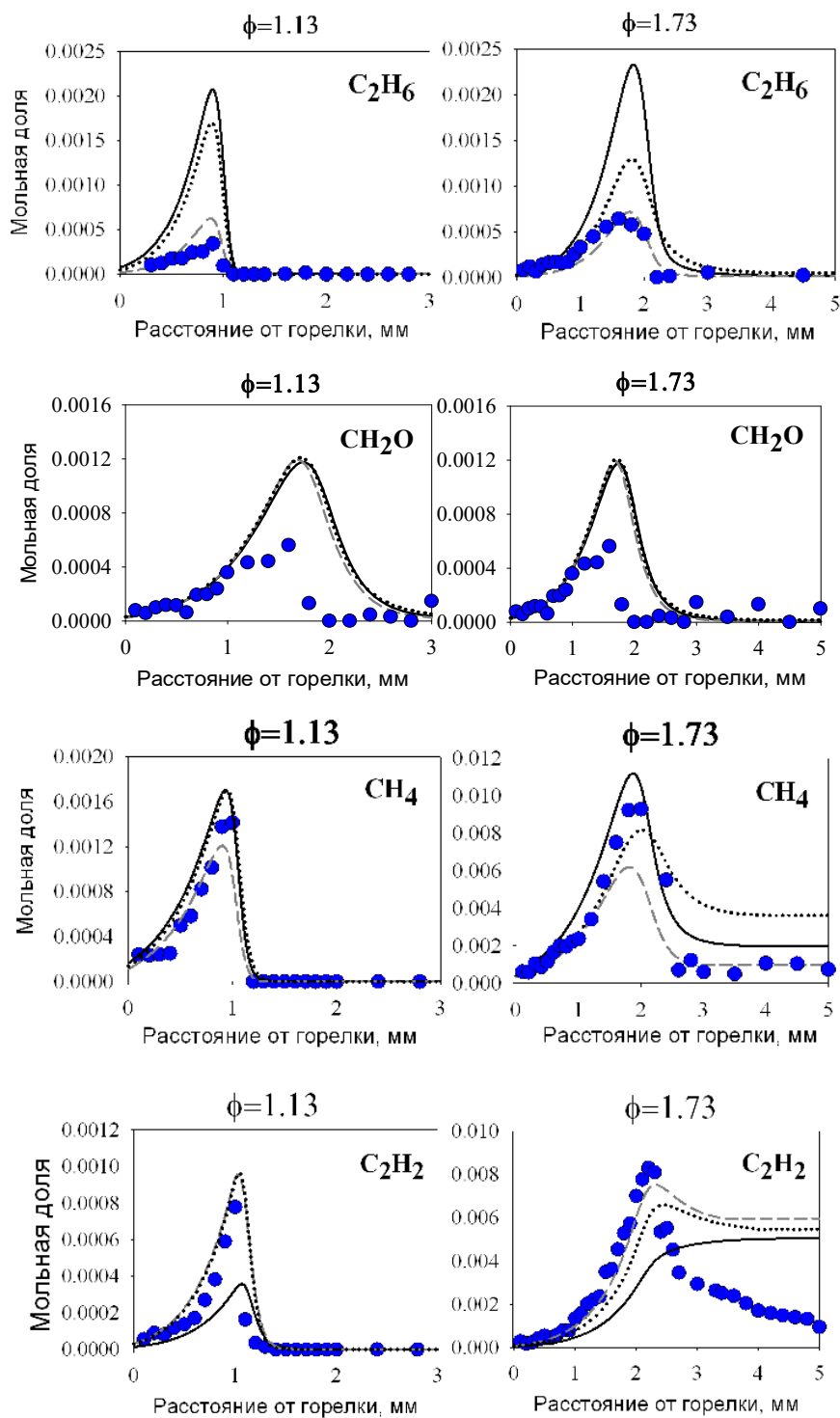


Рисунок 108. Профили мольной доли этана и формальдегида и ацетилена в пламенах этилацетата. Точки – эксперимент, линии – моделирование. Сплошные линии - механизм Деймы и др., длинный пунктир - механизм Сун и др., короткий пунктир - механизм Ахмеда и др.

В околостехиометрическом пламени механизм Деймы и др., как видно из Рисунка 108, недооценивает максимальную мольную долю ацетилена, в то время как другие модели дают весьма точные предсказания профиля C_2H_2 . Сравнивая основные пути его образования и расходования в механизмах, мы обнаружили, что константа скорости основной реакции образования ацетилена $C_2H_3 + H \leftrightarrow C_2H_2 + H_2$ в механизме Деймы и др. ~ 3 раза ниже, чем в других механизмах, в то время как константы скоростей других реакций с участием C_2H_2 очень близки во всех трех механизмах. Это, собственно, и объясняет наблюдаемое различие в предсказаниях. Однако в богатом пламени все механизмы не описывают измеренный профиль C_2H_2 даже качественно: модели не предсказывают падения мольной доли ацетилена в зоне продуктов горения. Подобная трудность уже не раз возникала при исследовании структуры богатых пламен углеводородов, и пламя этилацетата, оказалось, не является исключением, то есть механизм окисления ацетилена в богатых пламенах заслуживает дальнейшего более детального анализа.

Таким образом, экспериментальные данные о структуре околостехиометрических и богатых пламен этилацетата, представленные в данной работе, позволили выявить преимущества и недостатки доступных в литературе химико-кинетических механизмов горения ЭА. Механизм Деймы и др. продемонстрировал хорошую предсказательную способность для низших промежуточных оксигенатов, а механизмы Сун и др. и Ахмеда и др. лучше описали профили мольных долей низших C_xH_y углеводородов. Приведенные в настоящей работе данные могут быть использованы для дальнейшего совершенствования детальных химико-кинетических моделей высокотемпературного окисления этиловых эфиров.

6.3. Этилпентаноат: структура пламени и обновленная химико-кинетическая модель горения

В этом разделе представлена обновленная детальная химико-кинетическая модель горения этилпентаноата. Ее разработка проводилась совместно с Дмитриевым А.М. [73] и П.-А. Глодом (Université de Lorraine, École Nationale Supérieure des Industries Chimiques de Nancy, Laboratoire Réactions et Génie des Procédés, CNRS, Нанси, Франция) [403]. Экспериментальные данные по структуре пламен предварительно перемешанных стехиометрических смесей ЭП/ O_2 /Ar, стабилизированных при пониженном и атмосферном давлении, а также данные по скорости свободного распространения ламинарных пламен ЭП/воздух, полученные другими авторами, использованы для проверки предсказательной способности модели. Численное моделирование структуры и скорости распространения пламен проводилось с использованием программного пакета CHEMKIN.

В работе получены три набора данных по пространственному распределению реагентов, основных и промежуточных продуктов горения в пламенах ЭП. Один из них был получен совместно Н. Хансеном (Сандийские национальные лаборатории, Ливермор, США) методом ФИ-МПМС на базе источника синхротронного излучения Advanced Light Source (ALS) в Беркли (США) для пламени, стабилизированного на горелке МакКенна при 20 Торр. Другой набор данных был получен Дмитриевым А.М. также для пламени при пониженном давлении (50 Торр) методом газовой хроматографии [403], используя микрозондовый отбор пробы. Наконец, третий комплект профилей мольных доли компонентов пламени ЭП при атмосферном давлении был получен в лаборатории кинетики процессов горения ИХКГ СО РАН методом ЭИ-МПМС. Каждый из полученных наборов данных имел свои преимущества как с точки зрения возможностей каждого из методов, так и с точки зрения условий стабилизации пламени, поэтому их совместное использование позволило максимально всесторонне проверить работоспособность модели.

6.3.1. Химико-кинетическая модель горения этилпентаноата

Предварительные расчеты структуры экспериментально изученных пламен показали, что детальный механизм окисления ЭП, предложенный Деймой и соавторами [401] не вполне удовлетворительно описывает измеренные профили мольной доли промежуточных продуктов C_2 - C_3 (сравнение с экспериментальными данными будет подробно обсуждаться ниже). Это обстоятельство, а также опыт исследования пламен этилацетата, где этот механизм также оказался неточным при описании концентраций интермедиатов C_xH_y , побудили нас разработать обновленную модель горения ЭП. Указанные недостатки механизма Деймы и соавторов, очевидно, обусловлены неточностями в блоке реакций, отвечающих за кинетику превращения низших углеводородов C_1 - C_5 , которая заимствована из предыдущей работы Деймы и др. [62].

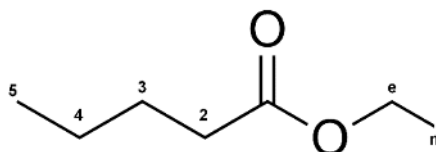


Рисунок 109. Структура молекулы этилпентаноата с обозначениями атомов углерода.

Для построения обновленной модели горения ЭП в качестве исходной платформы был использован уже упоминавшийся механизм Сун и др. [322] для окисления низших сложных этиловых эфиров (до этилпропионата включительно). Этот механизм имеет относительно надежный, т.е. проверенный на многочисленных экспериментальных данных, базовый блок реакций для углеводородов C_0 - C_4 , основанный на механизме AramcoMech 1.3 [358]. Блок

первичных стадий деструкции этилбутаноата и этилпентаноата из механизма Деймы и соавт. [401] был добавлен в модель Сун и др., однако константы скорости этих стадий были модифицированы, как описано ниже. Все они перечислены в Таблице 15. Константы скорости реакций отщепления H от молекул этилбутаноата (ЕВ) и этилпентаноата при атаке радикалами H, O, OH и CH₃ в положениях 'e', 'm' и '2' в ЕВ и ЕРЕ (см. Рисунок 109) были заимствованы из модели Сун и др. Следует отметить, что в механизме Деймы и др. константы скорости реакций отщепления H в положениях '2', '3' и '4' при атаке одним и тем же радикалом одинаковы, то есть влияние сложноэфирной группы на скорость реакции для положения '2' не учитывается. Полученный механизм включает 320 компонентов и 2027 реакций. Файлы механизма в формате CHEMKIN доступны, как дополнительный материал к статье [403]. Термодимические и транспортные свойства компонентов были взяты из механизма Сун и др. и дополнены данными из механизма Деймы и др. для этилбутаноата, этилпентаноата и их первичных продуктов деструкции.

Таблица 15. Реакции и модифицированные аррениусовские параметры констант скорости в обновленном механизме горения этилпентаноата. Обозначения: ЕВ – этилбутаноат, ЕРЕ – этилпентаноат, ЕР – этилпропаноат, МР – метилпропаноат, буквенно-цифровая комбинация ХJ показывает положение радикала в молекуле эфира в соответствии с маркировкой атомов углерода, показанной на Рисунке 109.

Реакция	A (см ³ /моль·с)	n	E (кал/моль)	Прим.
ЕВ+H=ЕВ4J+H ₂	6.07E+10	1.18	8600.00	[43]
ЕВ+H=ЕВ3J+H ₂	1.43E+10	1.2	6050.00	
ЕВ+H=ЕВ2J+H ₂	9.12E+09	1.22	4470.00	
ЕВ+H=ЕВМJ+H ₂	4.83E+10	1.22	9860.00	
ЕВ+H=ЕВЕJ+H ₂	1.44E+10	1.25	5970.00	
ЕВ+OH=ЕВ2J+H ₂ O	4.87E+02	2.94	-2107.00	[524]
ЕВ+OH=ЕВМJ+H ₂ O	4.19E+01	3.72	-19.00	как для ЕР [322]
ЕВ+OH=ЕВЕJ+H ₂ O	4.63E-02	4.32	-1640.00	
ЕВ+O=ЕВ2J+OH	4.77E+04	2.71	2106.00	как для МР [525]
ЕВ+O=ЕВМJ+OH	1.07E+03	3.6	6560.00	

$EB+O=EBEJ+OH$	2.91E+02	3.6	3890.00	как для EP [322]
$EB+CH_3=EB_2J+CH_4$	7.82E-05	4.92	3383.00	как для MP [525]
$EB+CH_3=EBMJ+CH_4$	1.77E-16	8.57	2637.00	как для EP [322]
$EB+CH_3=EBEJ+CH_4$	4.70E-25	11.28	-3624.00	
$EPE+H=EPE_2J+H_2$	1.69E+10	1.21	4870.00	как для EP [43]
$EPE+H=EPEMJ+H_2$	6.07E+11	0.93	10850.00	[43]
$EPE+H=EPEEJ+H_2$	1.18E+10	1.27	5940.00	
$EPE+OH=EPE_2J+H_2O$	9.15E+01	3.23	-1542.00	как для MP [524]
$EPE+OH=EPEMJ+H_2O$	4.19E+01	3.72	-19.00	как для EP [322]
$EPE+OH=EPEEJ+H_2O$	4.63E-02	4.32	-1640.00	
$EPE+O=EPE_2J+OH$	4.77E+04	2.71	2106.00	как для MP [524]
$EPE+O=EPEMJ+OH$	1.07E+03	3.6	6560.00	как для EP [322]
$EPE+O=EPEEJ+OH$	2.91E+02	3.6	3890.00	
$EPE+CH_3=EPE_2J+CH_4$	7.82E-05	4.92	3383.00	как для MP [524]
$EPE+CH_3=EPEMJ+CH_4$	1.77E-16	8.57	2637.00	как для EP [322]
$EPE+CH_3=EPEEJ+CH_4$	4.70E-25	11.28	-3624.00	

6.3.2. Проверка обновленной модели горения ЭП на данных по структуре пламени

Экспериментально исследованы ламинарные пламена трех предварительно перемешанных стехиометрических смесей ЭП/O₂/Ar, стабилизированных при пониженном и атмосферном давлениях. Краткая информация о каждом из пламен представлена в Таблице 16. Возможности используемых МПМС-методик исследования компонентного состава газов, отбираемых из пламени, описаны в Главе 3. Эксперименты по отбору и

газохроматографическому анализу пробы газов из пламени этилпентаноата при 50 Торр проводились Дмитриевым А.М. в г. Нанси (Франция) и подробно описаны в его кандидатской диссертации [73], выполненной под совместным руководством автора и П.А. Глода, поэтому ниже приведены лишь некоторые ключевые детали.

Таблица 16. Состав и условия стабилизации пламен стехиометрических ($\phi=1$) смесей этилпентаноат/кислород/аргон и методы их исследования.

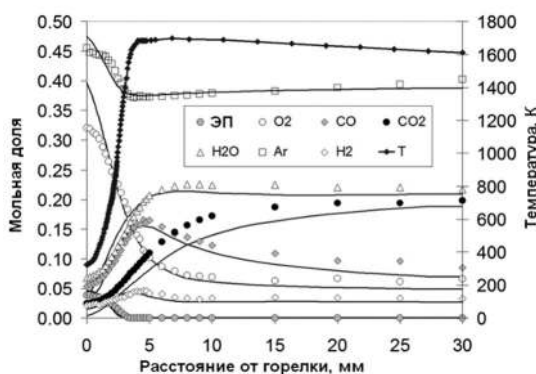
Р, Торр	Горелка	Мольная доля Ar	Метод измерения температуры	Общий расход смеси, л/мин (при 1 атм и 273 К)	Метод исследования компонентного состава
20	МакКенна (60 мм)	0,5	Метод пневматическо го зонда	3,0	ФИ-МПМС (Беркли, США)
50	МакКенна (60 мм)	0,75	Термопара PtRh (6%)–PtRh (30%) с покрытием BeO–Y ₂ O ₃	5,50	ГХ (Нанси, Франция)
760	Лаб. КПП (16 мм)	0,8	Термопара Pt– PtRh (10%) с покрытием SiO ₂	1,373	ЭИ-МПМС (Новосибирск)

Отбор проб из пламени при 50 Торр осуществлялся с помощью тонкого кварцевого зонда с отверстием диаметром 100 мкм и внутренним углом раствора около 10°. Отбираемый зондом газ через откачиваемую прогреваемую линию направлялся в хроматограф. Использовались два газовых хроматографа. Agilent 7890 A был оснащен колонками HP-Plot Q и HP-Molesieve для разделения углеводородов, оксигенатов и аргона. Газом-носителем служил гелий. Использовались пламенно-ионизационный детектор с метанатором и детектор по теплопроводности. Для количественного определения H₂ и O₂ использовался хроматограф HP 5890 Series II с колонкой Carbosphere и детектором по теплопроводности. В качестве газа-носителя использовался аргон.

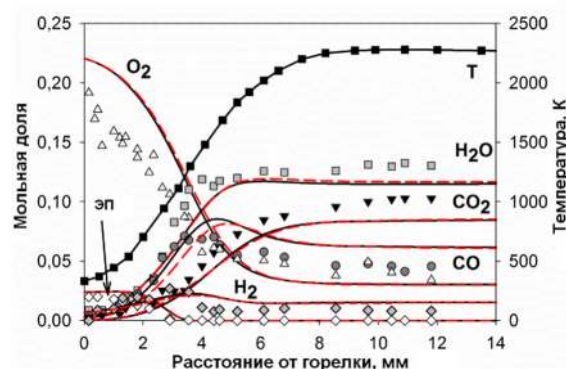
6.3.2.1. Пламена при пониженном давлении

Экспериментальные профили мольных долей реагентов (ЭП, O₂) и основных продуктов (H₂, H₂O, CO, CO₂) в пламенах сопоставлены на Рисунке 110 с рассчитанными с помощью двух

моделей – Деймы и соавторов и нашей. Профили температуры также показаны на представленных графиках. Видно, что обе модели дают практически не отличающиеся предсказания для каждого из указанных компонентов, которые хорошо согласуются с результатами измерений. Ширина зоны пламени при этих давлениях в условиях, описанных в Таблице 16, примерно одинакова и составляет около 4 мм. Как видно, в исследованных стехиометрических пламенах в зоне продуктов горения присутствует некоторое количество кислорода.



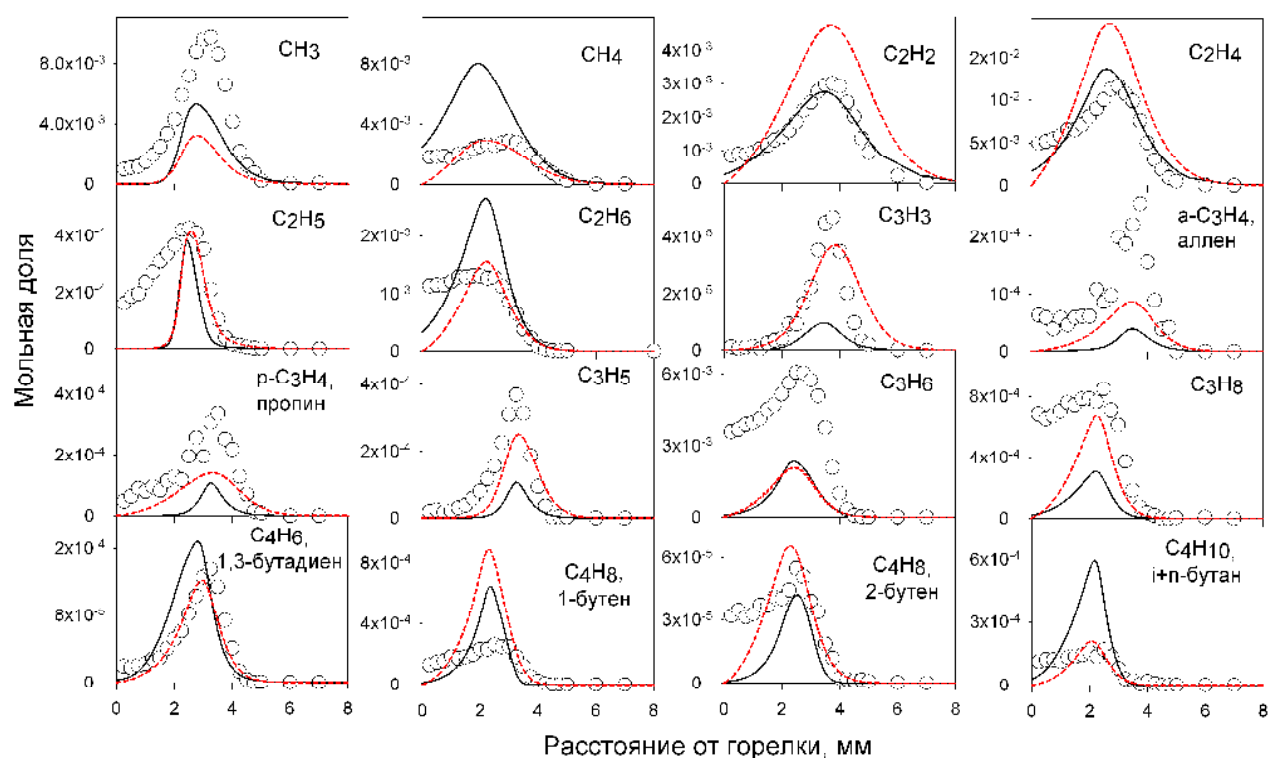
(а)



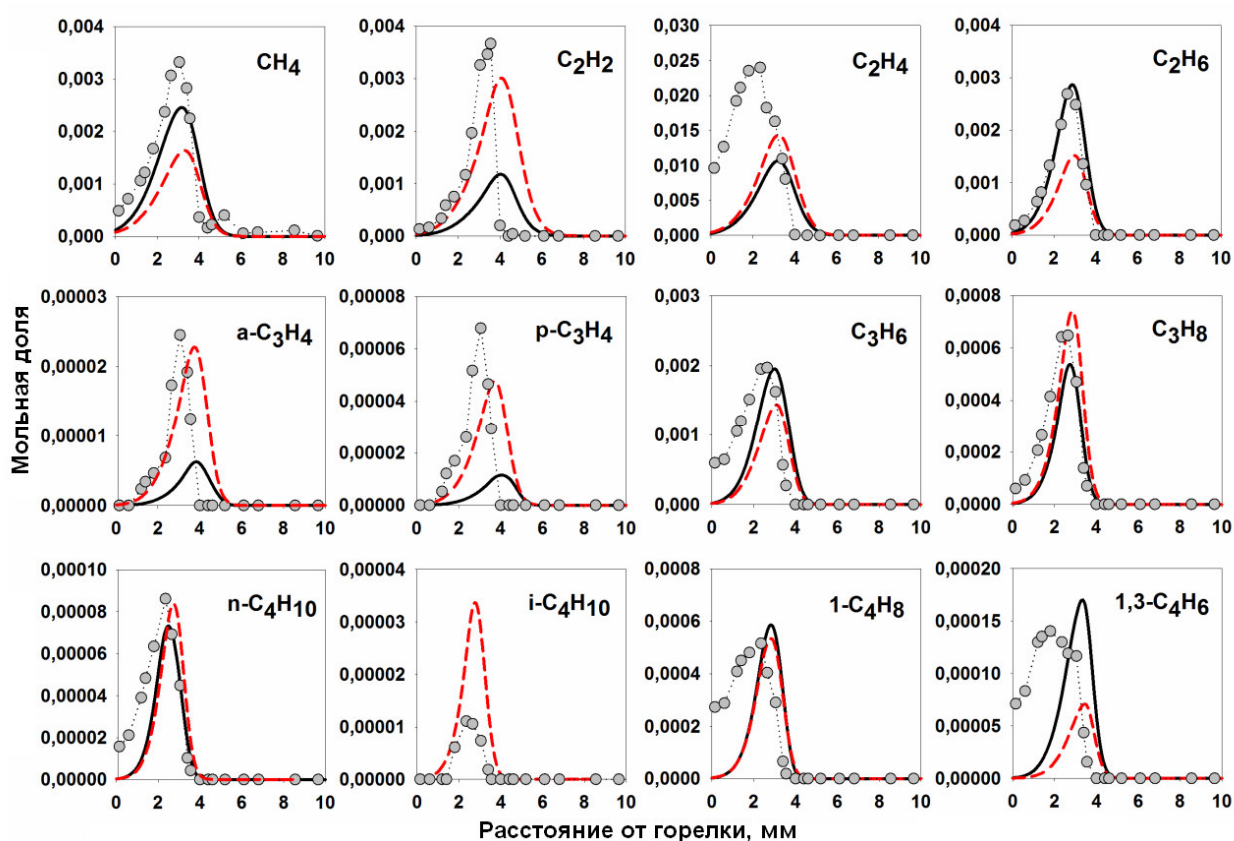
(б)

Рисунок 110. Профили температуры и мольных долей реагентов и основных стабильных продуктов в пламени при 20 Торр (а) и 50 Торр (б). Символы – эксперимент, линии – моделирование с обновленным механизмом.

На Рисунке 111 показаны профили мольных долей промежуточных углеводородов C_1 - C_4 , обнаруженных в пламенах методом ФИ-МПМС (а) и ГХ (б). Сразу следует отметить, что с помощью ФИ-МПМС кроме стабильных соединений удалось обнаружить радикалы CH_3 , C_2H_5 , C_3H_3 , C_3H_5 (отдельные изомеры не разделены), удалось разделить 1-бутен и 2-бутен, а методом ГХ удалось разделить изобутан и н-бутан. Обращает на себя внимание то обстоятельство, что положения пиков мольных долей более точно описываются моделями в случае, когда эксперимент проводился с применением МПМС, а экспериментальные профили некоторых соединений, полученные отбором пробы микрозондом и последующим ГХ-анализом, имеют максимумы, смещенные к горелке (например, для этилена, ацетилена, аллена, пропина, 1,3-бутадиена). Это, очевидно, говорит о недостатке методики микрозондового отбора: внутри горячего зонда в течение некоторого довольно длительного времени еще продолжают идти реакции, приводящие к взаимной конверсии компонентов газовой пробы. Формирование молекулярного пучка при применении «звукового» зонда в случае МПМС позволяет избежать этой проблемы.



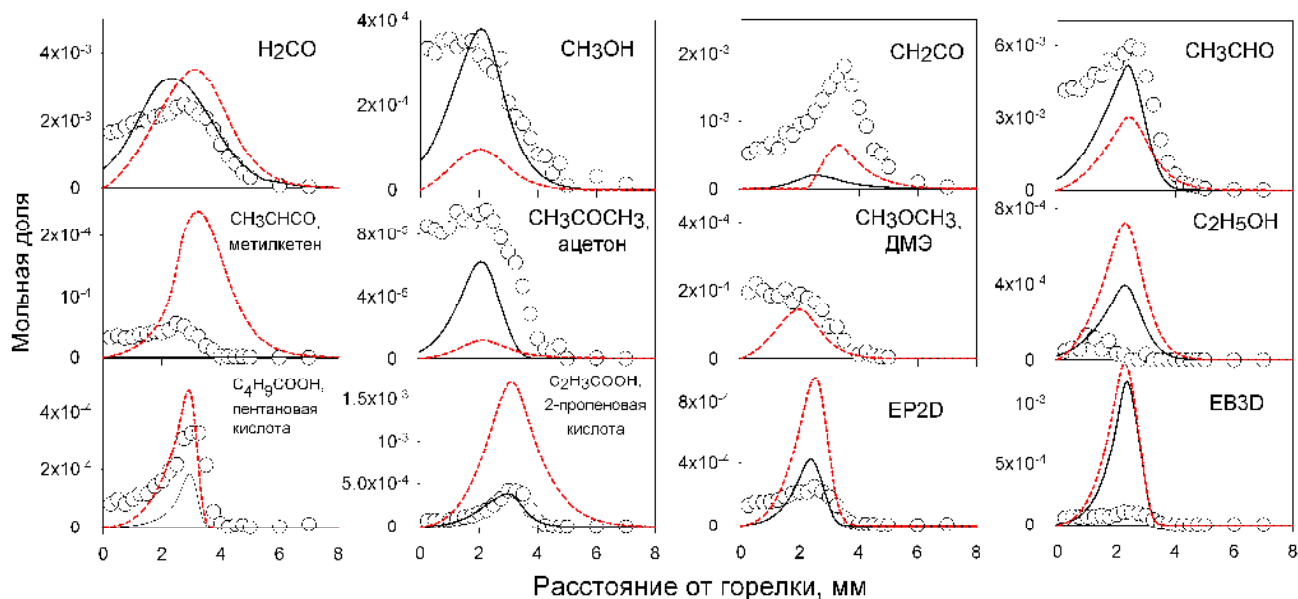
(а) Пламя при 20 Торр, метод измерения – ФИ-МПМС



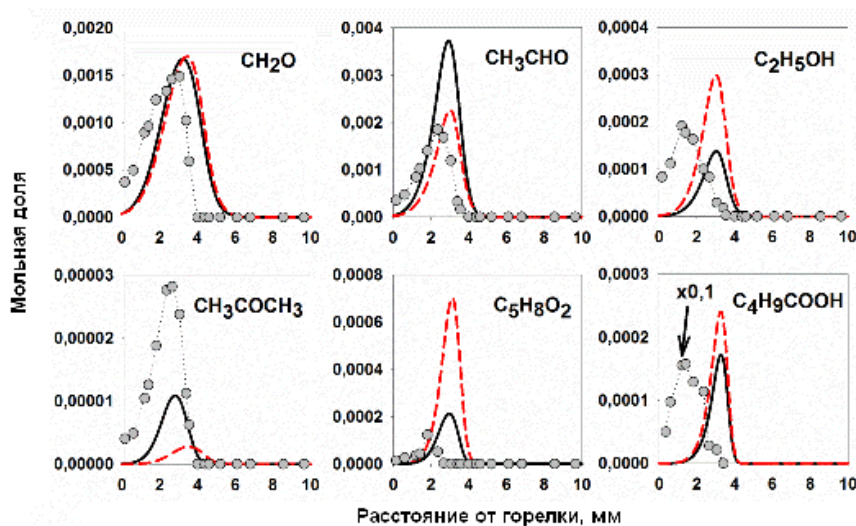
(б) Пламя при 50 Торр, метод измерения - ГХ.

Рисунок 111. Профили мольных долей промежуточных углеводородов в пламени ЭП/О₂/Аг при пониженном давлении. Точки - эксперимент; линии – моделирование (сплошные линии – механизм Деймы и др.; пунктир – обновленный механизм).

Учитывая вышесказанное, можно сказать, что обе модели хорошо описывают эти данные, однако при этом можно отметить и некоторые заметные различия между предсказаниями и наблюдениями. Так, если сравнивать с данными МПМС, то обновленная модель лучше, чем модель Деймы, описывает профили молярных долей метана, этана, пропаргила, аллена, пропина, аллила, пропана, изо- и н-бутана. При этом ее предсказания также лучше согласуются с ГХ-экспериментом для ацетилена. В целом, приведенное сравнение с экспериментом показывает, что оптимизация базового блока реакций оказывает существенное значение на предсказательную способность модели.



(а) Пламя при 20 Торр, метод измерения – ФИ-МПМС



(б) Пламя при 50 Торр, метод измерения - ГХ.

Рисунок 112. Профили молярных долей промежуточных оксигенатов в пламени ЭП/ O_2 /Ar при пониженном давлении. Точки - эксперимент; линии – моделирование (сплошные линии – механизм Деймы и др.; пунктир – обновленный механизм).

Возмущающее влияние микрозонда в эксперименте с использованием ГХ, судя по всему, оказалось слишком значительным, чтобы использовать полученные данные для валериановой кислоты и этилена для проверки моделей. Как видно из Рисунков 111 (б) и 112 (б), измеренная максимальная концентрация этих соединений неоправданно высока, причем положение пиков их профилей смещено к горелке. Похоже, что внутри горячего микрозонда происходило мономолекулярное разложение ЭП с образованием этих продуктов. В прогреваемой линии, соединяющей микрозонд и хроматограф, такое превращение маловероятно, поскольку калибровки с использованием холодной газовой смеси известного состава (ЭП/Ar) не показали разложения эфира [73]. При этом измерения методом МПМС дают результаты, которые довольно хорошо согласуются с предсказаниями моделей для C_2H_4 и пентановой кислоты (Рисунки 111 (а) и 112 (а)).

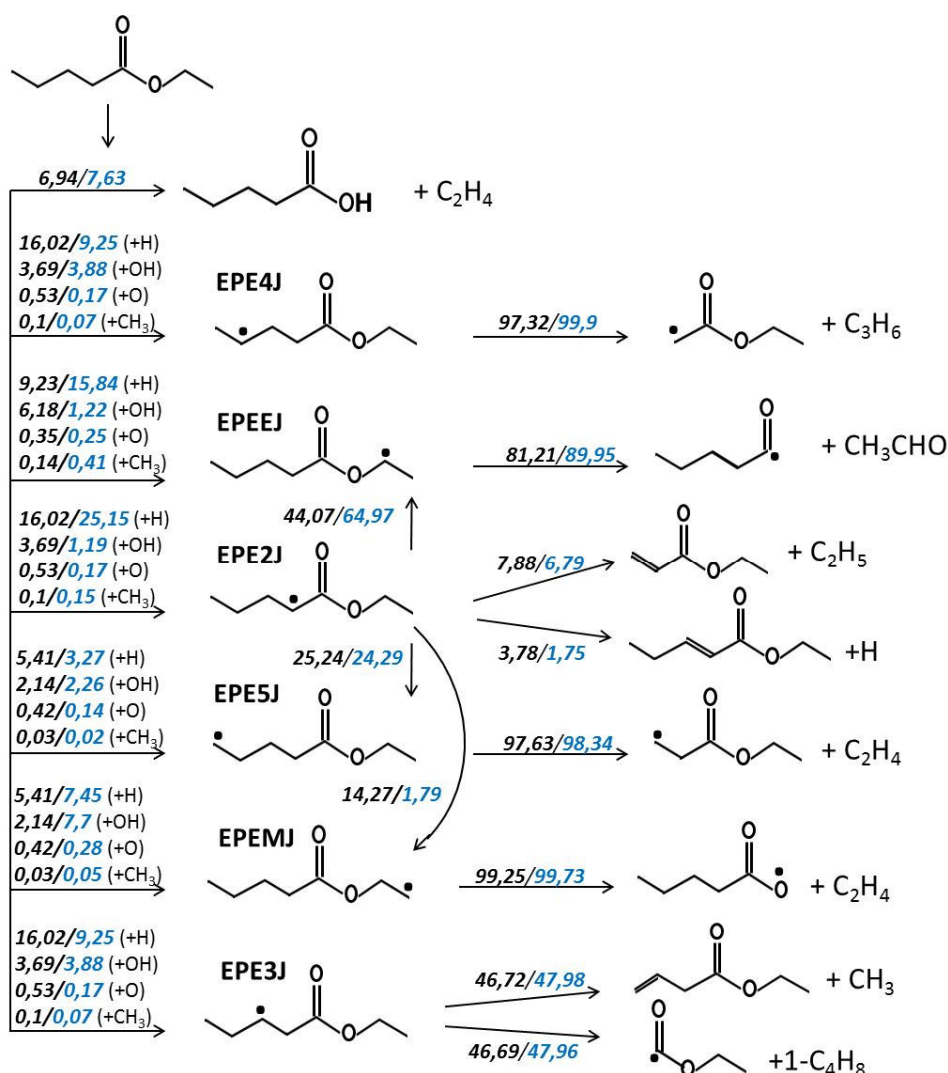


Рисунок 113. Схема первичных стадий деструкции этилпентаноата в пламени при 50 Торр. Численные значения отражают вклады интегральной скорости каждой реакции в общую интегральную скорость расходования соответствующего компонента в соответствии с моделью Деймы и др. (слева) и моделью, предложенной в этой работе (справа).

Пространственные профили мольных долей промежуточных оксигенатов, обнаруженных в обоих пламенах, представлены на Рисунке 112. Поскольку кинетика их образования тесно связана с первичными стадиями деструкции горючего, для удобства обсуждения этих результатов на Рисунке 113 представлена схема основных путей превращения ЭП, полученная на основе интегрального ROP-анализа.

Стоит сразу обратить внимание на следующий факт: согласно обоим экспериментам, максимальная мольная доля ацетальдегида в пламени выше, чем формальдегида. Аналогичную картину можно было наблюдать и в пламенах этилацетата (см. Рисунки 105 и 108). Это типичный результат для пламен этиловых эфиров, обусловленный фрагментацией топливного радикала с отщеплением этилово-эфирной группы (Рисунок 113). В пламенах метиловых эфиров фрагментация с разрывом по тому же положению приводит к образованию формальдегида [526]. Обе модели, кстати говоря, адекватно предсказывают соотношение концентраций этих альдегидов в пламенах ЭП.

Обе модели, как видно, дают завышенную концентрацию этил-3-бутеноата (EB3D), который образуется при фрагментации топливного радикала EPE3J. По всей видимости, образование этого радикала из ЭП переоценено в обоих моделях, что подтверждается также и тем, что они обе завышают еще и концентрацию 1-бутена, образующегося в том числе при фрагментации EPE3J.

Образование продукта деструкции пентановой кислоты – 2-пропеновой кислоты – описывается, однако, обновленной моделью не так хорошо, как моделью Деймы и др. (Рисунок 112 а). Мы предположили, что это связано с недостаточной точностью кинетики окисления пентановой кислоты и модифицировали константы скоростей основных реакций ее расходования, как было предложено авторами работы [527]. Они оценили константы скорости отщепления H в различных положениях алкильной цепи пентановой кислоты, основываясь на расчетах для уксусной кислоты, проведенных Кавалотти и соавторами [528]. Однако проведенная модификация не привела к каким-либо заметным изменениям в предсказании как пентановой, так и 2-пропеновой кислот.

Как видно из Рисунка 113, в отличие от этиловых эфиров с короткой алкильной цепью (в частности, ЭА), влияние мономолекулярного распада на деструкцию этилпентаноата незначительно (~7%) по сравнению с вкладом путей отщепления H в пламени. Ясно, что при большей длине алкильной цепи имеется большее количество возможных сайтов для радикальных атак. Таким образом, ЭП расходуется в стехиометрическом пламени в основном в реакциях с радикалами H, OH, O и CH₃. Модификация значений констант скорости в соответствии с последними данными из литературы привела к тому, что в нашей модели более значительно

влияние путей отщепления Н с образованием топливных радикалов ЕРЕЕJ и ЕРЕ2J, причем вклад реакции с образованием ЕРЕ2J выше, чем с образованием ЕРЕ3J и ЕРЕ4J. Это вполне ожидаемо и подтвердилось теоретическими расчетами Ванга и др. [43] констант скоростей отщепления Н при атаке атомами водорода молекулы этилбутаноата. Как видно, изомеризация ЕРЕ2J в ЕРЕЕJ в обновленной модели имеет более высокий вклад, что также приводит к перераспределению первичных путей распада ЭП.

6.3.2.2. Пламя при атмосферном давлении

На Рисунке 114 показано сравнение измеренных профилей мольных долей основных стабильных компонентов с рассчитанными, используя обновленный механизм горения ЭП и механизм Деймы и др. Измеренный профиль температуры также приведен на рисунке. Обе модели хорошо описывают экспериментальные данные. Как и в пламенах при пониженном давлении, можно видеть, что небольшое количество кислорода присутствует в зоне продуктов горения. Заметим, что температура в пламени при атмосферном давлении ниже, чем в пламенах при низких давлениях, что объясняется более высокой степенью разбавления аргоном (Таблица 16), а также более сильным потоком тепла в горелку за счет близости фронта пламени к поверхности охлаждаемой матрицы.

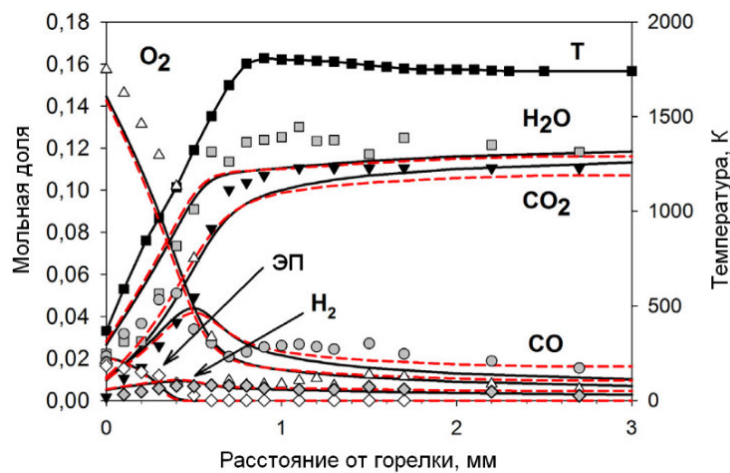


Рисунок 114. Измеренный профиль температуры и профили мольных долей основных компонентов в пламени ЭП/O₂/Ar при атмосферном давлении. Точки — эксперимент; линии — моделирование (сплошные линии — механизм Деймы и др., пунктир — обновленный механизм).

Экспериментальные профили мольных долей промежуточных компонентов, которые были обнаружены и идентифицированы в пламени ЭП при 1 атм, сопоставлены с рассчитанными на Рисунке 115. Как видно, обе модели на качественном уровне вполне неплохо описывают

результаты измерений. Хорошее количественное предсказание они дают для метана, этана, пропана, смеси пропена и кетена, 1,3-бутадиена, формальдегида, ацетальдегида. Как и в пламени при пониженном давлении, в пламени при 1 атм обновленный механизм точнее предсказывает максимальную мольную долю ацетилена, чем механизм Деймы и др., а образование 1,3-бутадиена занижает.

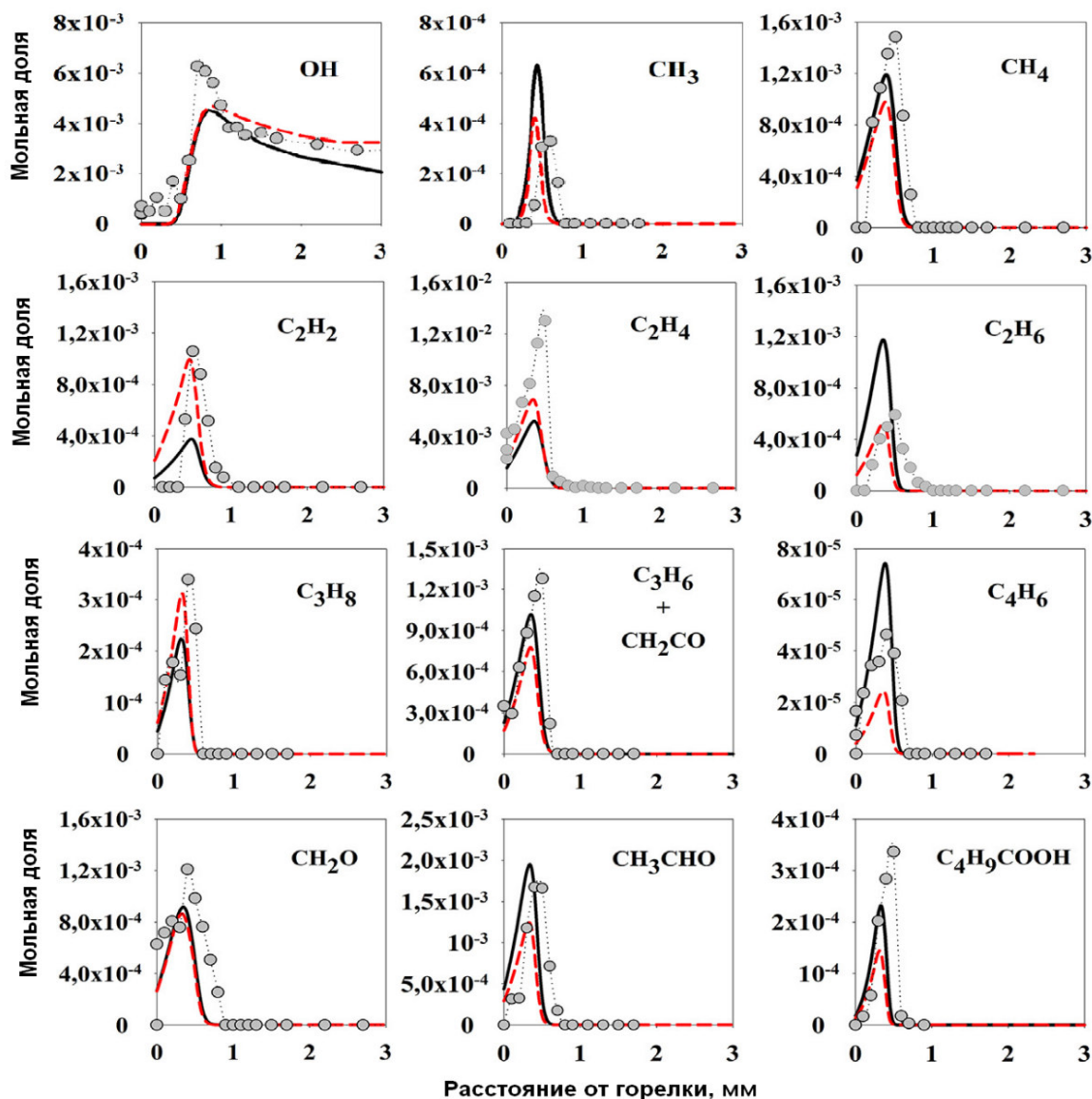
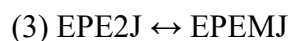
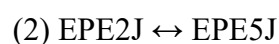
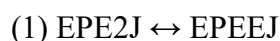


Рисунок 115. Профили мольных долей промежуточных продуктов в пламени ЭП/ O_2 /Ar при 1 атм. Точки - эксперимент; линии – моделирование (сплошные линии – механизм Деймы и др.; пунктир – обновленный механизм).

Обращает на себя внимание то обстоятельство, что обе модели дают более низкую максимальную мольную долю этилена (в ~ 2 раза). С одной стороны, можно утверждать, что расхождение для этилена обусловлено неточностью кинетики его образования в обеих моделях, однако для тесно связанных с ним компонентов (имеется ввиду связь реакциями взаимных превращений) - метана, этана, ацетилена и даже метильного радикала - такого разногласия между

расчетами и измерениями не наблюдается. С другой стороны, обе модели предсказывают более низкую концентрацию пентановой кислоты (C_4H_9COOH), чем та, что была измерена. Причем в предсказании кинетики ее образования обновленный механизм оказывается менее точным, чем модель Деймы. Всё это, по всей видимости, указывает на то, что в обоих механизмах роль мономолекулярного распада в условиях атмосферного давления занижена. Интегральный ROP-анализ для пламени при 1 атм (Рисунок 116) показывает, что вклад мономолекулярного разложения ЭП в механизме Деймы и др. почти в два раза выше, чем в обновленной модели, это соответственным образом отражается на величине рассчитанной максимальной концентрации пентановой кислоты по разным механизмам (Рисунок 115).

Распределение вкладов путей отщепления Н слабо отличается от такового в пламени при пониженном давлении (см. для сравнения Рисунок 113). Наибольший вклад в модели Деймы вносят реакции отщепления Н из положений '2', '3' и '4'. Однако в обновленной модели вклад реакции отрыва атома водорода в положениях '2' и 'е' наиболее значителен. При увеличении давления заметные различия между двумя механизмами проявляются во вкладе реакций изомеризации:



Вклад реакции (1) увеличился с 44% при низком давлении до 63% при 1 атм в механизме Деймы и др., но в нашем механизме он увеличился только на 5%. Влияние реакции (2) уменьшилось на 7,5 % и 2,7 % в механизме Деймы и др. и в нашем механизме, соответственно. Влияние реакции (3) в обновленном механизме пренебрежимо мало для обоих давлений, тогда как в механизме Деймы и др. ее влияние составляет 14 % при низком давлении и почти 7 % при атмосферном давлении. Процессы изомеризации играют важную роль в перераспределении путей расходования топлива и, следовательно, определяют содержание в реакционной зоне пламени различных низших углеводородов.

Оба механизма продемонстрировали как преимущества, так и недостатки в предсказании концентраций различных промежуточных продуктов. Можно сделать вывод, что в случае условий атмосферного давления обновленный механизм работает лучше. Некоторые его недостатки указывают на необходимость дальнейшего усовершенствования, в частности, необходимы теоретические расчеты кинетических параметров реакции отщепления Н и мономолекулярного распада этилпентаноата и этилбутаноата. Такие расчеты могли бы также помочь понять механизм влияния давления, что важно для практического использования. В

частности, следует отметить, что с ростом давления отношение концентраций Н и ОН в пламени должно уменьшаться (см. Главы 3, 4) из-за увеличения вклада реакции $\text{H} + \text{O}_2(+\text{M}) \leftrightarrow \text{HO}_2(+\text{M})$ с образованием HO_2 , который разлагается в основном в реакции $\text{HO}_2 + \text{H} \leftrightarrow \text{OH} + \text{OH}$. Поэтому ожидается, что при давлении выше атмосферного более значимую роль будут играть реакции отщепления Н от молекулы топлива (и других промежуточных продуктов) при атаке гидроксилом.

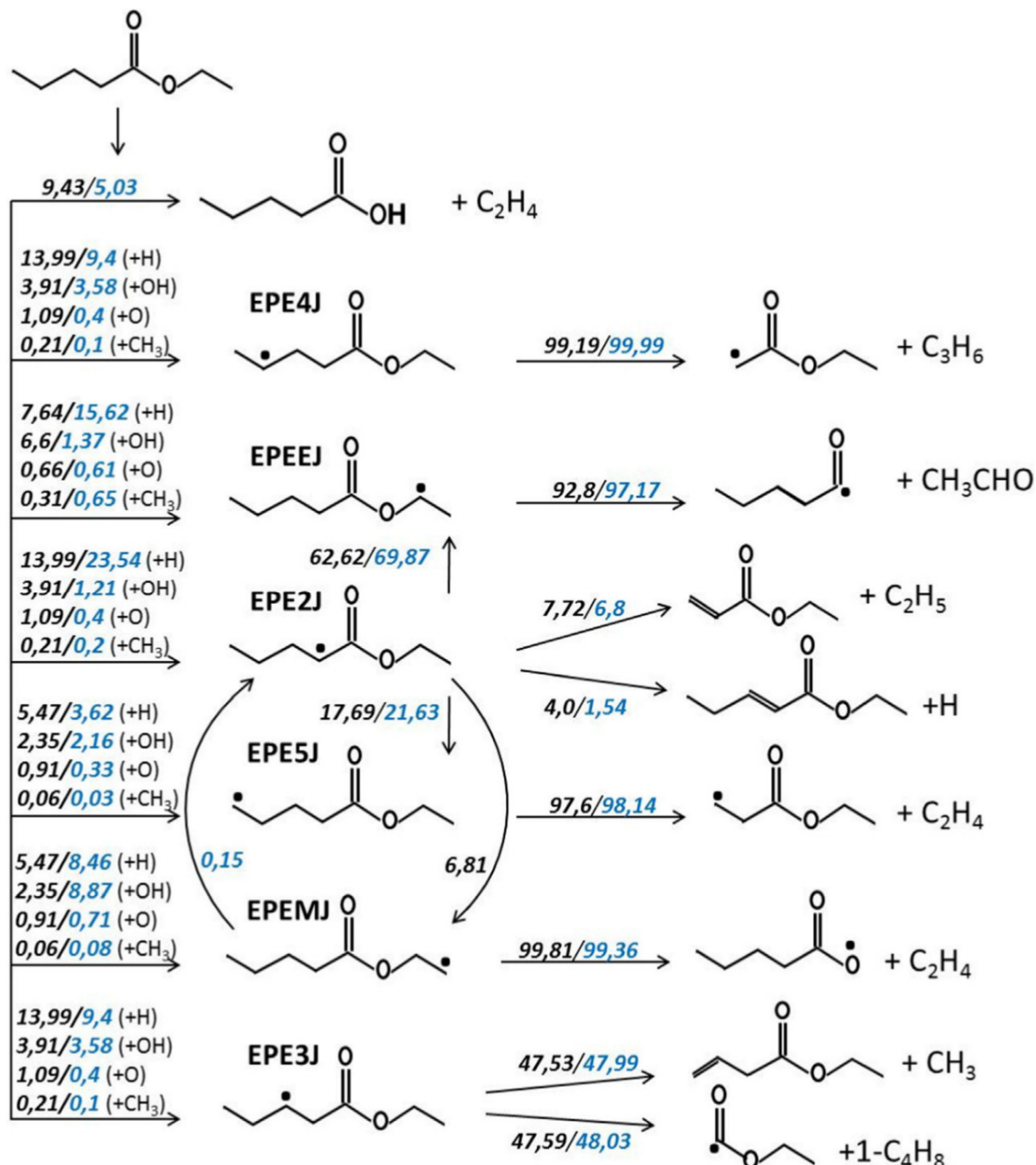


Рисунок 116. Схема первичных стадий деструкции этилпентаноата в пламени при 1 атм. Численные значения отражают вклады интегральной скорости каждой реакции в общую интегральную скорость расходования соответствующего компонента в соответствии с моделью Деймы и др. (слева) и моделью, предложенной в этой работе (справа).

6.3.3. Проверка модели на данных по скорости ламинарного горения смесей ЭП/воздух

На Рисунке 117 показано сравнение результатов расчета скорости свободного распространения пламени предварительно перемешанной смеси ЭП/воздух, используя оба механизма, и экспериментальных данных, полученных с применением сферической бомбы Деймой и соавторами [401]. Начальная температура свежих смесей T_u составляла 423 К, а давление - 1, 3 и 5 бар. Коэффициенты избытка горючего ϕ варьировались от 0,7 до 1,4. Заявленная авторами [401] экспериментальная погрешность составила ± 2 см/с. Как видно из рисунка, при давлении 1 бар скорость ламинарного горения предсказывается обоими механизмами одинаково во всем диапазоне ϕ , однако очень хорошее согласие с экспериментом наблюдается только в бедных и оклостехиометрических смесях, тогда как в богатых пламенах механизмы дают немного завышенные значения. При давлениях 3 и 5 бар обновленный механизм дает немного более высокие значения скорости горения, чем механизм Деймы и др., хотя предсказания обоих механизмов находятся в пределах экспериментальной погрешности.

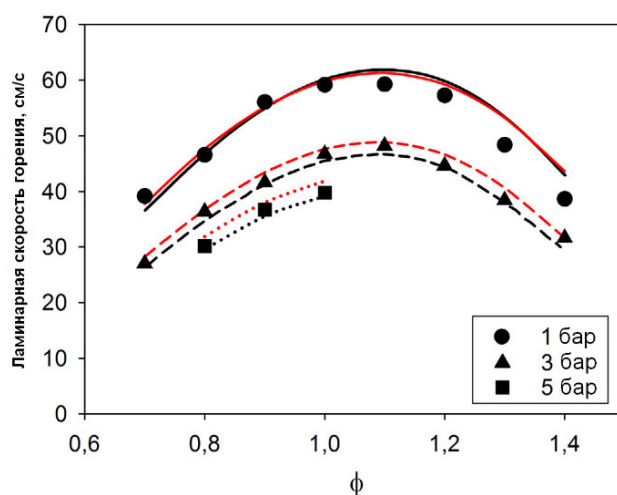


Рисунок 117. Ламинарная скорость горения смеси этилпентаноат/воздух при различных коэффициентах избытка горючего. Температура свежей смеси $T_u=423$ К. Символы – экспериментальные данные Деймы и соавторов [401], линии – моделирование: черные - механизм Деймы и др., красные - обновленный механизм.

Хотя модели построены на разных базовых платформах для окисления низших углеводородов, они дают очень близкие предсказания скорости горения эфира. Это связано с тем, что основную роль в распространение пламени вносят реакции разветвления цепи, гибели основных радикалов и ключевые реакции тепловыделения. Это легко можно продемонстрировать, проведя анализ чувствительности скорости распространения пламени к константам скоростей реакций. Результаты такого анализа для обоих механизмов показаны на Рисунке 118.

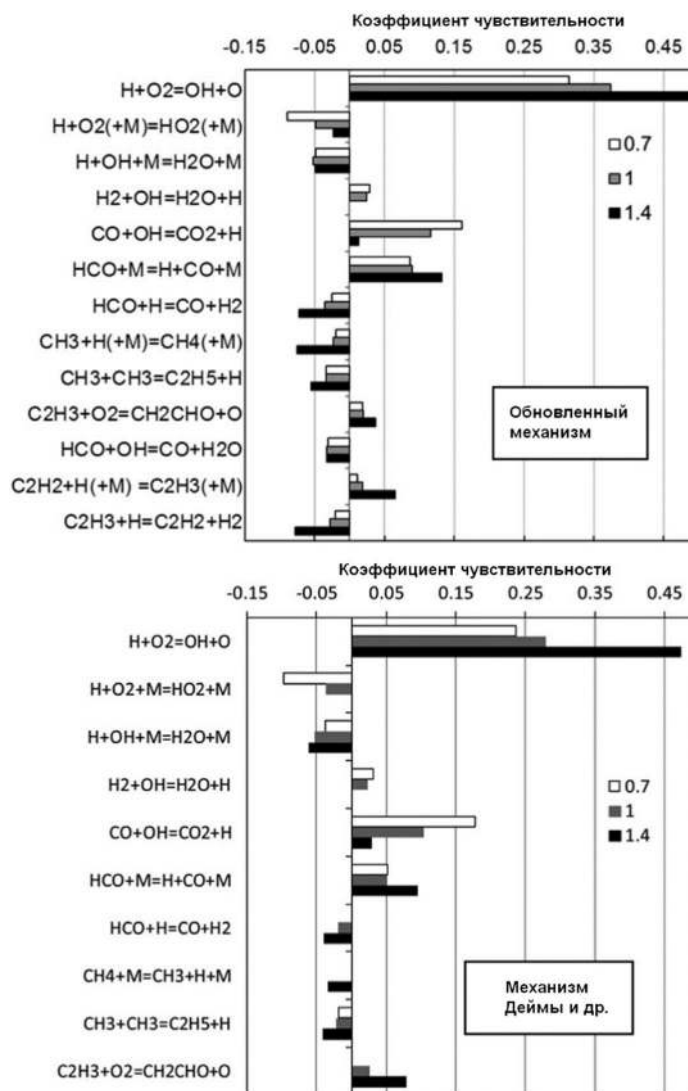


Рисунок 118. Анализ чувствительности скорости распространения фронта пламени бедной ($\phi=0,7$), стехиометрической ($\phi=1$) и богатой ($\phi=1,4$) смеси ЭП/воздух к константам скоростей реакций.

Коэффициенты чувствительности рассчитывались для тех же условий, что рассматривали Дайма и др. [401]: $p=1$ бар, $T_u=423$ К, $\phi=0,7, 1,0$ и $1,4$. Как и ожидалось, скорость горения наиболее чувствительна, согласно обоим механизмам, к константам скоростей реакций $H+O_2 \leftrightarrow OH+O$ и $CO+OH \leftrightarrow CO_2+H$. Помимо этих реакций, большую роль играют реакции рекомбинации радикалов: $H+O_2+M \leftrightarrow HO_2+M$, $H+OH+M \leftrightarrow H_2O+M$ и $HCO+N \leftrightarrow CO+N_2$. Таким образом, как и в случае более легких сложных эфиров [391], скорость распространения ламинарного пламени ЭП контролируется кинетикой тех же реакций, что и при горении водорода и C_1 - C_2 углеводородов [4]. Кстати говоря, несмотря на значительные усилия, направленные на ее изучение, до сих пор нет единого мнения о том, какой набор констант скорости для этого базового блока считать наиболее оптимальным. В механизме Деймы и др. и механизме

Агамсо 1.3 эти базовые блоки различаются, особенно это касается зависимости кинетики ряда реакций от давления. Анализ чувствительности показывает, что реакции с участием ацетилена и винильного радикала играют более заметную роль в обновленном механизме, особенно в богатых пламенах. Это выглядит вполне разумным, так как мономолекулярный распад ЭП производит довольно большое количество этилена (см. Рисунок 115).

6.4. Заключение по разделам 6.1-6.3

В рамках выполненной работы экспериментально получены пространственные профили мольных долей реагентов, основных стабильных и промежуточных продуктов в ламинарных предварительно перемешанных пламенах метилпентаноата, этилацетата, этилбутаноата и этилпентаноата при атмосферном и пониженном давлении.

Полученные результаты позволили установить взаимосвязь между структурой исходного эфира и вкладом реакции его мономолекулярного распада с образованием карбоновой кислоты и этилена в полную скорость деструкции эфира в пламени. Показано, что с увеличением длины алкильной цепи, а также с уменьшением коэффициента избытка горючего в смеси вклад этой реакции снижается, а роль радикальных путей деструкции возрастает.

Разработан усовершенствованный детальный химико-кинетический механизм горения этилпентаноата, включающий реакции окисления низших этиловых эфиров — этилацетата, этилпропаноата, этилбутаноата и этилформиата. Проведено численное моделирование структуры исследованных пламен, показано, что предложенный механизм адекватно описывает новые экспериментальные данные. Кроме того, показано, что он корректно описывает экспериментальные зависимости скорости ламинарного горения смесей этилпентаноата с воздухом в широком диапазоне коэффициентов избытка горючего и давлений. Разработанный механизм может быть использован как основа для создания детальных механизмов горения сложных этиловых эфиров с алкильной цепью произвольной длины.

6.5. Метилметакрилат: исследование структуры пламени и химико-кинетическая модель горения

Как уже было отмечено в главе 1, кинетика газофазных реакций, имеющих место при горении метилметакрилата, играет большое значение, прежде всего, для создания модели горения полиметилметакрилата – важного конструкционного материала. Знание кинетики его горения имеет также важное значение для понимания влияния наличия двойной связи в алкильной цепи метиловых эфиров. Целью являлось создать детальную модель горения ММА, которая при хорошей точности предсказания параметров его горения была бы достаточно компактной.

В качестве исходной детальной модели использовался механизм горения сложных эфиров $C_5H_8O_2$ с ненасыщенной алкильной цепью, предложенный Янгом и соавторами [350], который включает 290 компонентов и 2300 реакций (прямых и обратных). Разработка химико-кинетической модели горения метилметакрилата проводилась совместно с индийскими коллегами Д. Шанмугасундарамом и проф. К. Нараянасами (Технологический институт Мадраса). Экспериментальные данные по структуре предварительно перемешанного пламени ММА, полученные в этой работе, а также данные по скорости свободного распространения ламинарных пламен ММА/воздух, полученные Э. Нильсон и проф. Конновым (Лундский Университет, Швеция) [382], использованы для проверки предсказательной способности модели. Численное моделирование структуры и скорости распространения пламен проводилось с использованием программного пакета CHEMKIN

Методом ЭИ-МПМС исследована структура пламени предварительно перемешанной стехиометрической ($\phi=1$) смеси ММА/ O_2 /Ar (0.029/0.171/0.8), стабилизированного на горелке с 16-мм матрицей при 1 атм. Расход смеси через горелку составлял $25\text{ см}^3/\text{с}$ при 298 К. Температура горелки поддерживалась равной 368 К. Получены пространственные профили мольной доли реагентов (ММА, O_2), основных продуктов горения (CO_2 , H_2O , CO, H_2), а также многих интермедиатов: ацетилена, этилена, этана, формальдегида, пропаргила (C_3H_3), аллена и пропина (C_3H_4), пропена и кетена ($C_3H_6+CH_2CO$), ацетальдегида, пропана, 1,3-бутадиена, метилакрилата (МА).

6.5.1. Химико-кинетическая модель горения метилметакрилата

Исходная детальная модель горения сложных эфиров с общей формулой $C_5H_8O_2$ [350] была сначала редуцирована с помощью метода, основанного на анализе графа направленных связей с оценкой взаимосвязанности компонентов (DRGEP - Directed Relation Graph Error Propagation), используя код, предоставленный П. Пепио (Корнельский Университет, США) [529]. В этом методе учитывается, как ошибка в описании концентрации одного вещества может повлиять на описание

целевого параметра, что выгодно его отличает от метода DRG, хотя при этом требуется больше вычислительных затрат для оценки «коэффициента важности» того или иного компонента. Редуцирование выполнялось на основе вычислений состава гомогенной смеси в адиабатических условиях в реакторе постоянного объема в интервале температур 1100-1500 К при давлениях от 1 атм до 40 атм в интервале коэффициентов избытка горючего $\phi = 0.5-1.5$. В качестве целевых параметров использовались концентрации горючего, окислителя и основных продуктов горения (CO , CO_2 и H_2O), а также времена задержек воспламенения, рассчитанные с помощью детальной модели Янга и соавторов. В результате была получена сокращенная модель окисления MMA, состоящая из 70 компонентов и 550 реакций, которая практически так же, как и детальная, предсказывает задержки воспламенения, профили концентраций компонентов при окислении предварительно перемешанной горючей смеси в проточном реакторе, ламинарную скорость распространения пламени MMA/воздух. В качестве примера на Рисунке 119 продемонстрировано хорошее согласие между предсказаниями некоторых характеристик двумя моделями (детальной и сокращенной).

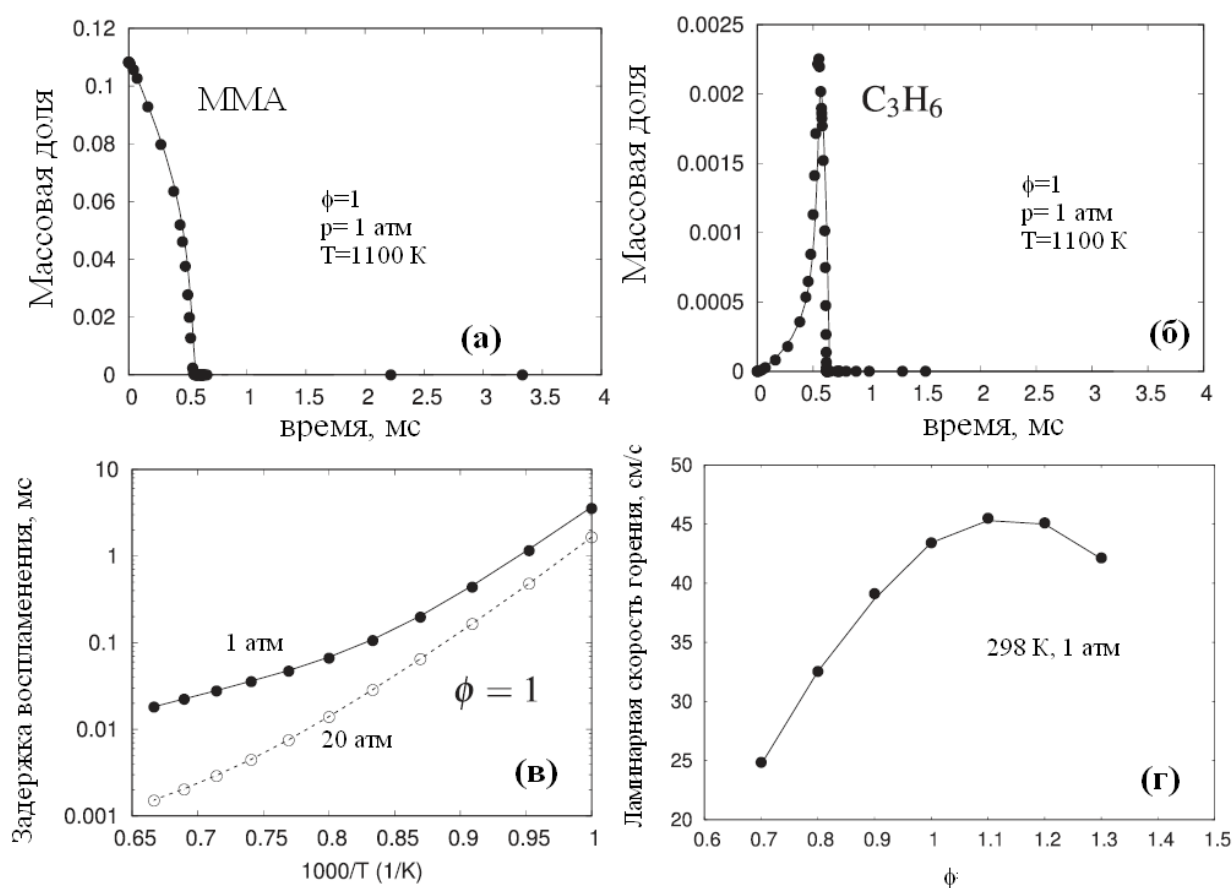


Рисунок 119. Сопоставление предсказаний детальной и сокращенной (DRGEP) моделью массовой доли MMA (а) и пропилена (б) в проточном реакторе, задержки самовоспламенения в реакторе постоянного объема (в), ламинарной скорости распространения пламени смеси MMA/воздух (г). Линии – детальная модель Янга и соавторов, точки – сокращенная модель.

Однако сокращенная модель унаследовала недостатки, которые имеет детальная, в частности, ее базовый подблок реакций, описывающий окисление низших углеводородов, нуждается в доработке, поскольку она неудовлетворительно предсказывает ламинарные скорости горения ключевых интермедиатов - метана и пропилена. Этот подблок в обновленной модели был заимствован из механизма, предложенного Нараянасами и соавторами [530]. Термодинамические и транспортные свойства компонентов, общих в исходной модели Янга и др. [350] и модели Нараянасами и соавторов [530], взяты из последней работы, а для компонент, специфичных для подблока реакций окисления MMA, взяты из базы данных группы LLNL [350]. Полученный в результате механизм включал 88 компонент и 1084 реакций, он включает важные пути окисления MMA и использовался для последующего усовершенствования.

Расчеты, проведенные с этой версией модели показали, что она хорошо описывает экспериментальные профили мольной доли реагентов и основных продуктов горения, однако предсказанные ею концентрации многих промежуточных компонентов значительно отличаются от измеренных, а рассчитанная скорость распространения пламени, особенно в оклостехиометрических смесях, более чем на 15% превышает измеренную. В качестве подтверждения этому на Рисунке 120 сопоставлены предсказанные и измеренные профили мольной доли C_3H_4 в стехиометрическом пламени и ламинарной скорости горения смеси MMA/воздух.

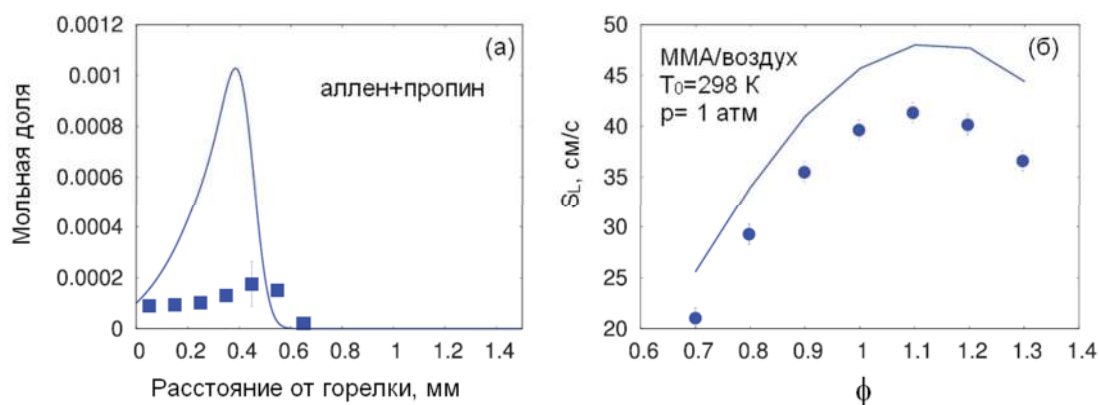
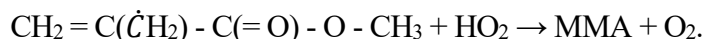


Рисунок 120. Сопоставление экспериментальных данных (точки) с рассчитанными (линии) по сокращенной модели без модификаций, (а) профиль мольной доли C_3H_4 в пламени MMA/O₂/Ar, (б) ламинарная скорость распространения пламени (экспериментальные данные Нильсон и Коннова [382]).

С целью улучшения предсказательной способности модели были обновлены константы скорости первичных стадий распада MMA, используя последние рекомендации из литературы для аналогичных реакций между компонентами с аналогичной структурой молекулы. Наиболее важные из них, кинетика которых нуждалась в уточнении, были выявлены путем проведения ROP-анализа и анализа чувствительности. Основными из них, как и следовало ожидать, являются реакции

отщепления Н в аллильном, алкильном и винильном положениях при атаке радикалами Н, ОН и О, на которые приходится 75% от полной скорости деструкции ММА в пламени. Мономолекулярный распад ММА обеспечивает примерно 15 %, а присоединение радикалов О и ОН к атомам углерода с двойной связью С=С - около 6 % от полной скорости распада ММА. Первичные радикалы ММА затем подвергаются фрагментации по С-С в β-положении (около 95-98%), а оставшаяся небольшая часть образует ММА в результате взаимодействия с НО₂:



Константы скорости указанных реакций были модифицированы в модели, а использованные источники литературы перечислены в Таблице 17. Сравнение температурных зависимостей констант скоростей этих реакций в исходной и модифицированной модели показано на Рисунке 121. Файлы обновленного компактного механизма в формате CHEMKIN доступны как дополнительный материал к статье [382].

Таблица 17. Реакции “ММА + Н, О или ОН” и реакции мономолекулярного распада ММА и его первичных радикалов, константы скорости которых были модифицированы, учитывая последние данные о скоростях реакций с участием соединений с аналогичной структурой.

№	Реакция в механизме	Аналогичная реакция	Примечание, ссылка
1	ММА+Н→ $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2+\text{H}_2$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_3+\text{H} \rightarrow$ $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2+\text{H}_2$	Метилбутаноат [531]
2	ММА+Н→ $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_3+\text{H}_2$	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_3+\text{H} \rightarrow$ $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_3+\text{H}_2$	Метилтиглат [532]
3	ММА+Н→ $\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_3+\text{H}_2$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_3+\text{H} \rightarrow$ $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_3+\text{H}_2$	Метил-2-метилбут-3-еноат [532]
4	ММА+ОН→ $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2+\text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_3+\text{OH} \rightarrow$ $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2+\text{H}_2\text{O}$	Метилбутаноат [524]
5	ММА+ОН→ $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_3+\text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3+\text{OH} \rightarrow$ $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2)-\text{CH}_3+\text{H}_2\text{O}$	Изобутен [533]
6	ММА+ОН→ $\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_3+\text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3+\text{OH} \rightarrow$ $\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3+\text{H}_2\text{O}$	Изобутен [534]

7	$\text{MMA} + \text{O} \rightarrow$ $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2 + \text{OH}$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_3 + \text{O} \rightarrow$ $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2 + \text{OH}$	Метилбутаноат [535]
8	$\text{MMA} + \text{O} \rightarrow$ $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_3 + \text{OH}$	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3 + \text{O} \rightarrow$ $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2)-\text{CH}_3 + \text{OH}$	1-бутен [16]
9	$\text{MMA} + \text{O} \rightarrow$ $\text{CH}_3\text{OCO} + \text{CH}_3\text{COCH}_2$	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_3 + \text{O} \rightarrow$ $\text{CH}_3\text{OCO} + \text{CH}_3\text{CHCHO}$	Метил-2- бутеноат [536]
10	$\text{MMA} + \text{OH} \rightarrow$ $\text{CH}_3\text{OCO} + \text{CH}_3\text{COCH}_3$	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3 + \text{OH} \rightarrow$ $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3 + \text{CH}_3$	Изобутен [537]
11	$\text{MMA} + \text{OH} \rightarrow$ $\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{O}$	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3 + \text{OH} \rightarrow$ $\text{C}_3\text{H}_7 + \text{CH}_2\text{O}$	Изобутен [537]
12	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_3 \rightarrow$ $\text{T}-\text{C}_3\text{H}_5\text{CO} + \text{CH}_3\text{O}$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_3 \rightarrow$ $\text{C}_3\text{H}_7\text{CO} + \text{CH}_3\text{O}$	Метилбутаноат [538]
13	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_3 \rightarrow$ $\text{C}_3\text{H}_5-\text{T} + \text{CH}_3\text{OCO}$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_3 \rightarrow$ $\text{C}_3\text{H}_7 + \text{CH}_3\text{OCO}$	Метилбутаноат [538]
14	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2 \rightarrow$ $\text{t}-\text{C}_3\text{H}_5\text{CO} + \text{CH}_2\text{O}$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2 \rightarrow$ $\text{C}_3\text{H}_7\text{CO} + \text{CH}_2\text{O}$	Метилбутаноат [534]
15	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_3 \rightarrow$ $\text{C}_3\text{H}_4-\text{A} + \text{CH}_3\text{OCO}$	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2)-\text{CH}_3 \rightarrow$ $\text{C}_3\text{H}_4-\text{A} + \text{CH}_3$	Изобутенил [539]
16	$\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_3 \rightarrow$ $\text{C}_3\text{H}_4-\text{P} + \text{CH}_3\text{OCO}$	$\text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_3 \rightarrow$ $\text{C}_3\text{H}_4-\text{P} + \text{CH}_3\text{OCO}$	Метил-2- бутеноат [536]

Реакции отщепления Н от молекулы ММА.

Из трех возможных положений отщепления Н от молекулы ММА аллильное является более предпочтительным, поскольку при этом образуется резонансно-стабилизированный радикал. Действительно, по энергии диссоциации связей С-Н имеет место следующая последовательность: первичное аллильное (90 ккал/моль) < первичное алкильное (104 ккал/моль) < винильное положение (110 ккал/моль) [540]. Тем не менее, в исходной модели для реакции отщепления Н в аллильном и алкильном положении заданы одинаковые скорости реакции (см. Рисунок 121 а), что, очевидно, не вполне корректно. В модифицированной модели константы скорости отщепления Н в реакциях с Н, ОН и О в алкильном положении ММА использованы такими же, как и для метилбутаноата (см.

реакции 1, 4 и 7 в Таблице 17). Константы скорости отщепления Н в аллильном и винильном положениях взяты аналогичными, как и в случае метил тиглата и метил-2-метил-бут-3-еноата (см. реакции 2 и 3 в Таблице 17), соответственно, а для отщепления в реакции с ОН в тех же положениях и с атомом О в аллильном положении – как для изобутена (реакции 5 и 6 в той же таблице) и 1-бутена (реакция 8), соответственно. Важно отметить, что в результате проведенной ревизии кинетики указанных выше стадий модель стала предсказывать более низкую скорость расходования ММА и, как следствие, примерно на 3 см/с более низкую скорость распространения пламени ММА/воздух (при $\phi=1$).

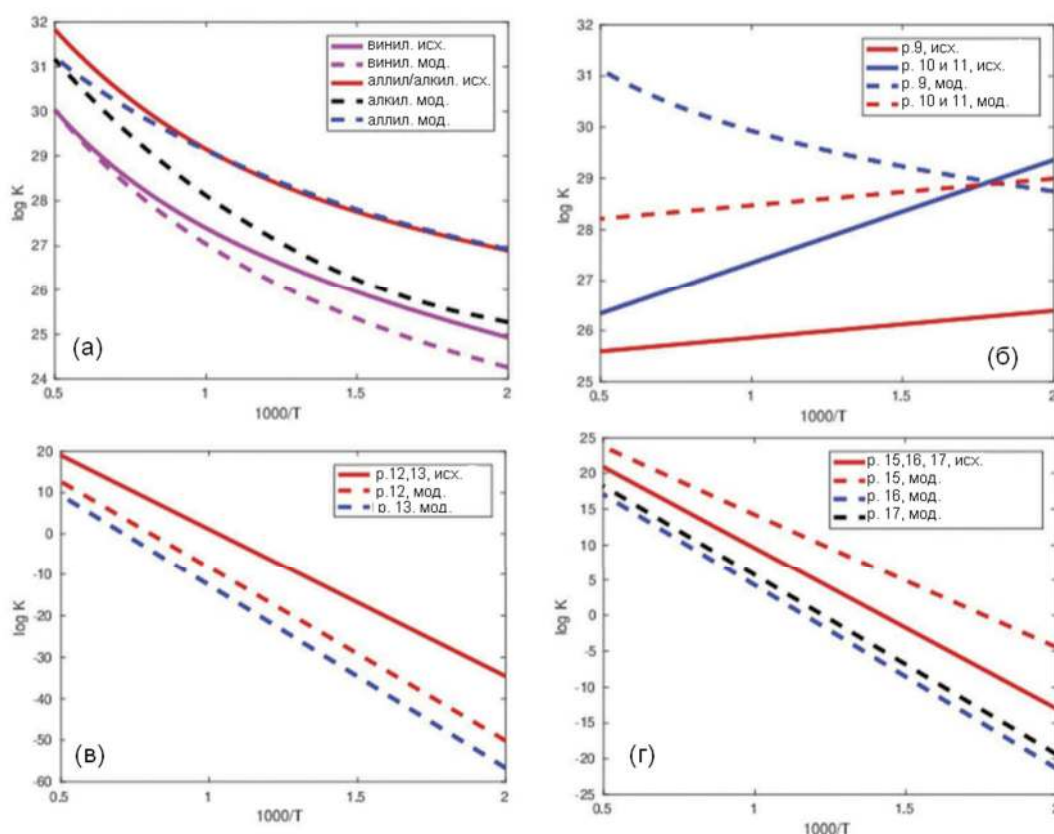


Рисунок 121. Сравнение констант скоростей реакций в исходном и модифицированном механизмах: (а) сумма констант скоростей реакций отщепления Н в аллильном, винильном и алкильном положениях молекулы ММА, (б) реакции присоединения О и ОН к атомам углерода, образующим двойную связь С=С, (в) мономолекулярный распад ММА, (г) реакции фрагментации первичных радикалов ММА в β -положении. Нумерация реакций соответствует Таблице 17. Единицы измерения: см, с, моль, Дж.

Реакции присоединения О и ОН с последующей фрагментацией комплекса.

Зависимость константы скорости реакции присоединения атома О к атому углерода с двойной связью С=С (реакция 9) от температуры была использована аналогичной, как для реакции для метил-2-бутеноата. «Новое» значение константы скорости этой реакции значительно выше, чем в исходной модели, и сопоставимо с константой скорости реакции отщепления Н (см. Рисунок 121 б) при

температуре 2000 К. Реакция присоединения ОН идет по двум каналам (см. реакции 10 и 11 в Таблице 17), и в обновленной модели им присвоены константы скорости, аналогичные как для реакций изобутена с ОН. Из Рисунка 121 б видно, что обновленные значения констант скорости выше, чем те, что использованы в исходной модели. Благодаря этим изменениям, в модифицированном механизме присоединение О и ОН конкурирует с путями отщепления Н, что приводит к уменьшению скорости образования аллильных, алкильных и винильных радикалов ММА, и, как следствие, к уменьшению скорости образования аллена и пропина в пламени по сравнению с исходной моделью.

Мономолекулярное разложение.

Реакция мономолекулярного разложения ММА (реакции 12 и 13 в Таблице 17) идет по двум каналам. По одному из них образуется пропен-2-ил ($t\text{-C}_3\text{H}_5$) и радикал $\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$, а по другому – метокси-радикал и $i\text{-C}_3\text{H}_5\text{CO}$, который снова подвергается мономолекулярному разложению с образованием $t\text{-C}_3\text{H}_5$ и СО. Третичный радикал $t\text{-C}_3\text{H}_5$, испытывая отщепление Н, служит предшественником пропина. В данной работе константы скорости для реакций 12 и 13 взяты такими же, как и при разложении метилбутаноата. Их значения меньше тех, что используются в исходном механизме, на 4 порядка величины при температуре 2000 К (см. Рисунок 121 в). Указанная модификация, в конечном итоге, позволила добиться хорошего согласия с экспериментальными данными по концентрации аллена и пропина в пламени (будет обсуждаться ниже).

Реакции фрагментации радикалов по С-С связи в β -положении.

Фрагментация по β -связи аллильных и винильных радикалов ММА (реакции 15-16 в Таблице 17) в основном приводит к образованию аллена и пропина, а при фрагментации алкильного радикала (реакция 14) образуется формальдегид. Эти пути весьма важны, поэтому на них было обращено особое внимание. Сопоставление температурных зависимостей их констант скорости в исходном и модифицированном механизме представлено на Рисунке 121 (г). Как видно, обновленная константа скорости β -распада алкильного радикала ММА значительно выше, чем в исходной модели, а константы скорости фрагментации аллильного и винильного ММА-радикалов, напротив, в обновленной модели ниже, что в итоге позволило снизить скорость образования аллена и пропина.

6.5.2. Проверка обновленной модели горения ММА на данных по структуре пламени

Сопоставление рассчитанных и измеренных профилей мольной доли основных компонентов и интермедиатов в предварительно перемешанном пламени ММА/ O_2 /Ar при 1 атм представлено на Рисунках 122, 123, 124. Для объяснения полученных закономерностей был проведен анализ интегральных скоростей образования компонентов, используя обе модели – исходную детальную и обновленную компактную, на основе которого построена общая схема путей превращения ММА в

этом пламени (Рисунок 125). На этой схеме у каждой стрелки указан процентный вклад конкретного пути в полную скорость расходования соответствующего компонента, согласно обновленной модели.

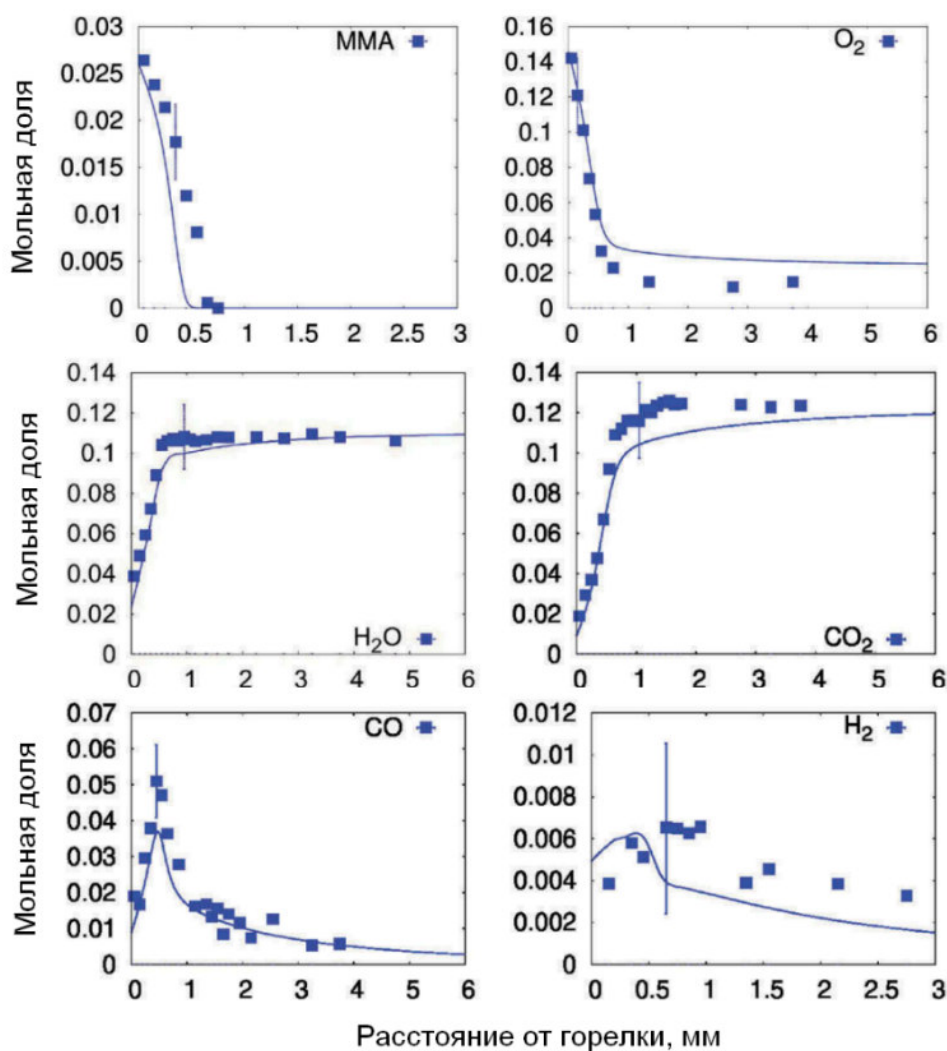


Рисунок 122. Профили мольной доли реагентов и основных продуктов горения в предварительно перемешанном пламени MMA /O₂/Ar ($\phi=1$). Точки – эксперимент, линии – моделирование с использованием обновленной модели горения MMA.

Моделирование показывает, что обновленная модель горения MMA хорошо описывает экспериментальные профили мольной доли MMA, O₂, а также основных продуктов: CO, CO₂, H₂ и H₂O (Рисунок 122). Как видно из диаграммы путей превращения (Рисунок 125), MMA в основном расходуется в реакциях отщепления H в результате радикальной атаки. В исходном механизме доля этих каналов расходования MMA составляет 75% (не указано на схеме), а в обновленной - 58%. Напротив, расходование в реакциях присоединения радикалов O и OH значительно выше в обновленной (40%) по сравнению с исходной (6%). Среди всех реакций отрыва H 36% от полной скорости расходования топлива дает отщепление в аллильном положении, затем в алкильном (18%) и винильном (3%).

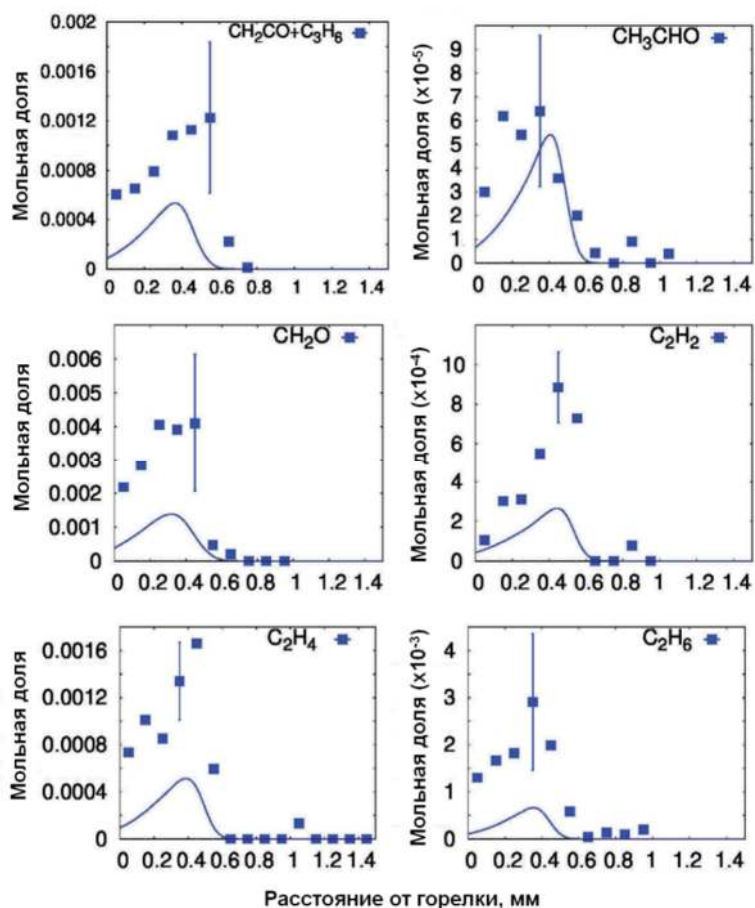


Рисунок 123. Профили мольной доли промежуточных C_2 -углеводородов в предварительно перемешанном пламени MMA /O₂/Ar ($\phi=1$). Точки – эксперимент, линии – моделирование с использованием обновленной модели горения MMA.

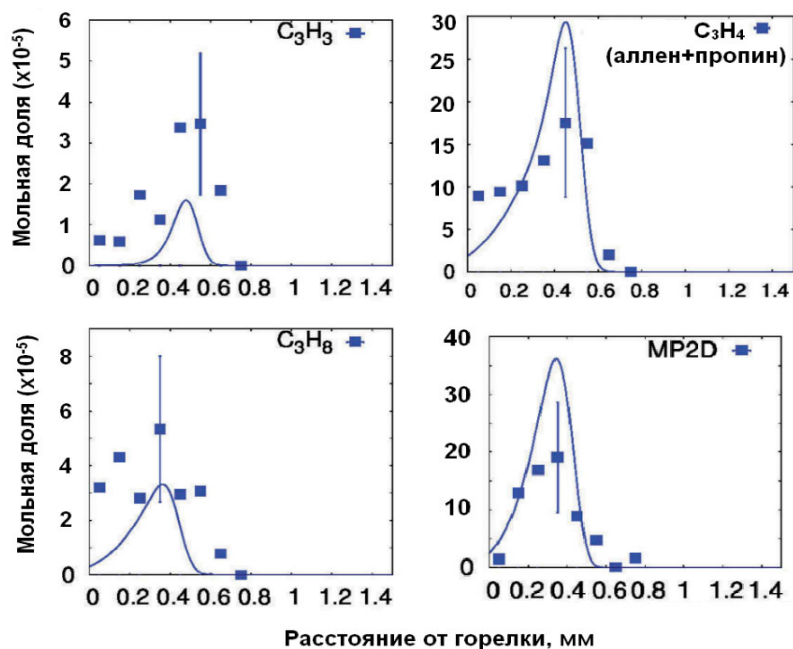


Рисунок 124. Профили мольной доли промежуточных C_3 -углеводородов и метил-2-пропеноата (MP2D) в предварительно перемешанном пламени MMA /O₂/Ar ($\phi=1$). Точки – эксперимент, линии – моделирование с использованием обновленной модели горения MMA.

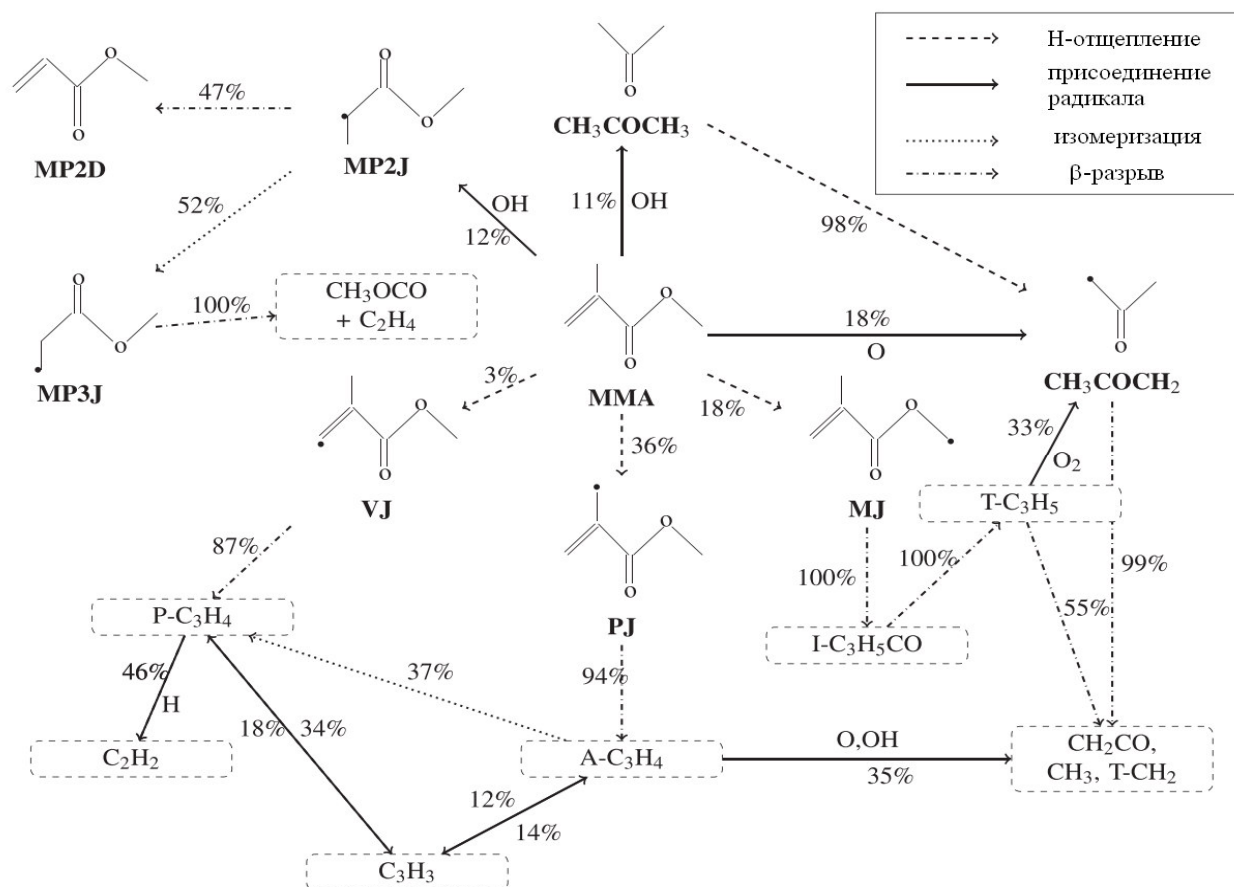


Рисунок 125. Схема основных путей превращения ММА в пламени, полученная на основе анализа интегральных скоростей образования и расходования компонентов.

Профили мольной доли основных интермедиатов в пламени представлены на Рисунках 123, 124. В целом, для представленных компонентов наблюдается неплохое качественное согласие результатов эксперимента и расчета, однако в некоторых случаях заметно значительное количественное разногласие между измерениями и предсказаниями.

Обновленная модель хорошо описывает образование аллена и пропина. Стоит отметить, что образование аллена в основном определяется одной реакцией фрагментации аллильного ММА-радикала по С-С связи в β-положении (95%), а пропин образуется в нескольких реакциях: около 66% образуется в реакции изомеризации $\text{aC}_3\text{H}_4 + \text{H} \rightarrow \text{pC}_3\text{H}_4 + \text{H}$, 14% -ный вклад дает β-распад винильного ММА-радикала, и 10% обеспечивает реакция присоединения Н-атома к пропаргильному (C_3H_3) радикалу.

Присоединение радикала ОН к атому углерода при двойной связи $\text{C}=\text{C}$ в ММА (реакция 11 в Таблице 17) приводит к образованию MP2J - радикала метилпропаноата (с неспаренным электроном в положении '2' алкильной цепи). Почти половину скорости расходования последнего составляет фрагментация с разрывом по β-положению с образованием метил-2-пропеноата (MP2D),

концентрация которого хорошо предсказывается обновленной моделью (см. Рисунок 124), а другую половину обеспечивает изомеризация с миграцией атома Н с образованием МР3J радикала.

На Рисунке 123 можно видеть различия между рассчитанной и измеренной величиной максимальной мольной доли этилена, ацетилена, этана и формальдегида. Анализ путей реакций показывает, что 30% от общей скорости образования формальдегида приходится на реакцию $\text{CH}_3 + \text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$, в то время как фрагментация алкильного ММА-радикала (реакция 15 в Таблице 17) по β -положению и присоединение ОН к углероду с двойной связью $\text{C}=\text{C}$ в молекуле ММА (реакция 11) дают 16% и 8%, соответственно, а остальное приходится на реакции с участием низших углеводородов. Для этилена картина следующая: 26% и 10% общей скорости его образования дают реакция деструкции этила ($\text{C}_2\text{H}_5 + \text{M} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H} + \text{M}$) и реакция пропина с атомарным кислородом, соответственно, а ~31% -ный вклад дает мономолекулярный распад радикала МР3J.

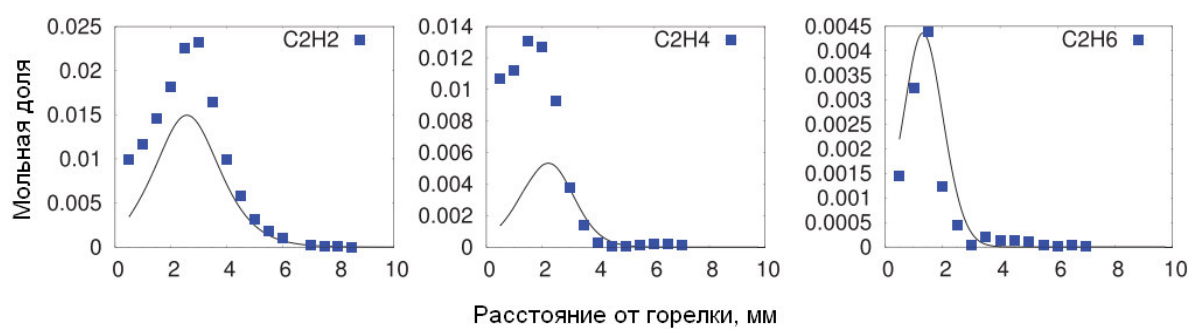


Рисунок 126. Профили мольной доли ацетилена, этилена и этана в предварительно перемешанном пламени ММА /O₂/Ar($\phi=1,56$) при 30 Торр. Точки – эксперимент [350], линии – моделирование с использованием обновленной модели горения ММА.

При сопоставлении результатов расчета и эксперимента для профилей мольной доли основных C₂-углеводородов в пламени ММА/O₂/Ar при субатмосферном давлении (экспериментальные данные получены метом ВУФ-МПС Янгом и др. [350]) были обнаружены те же самые закономерности: модель занижает концентрацию ацетилена и этилена (Рисунок 126). Нам не удалось найти ни одного оправданного способа модифицировать кинетические параметры в модели, чтобы получить удовлетворительные предсказания для концентраций этих соединений. Следует отметить, что, как и предложенная в этой работе, сама исходная модель также предсказывает заниженное количество этилена и ацетилена в пламенах ММА. В настоящем исследовании константы скорости реакций, важных для окисления ММА, были взяты в точности такими же, что описывают скорости реакций с участием соединений, имеющих определенные структурные сходства с ММА и его радикалами. Вполне возможно, что это не дает достаточной надежности в описании кинетики окисления ММА, и потому требуются дополнительные теоретические или экспериментальные кинетические

исследования констант скорости реакций ММА и его радикалов, чтобы получить более точные результаты.

6.5.3. Предсказание скорости распространения пламени ММА/воздух

Ламинарная скорость горения смеси ММА/воздух при различных коэффициентах избытка горючего и при различной начальной температуре смеси, рассчитанная с использованием обновленной модели, сопоставлена с экспериментальными данными Нильсон и Коннова [382] на Рисунке 127. Как видно, проведенная ревизия модели позволила значительно улучшить предсказательную способность: в отличие от исходной модели обновленная весьма хорошо описывает экспериментальные данные по скорости распространения пламени при 1 атм в интервале начальных температур смеси 298-358 К.

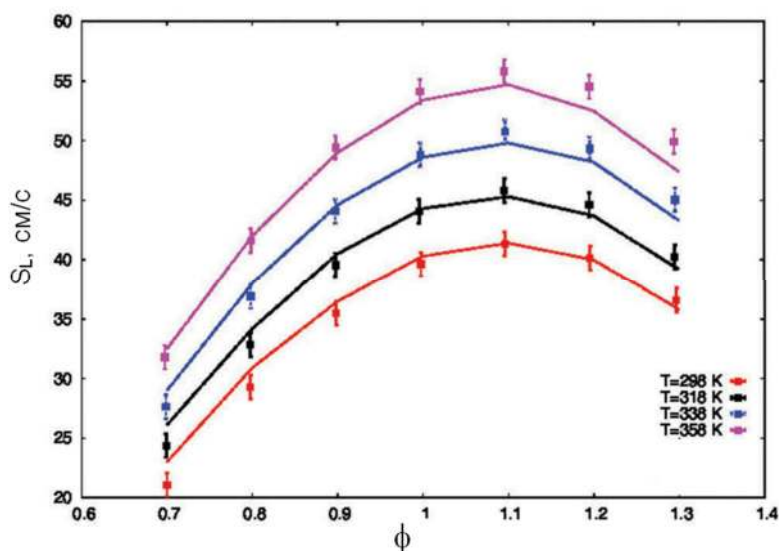


Рисунок 127. Скорость ламинарного горения (S_L) смесей ММА/воздух при атмосферном давлении и различной температуре исходной смеси. Точки – эксперимент [382], линии – моделирование.

Для выявления важных реакционных путей, к константам скорости которых наиболее всего чувствительна скорость распространения пламени, был проведен анализ чувствительности для бедной ($\phi=0.7$), стехиометрической ($\phi=1.0$) и богатой смеси ($\phi=1.3$). Диаграммы полученных коэффициентов чувствительности показаны на Рисунке 128. Как и ожидалось, реакции, приводящие к образованию реакционноспособных Н и ОН радикалов вместо менее активных, способствуют распространению пламени, причем скорость его распространения наиболее чувствительна к константе скорости главной реакции разветвления $\text{H} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{O} + \text{OH}$. Также нужно отметить, что первичные стадии деструкции горючего не имеют сколь либо существенного влияния на скорость горения в бедной и стехиометрической смеси, в то время как богатой смеси их вклад становится ощутимым.

Как уже отмечалось выше, более высокая точность модифицированной модели в сравнении с исходной в предсказании скорости горения MMA обусловлена изменениями констант скорости реакций отщепления H в аллильном, винильном и алкильном положении. “Обновленные” значения констант скорости указанных реакций отщепления H меньше тех, что использованы в исходной модели горения MMA – это, собственно, и позволило снизить рассчитанное значение скорости ламинарного горения пламени и, таким образом, добиться лучшего согласия с экспериментальными данными. Анализ чувствительности показывает интересную особенность, а именно, отрицательный коэффициент для H-отрыва в аллильном положении молекулы MMA, и, наоборот, положительный для H-отщепления в алкильном положении. Чтобы установить причину разного знака коэффициентов чувствительности этих реакций, был проведен ROP-анализ.

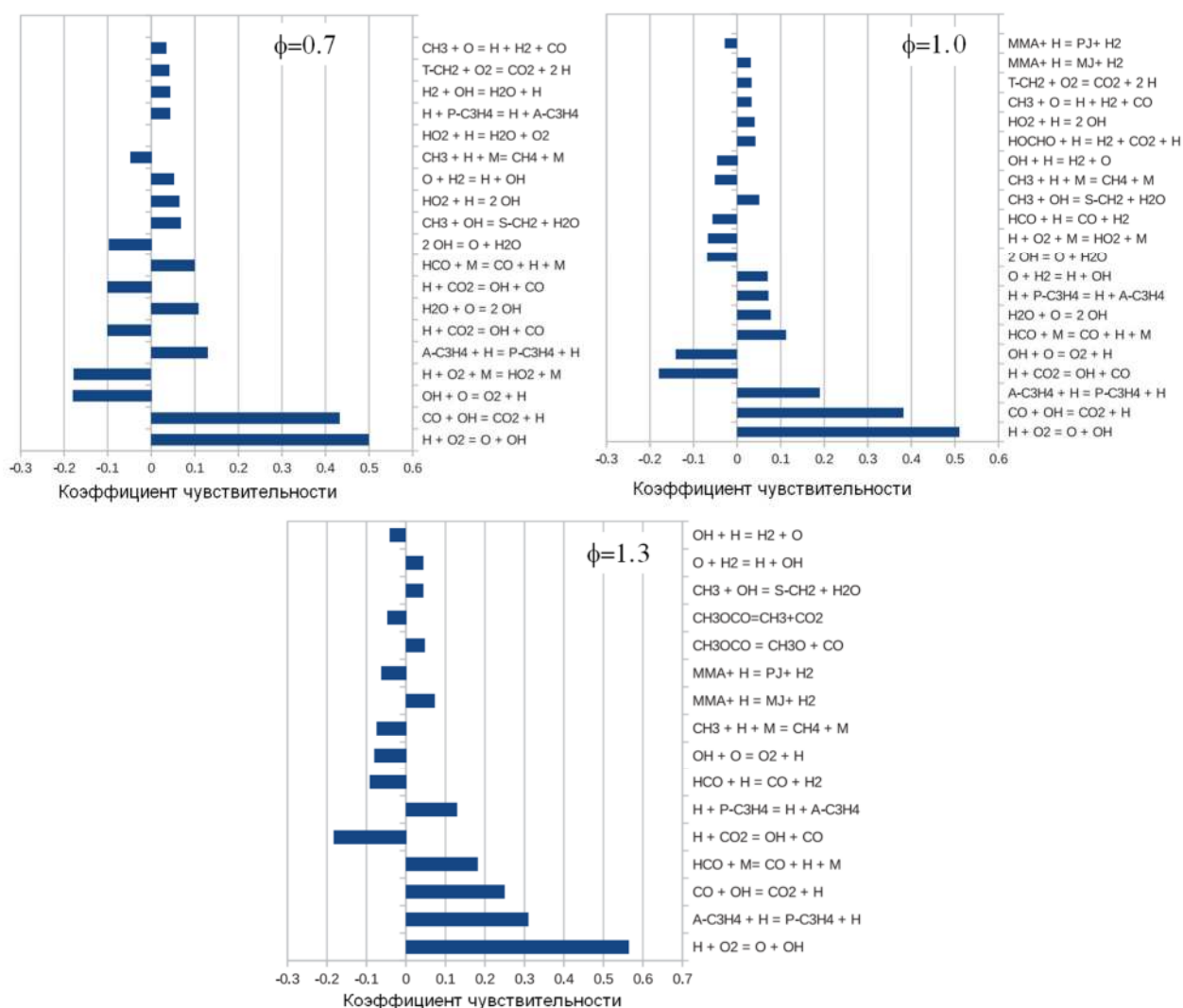
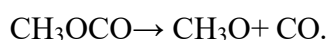
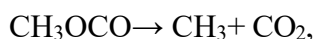


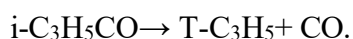
Рисунок 128. Коэффициенты чувствительности скорости горения бедной, стехиометрической и богатой смеси MMA/воздух при 1 атм и температуре свежей смеси 298 К. Показаны только реакции с коэффициентом чувствительности >0.03.

Отщепление Н в аллильном и винильном положении. Увеличение скорости отщепления Н в этих положениях приводит к образованию большего количества аллильных и винильных радикалов ММА, которые, в свою очередь, при фрагментации по β -положению образуют аллен, пропин и CH_3OCO (см. реакции 15 и 16 в Таблице 17). Хотя бимолекулярная реакция $\alpha\text{-C}_3\text{H}_4 + \text{H} \rightarrow \text{p-C}_3\text{H}_4 + \text{H}$ (и дальнейшие пути реакций аллена и пропина, которые не показаны на Рисунке 128) имеют положительные коэффициенты чувствительности, количество атомов Н, доступных для этой реакции, также уменьшается с увеличением скорости отщепления Н, что в итоге приводит к компенсации этих двух эффектов. На самом деле, более значительное влияние на предсказание скорости горения оказывает мономолекулярный распад радикала CH_3OCO :



Из них путь с образованием CO_2 – доминирующий [541], что также видно из ROP-анализа: на него приходится 70%, тогда как путь с образованием CO дает оставшиеся 30% в общую скорость расходования CH_3OCO . Из Рисунка 128 видно, что обе реакции имеют одинаковые коэффициенты чувствительности, но реакция с образованием CO_2 имеет отрицательный коэффициент чувствительности, а с образованием CO – положительный. Это объясняется тем, что CO_2 – стабильный конечный продукт, а CO – ключевой интермедиат, участвующий в реакции тепловыделения. Таким образом, увеличение скорости отщепления Н на аллильном и винильном участках приводит к образованию большего количества CH_3OCO , что значительно снижает скорость горения ММА.

Отщепление Н в алкильном положении. Рисунок 128 показывает, что реакция отщепления Н в этом положении демонстрирует положительный коэффициент чувствительности, что объясняется образованием промежуточных продуктов, которые в результате последующих реакций в конечном итоге приводят к образованию радикалов Н и ОН. ROP-анализ показывает, что алкильный ММА-радикал подвергается β -распаду (реакция 14 в Таблице 17) с образованием $i\text{-C}_3\text{H}_5\text{CO}$ и CH_2O . Единственным путем, по которому расходуется $i\text{-C}_3\text{H}_5\text{CO}$, является реакция



Другой продукт, формальдегид, при радикальной атаке образует формильные радикалы, которые затем образуют CO по известным реакциям. Моноксид углерода преимущественно расходуется в экзотермической реакции $\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$, которая, естественно, имеет положительный коэффициент чувствительности. Кстати говоря, Н расходуется в основном в реакции разветвления $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{OH}$, которая также имеет положительный коэффициент чувствительности, поскольку способствует распространению пламени.

Реакции присоединения Н и ОН к атому углерода с двойной С=С связью в ММА. Эти реакции (9 и 10 в Таблице 17) во всех исследованных смесях (от бедных до богатых) демонстрируют отрицательный коэффициент чувствительности (не показано на Рисунке 128). Это можно объяснить тем, что их продуктами являются CH_3COCH_3 (ацетон) и CH_3COCH_2 (радикал ацетона). В результате реакции отщепления Н при атаке радикалами Н и ОН почти 97% CH_3COCH_3 превращается в радикал CH_3COCH_2 , который фрагментируется с образованием кетена CH_2CO и CH_3 . В свою очередь, кетен при взаимодействии с Н распадается с образованием менее активного метила: $\text{CH}_2\text{CO} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CO}$.

Таким образом, примененный в работе двухэтапный подход разработки компактного механизма горения ММА оправдал ожидания. Созданная на первом этапе редуцированная схема реакций состоит в основном из элементарных стадий, ключевые из которых были проанализированы в свете последних кинетических исследований. Полученная в конечном итоге модель оказалась весьма удобной для последующего анализа в силу компактного размера.

6.6. Заключение по разделу 6.5

Разработана химико-кинетическая модель горения метилметакрилата, включающая 88 компонентов и 1084 реакций. Методом ЭИ-МПМС исследована структура ламинарного предварительно перемешанного пламени ММА при атмосферном давлении. Полученные экспериментальные данные по пространственному распределению реагентов, основных продуктов и многих интермедиатов использованы для проверки и уточнения модели. Механизм удовлетворительно описывает состав продуктов горения, а также ламинарные скорости горения в широком диапазоне коэффициентов избытка горючего ($\phi = 0.5\text{--}1.5$) при 1 атм. Всё это позволяет рекомендовать данную модель для дальнейшего применения для задач пожарной безопасности.

Анализ механизма показал наличие двух преимущественных каналов расходования ММА в пламени, которые составляют реакции отщепления атома водорода при атаке радикалами Н, ОН и О в аллильном и в алкильном положениях. Первый при этом дает больший вклад за счет образования резонансно стабилизированного радикала. В отличие от насыщенных эфиров, где преобладают реакции Н-отщепления, наличие двойной связи в молекуле ММА обуславливает существенный вклад реакций присоединения радикалов ОН и О по месту двойной связи, которые конкурируют с реакциями Н-отрыва.

ГЛАВА 7. БОГАТЫЕ СМЕСИ УГЛЕВОДОРОДОВ И КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ: СТРУКТУРА ПЛАМЕНИ И ОБРАЗОВАНИЕ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ САЖИ

Хорошо известно, что при горении кислородсодержащих топлив ПАУ и сажа образуются в меньших количествах, чем при горении C_xH_y углеводородов сопоставимой молекулярной массы [301, 542]. Это позволяет использовать оксигенаты в качестве присадок к традиционным топливам, снижающих образование этих вредных соединений. Было показано, что способность оксигенатов влиять на пути образования ПАУ и сажи зависит не только от количества атомов кислорода в молекуле, но и от химической структуры самой молекулы [543–546]. В связи с этим многие исследования были посвящены поиску и тестированию оксигенированных присадок среди спиртов, эфиров, сложных эфиров и кетонов [547]. Изучались различные представители этих классов как в качестве самостоятельных топлив, так и в качестве присадок к традиционным углеводородным топливам. Таким образом, поиск оксигенатов, которые, с одной стороны, позволяли бы снизить выбросы сажи, но при этом сами бы не являлись источником других вредных продуктов сгорания, стал мотивацией для многочисленных исследований. Поскольку обоснованный поиск могут обеспечить только фундаментальные знания о происходящих при горении процессах, целью многих из этих исследований являлось установление механизма и кинетики реакций при горении смесей оксигенатов с углеводородами.

Нашим коллективом также был сделан определенный вклад в этом направлении, и основные результаты изложены в настоящей главе. Для исследования разных объектов применялась одинаковая методология, а именно, методом ЭИ-МПС изучалась структура богатых пламен углеводородов, приближенно симулирующих горение традиционного горючего (бензин, дизельное топливо), а затем, часть топлива заменялась на исследуемый оксигенат, сохраняя при этом тот же самый коэффициент избытка горючего, и снова проводилось исследование структуры пламени. Основной задачей было получение экспериментальных данных о том, как произведенная замена топлива влияет на концентрации различных интермедиатов в пламени. Исследовались только богатые смеси, поскольку интерес представляли прежде всего промежуточные соединения, являющиеся предшественниками для образования ароматического кольца и ПАУ. Кроме того, внимание уделялось интермедиатам, специфичным для горения того или иного оксигената. Другой задачей являлась проверка доступных моделей химической кинетики на полученных данных. Для этого проводилось численное моделирование структуры экспериментально исследованных пламен, модели

анализировались на предмет выявления основных путей реакций, приводящих к образованию интересных соединений в рассмотренных условиях.

Глава состоит из трех разделов и заключения. В первом описаны результаты исследования пламен этилена и его смеси с этанолом. Этилен, как известно, является одним из важнейших и преобладающих промежуточных продуктов окисления и пиролиза углеводородов, поэтому пламя этилена – это хороший модельный объект для изучения кинетики образования первого ароматического кольца при горении алифатических углеводородов. Во втором и третьем разделе представлены результаты исследования влияния метилпентаноата и пропиленоксида, соответственно, на структуру пламени смеси н-гептан/толуол. Смесь н-гептан/толуол часто рассматривается как суррогат бензина или дизельного топлива при разработке моделей образования ПАУ, поскольку хорошо воспроизводит свойства реальных топлив, в частности, позволяет учесть наличие ароматических компонентов в их составе.

7.1. Смеси этилен/этанол

В данном разделе представлены результаты исследования влияния этанола на структуру богатого пламени этилена при атмосферном давлении. Целью являлось установление механизма влияния замещения части этилена этанолом на образование различных промежуточных компонентов в пламени, прежде всего, оксигенатов и предшественников сажи. С помощью ЭИ-МПС и численного моделирования мы изучили и сравнили структуру двух плоских предварительно перемешанных богатых пламен с одинаковым коэффициентом избытка горючего $\phi = 1,7$: одно из них – пламя чистого этилена, а другое – пламя смеси этилен/этанол = 50%/50%. Пламена стабилизировались на плоской горелке с 16-мм матрицей, температура которой поддерживалась равной 363 К. Молярные составы смесей были следующими: $C_2H_4/O_2/O_2/Ar = 0,088/0,155/0,757$ и $C_2H_4/C_2H_5OH/O_2/Ar = 0,044/0,044/0,155/0,757$. В обоих пламенах расход свежей смеси через горелку составлял $25,8 \text{ см}^3/\text{с}$ (при 298 К и 1 атм).

Численное моделирование проводилось с использованием трех различных детальных химико-кинетических механизмов. Первый механизм (обозначен далее как “Механизм 1”) представлял собой сборку из двух блоков реакций: блок для описания горения низших углеводородов, предложенный Френклагом и соавторами [207, 548], и блок первичных реакций окисления этанола (из механизма Маринова [549]). Базовый механизм Френклаха и др. включает пиролиз и окисление C_1 и C_2 компонентов, образование более тяжелых линейных углеводородов (до C_6), образование бензола и дальнейшие реакции образования и укрупнения полициклических ароматических углеводородов (до пирена), а также реакции их окисления. Блок реакций для этанола включал реакции отщепления H и его мономолекулярный распад, а также последующие

реакции образующихся продуктов, которые в конечном итоге приводили к формированию компонентов, уже включенных в базовый механизм. Полученный механизм включал 121 компоненту и 708 реакций, из которых 20 компонентов и 164 реакции были взяты из механизма окисления этанола Маринова. Второй механизм (Механизм 2) был скомбинирован аналогично первому с той лишь разницей, что в качестве базовой платформы был использован механизм USC-Mech-II, разработанный Вангом и соавторами [24]. Полученный механизм включает 116 компонентов и 823 реакции, из которых 5 компонентов и 39 реакций были взяты из механизма Маринова для окисления этанола. Оба механизма доступны в формате Chemkin как дополнительный материал к статье [550]. В качестве третьего механизма (Механизм 3) использован механизм Коннова [551] для горения низших углеводородов. Он включает реакции этанола, поэтому использовался в том виде, в котором предложил разработчик. Механизм включает 1208 реакций с участием 127 компонентов.

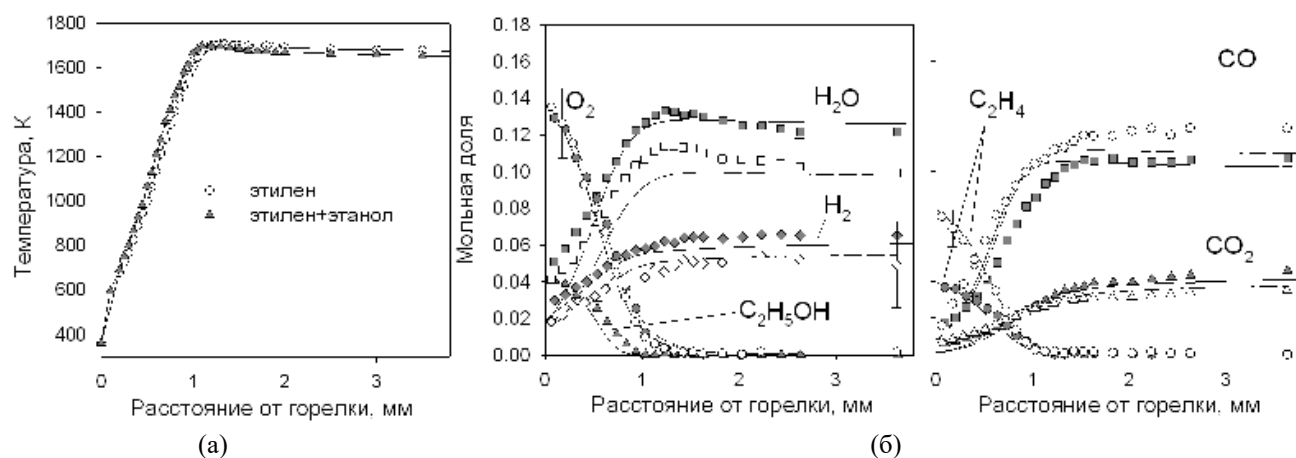


Рисунок 129. (а) Измеренные профили температуры в пламенах; (б) профили мольных долей реагентов и основных продуктов горения в пламени этилена и смеси этилен/этанол (50%/50%). Точки - эксперимент, линии - моделирование (Механизм 1). Светлые точки и сплошные линии - пламя C_2H_4 ; темные точки и пунктир – пламя C_2H_4/C_2H_5OH .

На Рисунке 129 представлены измеренные профили температуры в пламенах этилена и смеси этилен/этанол, а также сопоставлены измеренные и рассчитанные профили мольных долей реагентов (C_2H_4 , O_2 , C_2H_5OH) и основных продуктов (CO , CO_2 , H_2 , H_2O) в обоих пламенах. Как видно, замена 50 % этилена на этанол не приводит к существенному изменению распределения температуры: ширина зоны пламени остается практически неизменной (около 1 мм), а температура в зоне продуктов горения если и отличается, то в пределах погрешности измерения, и составляет примерно 1680 K. Тот факт, что распределение температуры в обоих пламенах практически одинаково, облегчает сравнительный анализ состава промежуточных продуктов горения и кинетики их образования, поскольку одной высоте над горелкой соответствует одинаковая температура в пламенах.

Различные механизмы дают одинаковые предсказания профилей мольной доли основных компонентов пламени, поэтому на Рисунке 129 показаны только расчеты с использованием Механизма 1. Сразу следует отметить, что согласие между расчетом и экспериментом для профилей мольной доли этих соединений вполне хорошее. Можно видеть, что частичная замена этилена этанолом приводит к изменению состава конечных продуктов, а именно, к увеличению мольных долей CO_2 , H_2O и H_2 и уменьшению мольной доли CO . Ширина зоны пламени, при этом не изменяется.

На Рисунке 130 представлены профили мольных долей метана, ацетилена, ацетальдегида, а также суммарные профили формальдегида и этана в пламенах чистого этилена и этилена с добавкой этанола. Максимальные мольные доли этих соединений в исследованных пламенах находятся в диапазоне 0.1–0.8%.

Экспериментальные данные и расчёты по трём кинетическим механизмам показывают, что мольная доля метана во всех случаях имеет максимум в зоне пламени на высоте 0.5–1.0 мм над поверхностью горелки. Метан не полностью расходуется в пламени, и его ненулевая мольная доля присутствует в конечных продуктах. Согласно эксперименту, добавка этанола приводит к незначительному снижению мольной доли метана в пламени. Однако все три механизма предсказывают обратный эффект: в смеси этилен/этанол мольная доля метана увеличивается в зоне до 1 мм над горелкой.

Согласно экспериментальным данным, суммарная максимальная мольная доля формальдегида и этана в пламени смеси этилен/этанол примерно на 30% выше, чем в пламени чистого этилена (Рисунок 130). Моделирование также подтверждает этот эффект. При этом расчёты показывают, что увеличение суммарной мольной доли связано исключительно с ростом содержания формальдегида, тогда как концентрация этана, наоборот, снижается. Таким образом, добавка этанола способствует образованию формальдегида.

Эксперимент показывает, что максимальная мольная доля ацетилена в пламени этилена достигает 0.8% на высоте около 1 мм от поверхности горелки. В пламени этилен/этанол максимум также наблюдается на этой высоте, но его величина снижается до ~0.6%. В обоих случаях концентрация ацетилена монотонно уменьшается по мере удаления от поверхности горелки. Все три механизма адекватно воспроизводят экспериментальные данные вблизи зоны максимума, однако в области продуктов горения различия становятся заметными: механизмы 1 и 2 предсказывают слишком медленное снижение концентрации, тогда как только механизм 3 (модель Коннова) описывает убывание, близкое к наблюдаемому в эксперименте. Например, на высоте 3.5 мм мольная доля ацетилена уменьшается примерно в четыре раза от максимального значения, что хорошо согласуется с измерениями.

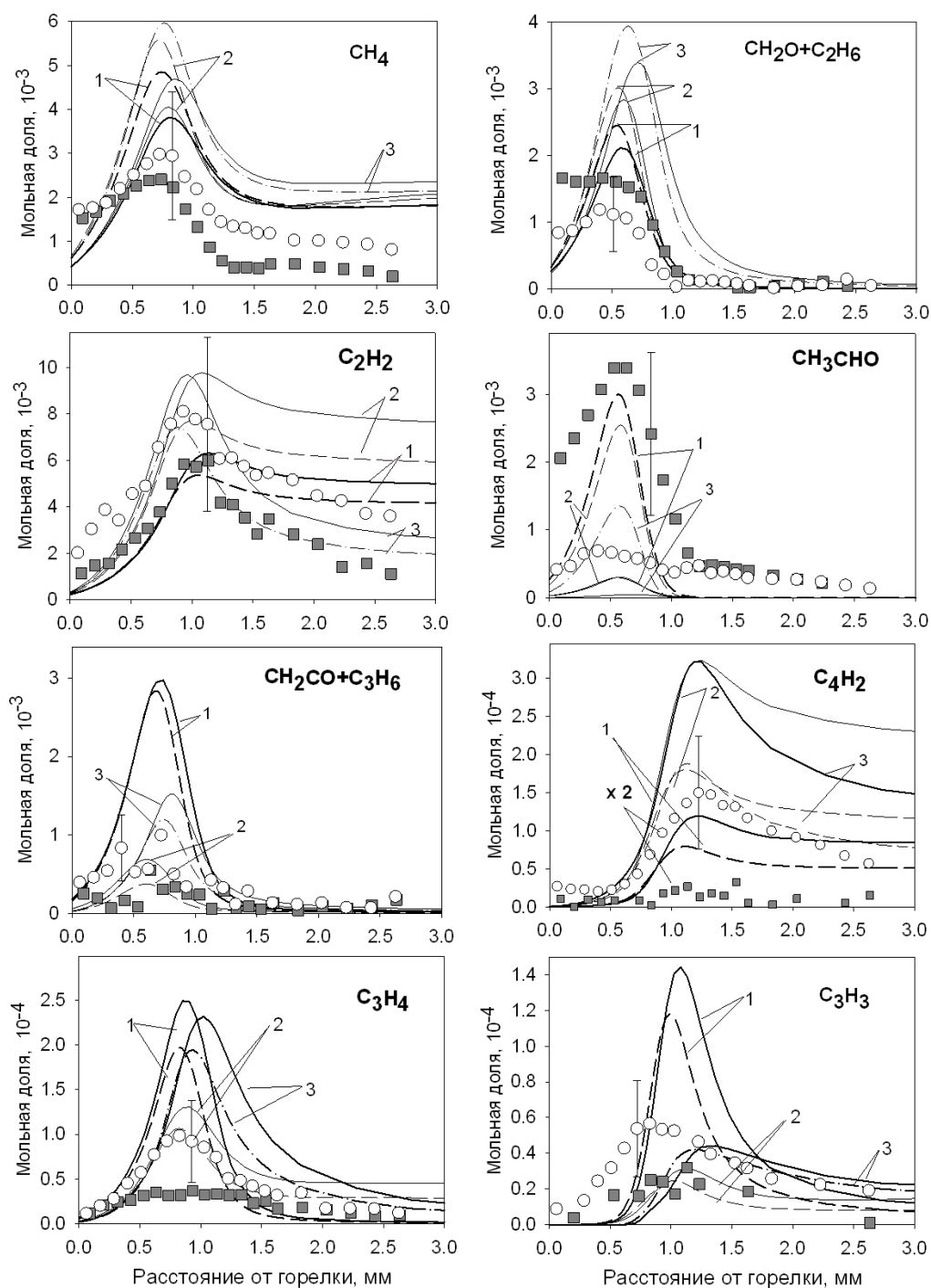


Рисунок 130. Профили мольных долей интермедиатов (метан, формальдегид+этан, ацетилен, ацетальдегид, кетен+пропен, диацетилен, аллен+пропин, пропаргил) в пламени этилена и смеси этилен/этанол (50%/50%). Точки - эксперимент, линии – моделирование (цифры 1, 2 и 3 указывают номера используемых механизмов). Светлые точки и сплошные линии - пламя C_2H_4 ; темные точки и пунктир – пламя C_2H_4/C_2H_5OH .

Диацетилен (C_4H_2) также демонстрирует заметную зависимость от добавки этанола. Эксперимент показывает, что его максимальная концентрация в пламени этилен/этанол примерно в 5 раз ниже, чем в чистом этиленовом пламени (Рисунок 130). Все три механизма предсказывают уменьшение содержания C_4H_2 , однако оно значительно слабее, чем в

эксперименте. Кроме того, подобно тому, как наблюдалось в случае ацетилена, эксперимент демонстрирует его практически полное расходование в зоне продуктов горения, тогда как из моделей только механизм 3 предсказывают аналогичную тенденцию.

Ацетальдегид, как видно из Рисунка 130, в пламени этилен/этанол образуется в значительно больших количествах, чем в пламени чистого этилена. Этот результат закономерен, поскольку ацетальдегид является основным продуктом окисления этанола. В то же время экспериментальные данные могут быть несколько завышены из-за возможного вклада пропана ($m/z = 44$). Следует отметить, что количественно концентрации ацетальдегида в пламенах хорошо описывает механизм 1 (на базе механизма Френклаха).

Экспериментальные данные свидетельствуют о снижении суммарной концентрации пропена и кетена при добавке этанола в пламя (Рисунок 130). Аналогичный результат качественно воспроизводится всеми тремя механизмами. Однако, максимальные значения суммарной мольной доли этих компонентов механизмами предсказываются по-разному в интервале от $0,7 \times 10^{-3}$ до $3,0 \times 10^{-3}$. При этом в количественном плане механизм 2 (на базе USC-Mech II) наиболее точен в описании экспериментального результата как для чистого этилена, так и для смеси с этанолом.

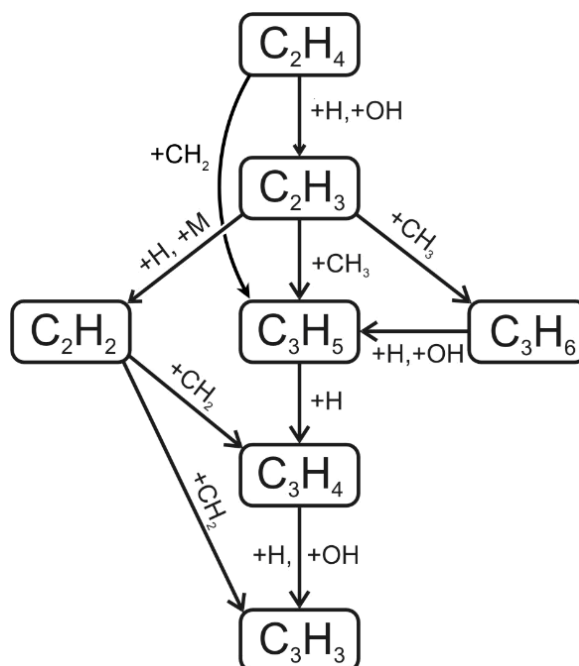


Рисунок 131. Схема основных путей образования пропаргила (C_3H_3) в пламени этилена.

На Рисунке 130 приведены профили мольных долей аллена и пропина (обозначены как C_3H_4), а также пропаргила (C_3H_3). Все три механизма удовлетворительно воспроизводят распределение C_3H_4 в обоих пламях и, как и эксперимент, предсказывают снижение максимальной мольной доли при добавлении этанола. Более сложная ситуация наблюдается для

пропаргила. В эксперименте сигнал на $m/z = 39$ ($C_3H_3^+$) регистрировался при энергии ионизирующих электронов 12 эВ, что выше, чем в ряде других работ (9.9 эВ [89]). При таких условиях возможно небольшое (до 10%) влияние фрагментации C_3H_4 и C_4H_6 (1,3-бутадиена) на интенсивность сигнала [107]. Для проверки этого эффекта была проведена калибровка установки по смеси 1,3-бутадиен/Ar, а также зарегистрирован сигнал при $m/z = 54$. Полученные данные показали, что концентрация 1,3-бутадиена в пламени не превышает 50 ppm, а его вклад в сигнал при $m/z = 39$ составляет менее 4%. Кроме того, измеренные кривые эффективности ионизации не указывают на существенные вклады от других фрагментов. Следовательно, в наших условиях основной вклад в сигнал на $m/z = 39$ действительно связан с C_3H_3 .

Таблица 18. Вклады в интегральную скорость образования промежуточных соединений по реакционным путям, представленным на Рисунке 131.

Реакционный путь	Процентный вклад в интегральную скорость образования продукта		
	Механизм 1	Механизм 2	Механизм 3
$\alpha C_3H_4 \rightarrow C_3H_3$	71.2	11.6	14.5
$C_2H_2 \rightarrow C_3H_3$	25.7	60.8	21.8
$\alpha C_3H_5 \rightarrow \alpha C_3H_4$	90.8	53.5	38.0
$C_2H_3 \rightarrow \alpha C_3H_5$	51.0	расходуется	-
$C_2H_4 \rightarrow \alpha C_3H_5$	9.2	48.5	-
$C_2H_4 \rightarrow C_2H_3$	93.0	89.0	92.2
$C_2H_3 \rightarrow C_3H_6$	18.0	16.4	81.0
$C_3H_6 \rightarrow \alpha C_3H_5$	30.1	50.0	88.6
$C_2H_3 \rightarrow C_2H_2$	89.5	79.0	69.8
$C_2H_2 \rightarrow \alpha C_3H_4$	расходуется	расходуется	29.4

Экспериментальные данные показывают, что максимальная мольная доля пропаргила в обоих пламенах достигается на высоте 0.7–1.2 мм над поверхностью горелки. При этом в пламени этилен/этанол её значение примерно вдвое ниже, чем в пламени чистого этилена. Все три механизма предсказывают снижение содержания C_3H_3 при добавке этанола, однако в расчётах

уменьшение оказывается менее выраженным (около 1.2 раза против двухкратного в эксперименте). Аналогичные результаты ранее были получены нами при пониженном давлении [427], а также в исследованиях пламен топливной смеси пропен+этанол при 40 мбар [438], где эксперимент показал уменьшение C_3H_3 в 2.2–2.5 раза, тогда как модель CRECK [493] предсказала уменьшение лишь в ~1.4 раза. Таким образом, недооценка влияния кислородсодержащих добавок на концентрацию пропаргила — общая особенность рассмотренных кинетических механизмов.

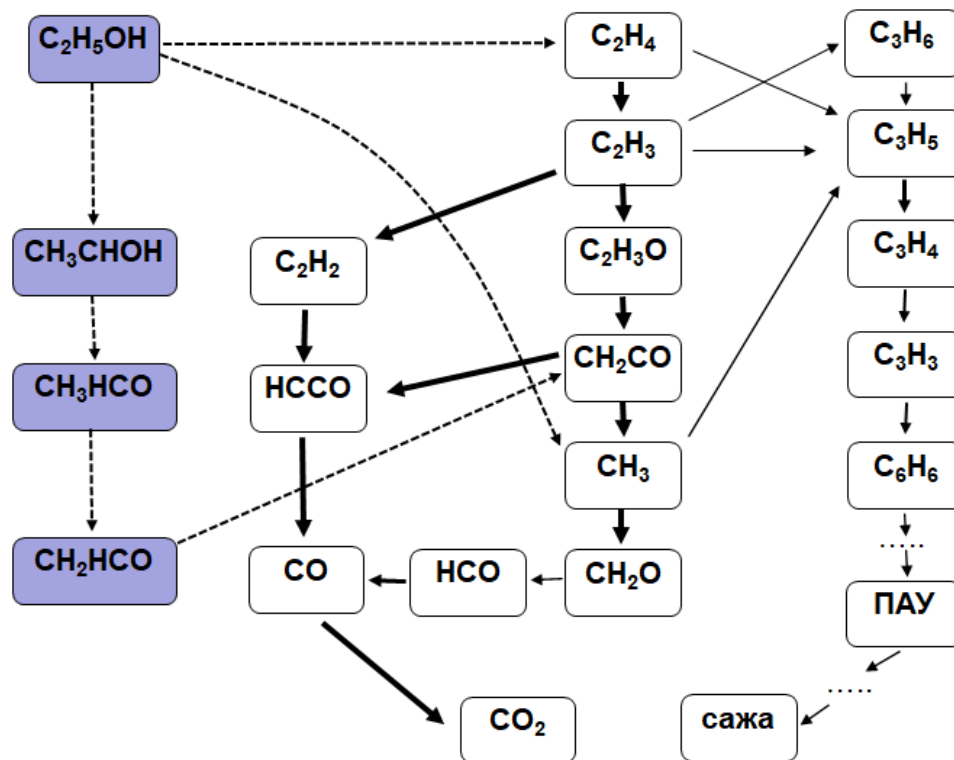


Рисунок 132. Схема путей превращения горючей смеси этилен/этанол в богатом пламени.

Для выявления причин снижения концентрации пропаргила был проведён анализ путей его образования. Согласно всем трём механизмам, он образуется в пламенах на 1.0–1.3 мм над горелкой. На Рисунке 131 показаны основные пути образования C_3H_3 в пламени этилена, а в Таблице 18 представлены количественные данные о вкладах каждого из путей в общую интегральную скорость образования компонента, согласно разным механизмам.

По механизму 1 главным предшественником пропаргила является аллен, который реагирует с радикалами Н и ОН ($aC_3H_4 + H \rightarrow C_3H_3 + H_2$, $aC_3H_4 + OH \rightarrow C_3H_3 + H_2O$), что обеспечивает 71.2% скорости образования C_3H_3 . Важный вклад (25.7%) вносит также реакция ацетилена с CH_2 ($C_2H_2 + CH_2 \rightarrow C_3H_3 + H$). Аллен, в свою очередь, образуется из аллильного радикала aC_3H_5 , который, в свою очередь образуется в реакции винильного радикала C_2H_3 с метилом либо напрямую по реакции этилена с CH_2 .

Для механизмов 2 и 3 картина несколько отличается. В частности, по механизму 2 ведущим предшественником пропаргила является ацетилен, тогда как по механизму 3 важную роль играет пропен, из которого при атаке радикалами Н и ОН образуется аллил, далее превращающийся в C_3H_4 и C_3H_3 . Несмотря на эти различия, во всех механизмах прослеживается общая последовательность превращений: $C_2H_4 \rightarrow C_2H_3 \rightarrow C_2H_2 \rightarrow C_3H_4 \rightarrow C_3H_3$.

При добавке этанола значительная часть его расходуется по каналам, не связанным с образованием пропаргила. Это продемонстрировано на схеме основных путей превращения смеси этилен/этанол (Рисунок 132). Так, по механизму 1 около 46% этанола превращается в этилен или этильный радикал ($C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4 + H_2O$ или $C_2H_5OH \rightarrow C_2H_5 + OH$), тогда как остальные 54% образуют кислородсодержащие промежуточные соединения - формальдегид (CH_2O) и кетен (CH_2CO), которые далее окисляются до CO и CO_2 , минуя путь образования C_3H_3 . По механизмам 2 и 3 доля этанола, превращающегося в этилен, составляет 44% и 39% соответственно. Таким образом, снижение концентрации пропаргила в смеси этилен/этанол связано с перераспределением потока углерода в пользу кислородсодержащих продуктов, которые в дальнейших реакциях не дают образуют C_3H_3 и, следовательно, предшественников сажи.

Таким образом, резюмируя вышесказанное, можно сказать, что проведенное исследование позволило выявить основные тенденции влияния этанола на состав продуктов в богатом пламени этилена при атмосферном давлении. Замещение части этилена этанолом приводит к снижению мольных долей углеводородов C_xH_y (C_2H_2 , C_3H_3 , C_3H_4 , C_3H_5) и увеличению концентраций кислородсодержащих соединений (формальдегид, кетен, ацетальдегид). Показано, что механизмы качественно описывают структуру исследуемых пламен и удовлетворительно предсказывают общую тенденцию влияния добавки этанола на мольные доли основных промежуточных продуктов в пламени этилена. Некоторые расхождения между данными измерений и результатами моделирования, полученными с помощью моделей, основанных на механизмах Френклаха и USC II, наблюдались для ацетилена и диацетилена в зоне продуктов горения, что указывает на необходимость дальнейшего анализа кинетики расходования ацетилена в богатых пламенах углеводородов.

7.2. Смеси н-гептан/толуол/метилпентаноат

Влияние метиловых эфиров жирных кислот на процессы образования предшественников ПАУ при горении традиционных углеводородов изучалось путем сравнения структуры богатого пламени смеси н-гептан/толуол (7/3 по объему жидкости при 25⁰С и 1 атм) и смеси н-гептан/толуол/метилпентаноат (7/3/10 по объему жидкости). Другими словами, топливо для второго пламени было приготовлено путем замены половины жидкой смеси н-гептан/толуол на жидкий метилпентаноат. Исследуемые смеси топливо/O₂/Ar имели одинаковый коэффициент избытка горючего $\phi = 1,75$ и одинаковое молярное содержание аргона (75 %). Отношение C/O при этом немного различалось и составляло соответственно 0,59 и 0,57. Молярный состав смесей был следующим: н-гептан/толуол/O₂/Ar = 2,29%/1,36%/21,36%/75% и н-гептан/толуол/МП/O₂/Ar = 1,26%/0,75%/2,0%/21,35/75%. Пламена стабилизировались на горелке с 16-мм матрицей, которая поддерживалась при температуре 120⁰С, используя полиметилсилоксановую жидкость в качестве теплоносителя. Расход свежей смеси в обоих пламенах составлял 16,5 см³/с при 293 К и 1 атм. Исследование структуры пламен проводилось методом ЭИ-МПС.

Численное моделирование проводилось с использованием детального химико-кинетического механизма, который был скомпонован из двух механизмов, предложенных в литературе: один для горения смеси н-гептан/толуол, а другой – для горения метилпентаноата. Для описания окисления н-гептана и толуола, а также низших углеводородов, включая компоненты, которые участвуют в образовании ПАУ (этилен, ацетилен, пропаргил, циклопентадиенил, бензол и др.), был использован детальный химико-кинетический механизм, предложенный Дирренбергером и соавторами [552] для горения смеси н-гептан/толуол/изооктан. Он включает 303 компоненты и 2277 реакций, в том числе реакции образования ПАУ (до 2 колец). Авторы [552] показали, что этот механизм хорошо предсказывает экспериментальные данные по скорости ламинарного горения смеси н-гептан/толуол/изооктан и чистых углеводородов. Блок первичных реакций окисления метилпентаноата и его специфичных продуктов (всего 47 соединений и 195 реакций) был взят из механизма горения МП, который был разработан в том числе авторами нашей группы [354]. Полученный механизм включал в итоге 350 компонентов и 2472 реакции. Файлы механизма приложены как дополнительный материал к статье [553].

Измеренные в пламенах чистой смеси н-гептан/толуол и смеси добавлением метилпентаноата профили температуры (Рисунок 133) отчетливо демонстрируют, что хотя максимальная температура пламени практически не изменяется при замене части исходного горючего на МП, положение фронта пламени смещается вниз по потоку, т.е. фактически ширина

зоны пламени увеличивается примерно на 0,3 мм (с 1,7 до 2 мм). Это говорит о том, что, скорость горения смеси с добавлением МП ниже.

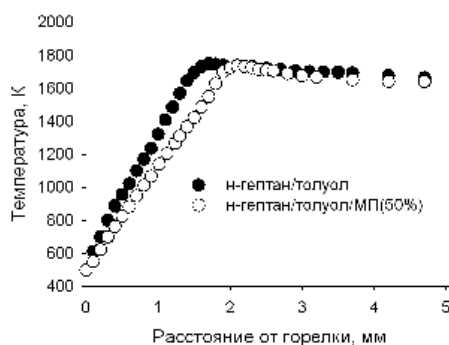


Рисунок 133. Температурные профили, измеренные термопарой в пламенах смеси н-гептан/толуол и н-гептан/толуол/метилпентаноат.

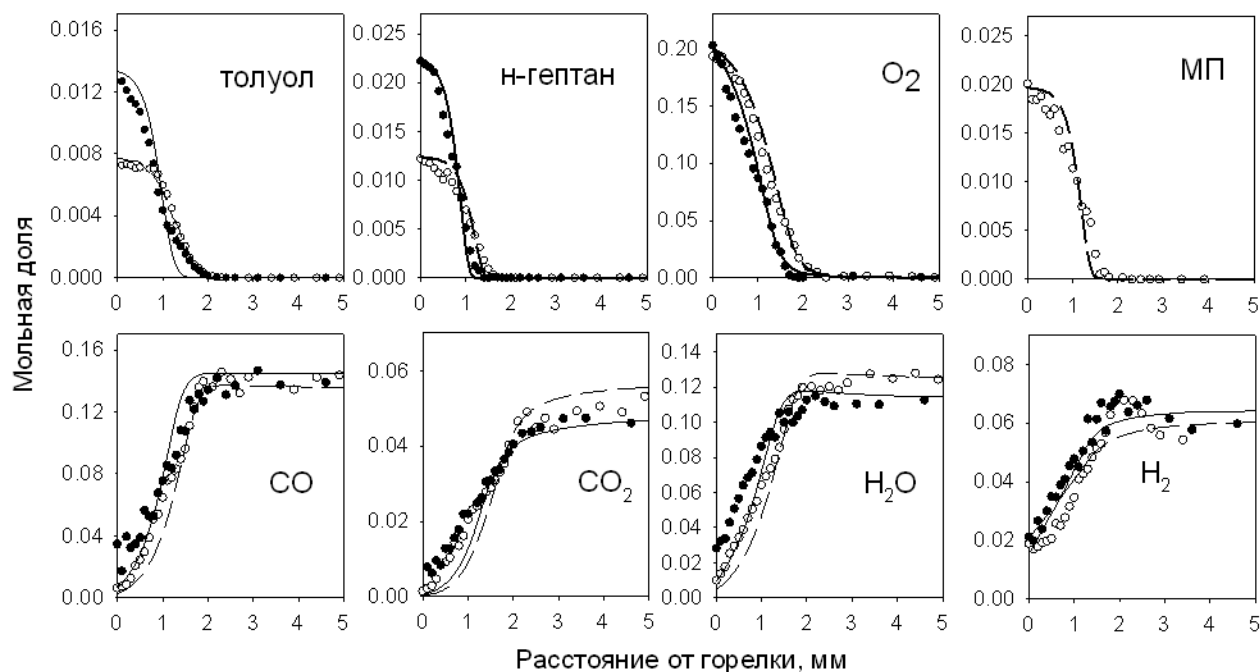


Рисунок 134. Профили мольных долей реагентов и основных стабильных продуктов в пламени топливной смеси н-гептан/толуол и смеси н-гептан/толуол/метилпентаноат. Символы - эксперимент; линии - моделирование. Темные символы и сплошные линии – пламя смеси н-гептан/толуол. Светлые символы и пунктир - пламя смеси н-гептан/толуол/МП.

Сравнение рассчитанных и измеренных профилей мольных долей реагентов и основных продуктов в пламенах (Рисунок 134) показывает, что используемый механизм довольно хорошо описывает экспериментальные данные. Наблюдается типичная для богатых пламен химическая структура: в продуктах горения высока концентрация H_2 и CO , при этом из-за довольно большого коэффициента избытка горючего мольная доля CO превышает мольную долю CO_2 примерно в 3 раза. Примечательно, что, как по результатам расчета, так и по результатам эксперимента, добавление МП приводит к небольшому увеличению мольной доли CO_2 и небольшому

уменьшению мольной доли CO в зоне продуктов. Подобная картина наблюдалась многими исследователями, которые изучали состав продуктов горения пламен углеводородов с добавками оксигенатов.

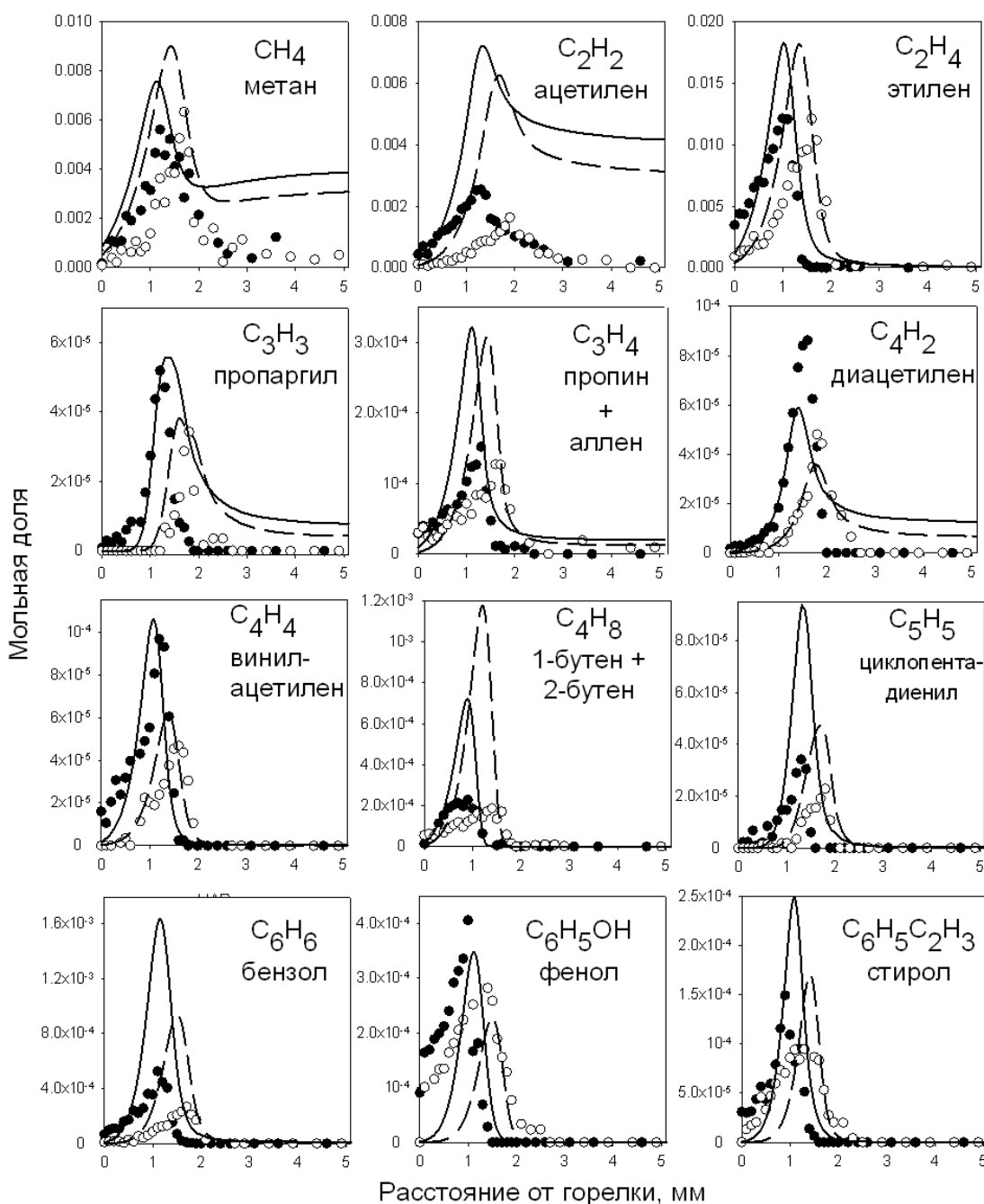


Рисунок 135. Профили мольных долей интермедиатов, обнаруженных в пламени смеси н-гептан/толуол и смеси н-гептан/толуол/метилпентаноат. Символы - эксперимент; линии - моделирование. Темные символы и сплошные линии – пламя смеси н-гептан/толуол. Светлые символы и пунктир - пламя смеси н-гептан/толуол/МП.

На Рисунке 135 показано сравнение измеренных и рассчитанных профилей мольных долей промежуточных продуктов, обнаруженных экспериментально в пламени. Снова можно

видеть сдвиг положения пламени вниз по потоку при добавлении МП: положения максимумов профилей смещаются примерно на 0,3-0,4 мм от горелки. Для ряда соединений можно говорить о вполне приемлемом количественном согласии между экспериментом и предсказаниями модели, в частности, это справедливо для этилена, пропаргила, диацетилен и винилацетилен. Хотя расчетные значения превышают примерно в 2 раза измеренные максимальные мольные доли метана, C_3H_4 , циклопентадиенила (C_5H_5) и стирола ($C_6H_5C_2H_3$), а для фенола, наоборот, они немного ниже, всё же они не выходят за пределы ошибки измерений. Однако следует обратить внимание на значительные расхождения между предсказаниями и измерениями для ацетилен, 1,3-бутадиена (C_4H_6), C_4H_8 (1-бутен+2-бутен) и бензола: расчетные значения их максимальных мольных долей в 3 и более раз отличаются от измеренных, то есть выходят за рамки экспериментальной погрешности и, по-видимому, связаны с неточностью констант скоростей реакций в механизме, отвечающих за образование и расходование этих компонентов. Равно как и во многих других богатых пламенах, в пламенах исследуемых смесей химико-кинетический механизм дает завышенную концентрацию метана и ацетилен в зоне конечных продуктов. Эта проблема будет более подробно обсуждаться в ниже.

Интермедиаты, профили мольной доли которых показаны Рисунке 135, можно условно разделить на две группы по степени влияния замещения части исходного топлива метилпентаноатом: на одни это влияние незаметно, а на другие - весьма существенно. Так, добавление МП не сказывается на максимальной мольной доле таких интермедиатов, как метан, этилен, C_3H_4 и пропилен. Что касается олефинов (этилен и пропилен), то это можно объяснить следующим образом. Основные элементарные реакции окисления метиловых и этиловых эфиров с длинной алкильной цепью (более C_4) [232] аналогичны тем, что имеют место при окислении н-алканов [50]. Как правило, в качестве реакций инициирования разложения топлива выступают мономолекулярный распад или отщепление H. В результате образуются алкильные (алкил-эфирные) радикалы. При высоких температурах (выше 800 K), характерных для пламени, доминирующим путем распада этих радикалов является фрагментация по C-C связи в β -положении с образованием олефинов (или эфиров с ненасыщенной алкильной цепью). Эти соединения, в свою очередь, вступают в те же реакции, что и исходные молекулы топлива, и участвуют в других реакциях, характерных для соединений с одной двойной связью, с образованием еще более легких алкенов и других продуктов.

В Таблице 19 перечислены обнаруженные экспериментально интермедиаты, максимальная мольная доля которых уменьшается при добавлении метилпентаноата, а также значения параметра $R = [(X_0 - X_{МП})/X_0] \times 100\%$, где X_0 и $X_{МП}$ - максимальная мольная доля интермедиата в пламени без МП и с добавлением МП, соответственно. Этот параметр

вычислялся как по расчетным (R_{calc}), так и по экспериментальным (R_{exp}) данным, и показывает относительное снижение концентрации интермедиата с добавкой МП. Хотя абсолютная мольная доля промежуточных продуктов в пламени была определена, условно говоря, с точностью до коэффициента 2, погрешность R_{exp} значительно ниже, поскольку она определяется только статистической ошибкой измерения сигнала соответствующего пика массы.

Таблица 19. Интермедиаты, мольные доли которых уменьшаются при замещении 50% смеси н-гептан/толуол на метилпентаноат. R – относительное снижение максимальной мольной доли в пламени при добавлении МП.

Интермедиат	R_{calc} , %	R_{exp} , %
Ацетилен	15	36±10
Пропаргил	32	34±10
Диацетилен	38	43±9
Винилацетилен	40	50±9
Циклопентадиенил	49	32±10
Бензол	44	57±6
Фенол	35	30±10
Стирол	44	31±10

Как видно из Таблицы 19, для большинства соединений R_{calc} и R_{exp} находятся в удовлетворительном согласии, но для ацетилена, циклопентадиенила и бензола различие достаточно велико. Для ацетилена и бензола механизм предсказывает меньший эффект добавки МП, чем обнаружено экспериментально, а для циклопентадиенила, наоборот - больший. Интересно отметить, что как по расчетам, так и по данным эксперимента, добавление МП в смесь н-гептан/толуол приводит к снижению мольных долей практически всех интермедиатов на 30-57%. Единственным исключением является ацетилен, значение R_{calc} для которого составляет всего 15 %, (в эксперименте - 36 %).

При переходе от пламени н-гептан/толуол к пламени н-гептан/толуол/МП мольные доли н-гептана и толуола уменьшаются на 45 %. Ранее в ряде работ, посвященных изучению влияния добавок оксигенатов (этанол, диметилловый эфир и др.) на концентрацию предшественников ПАУ и сажи в пламенах различных углеводородов [233, 436, 554], было показано, что основной причиной снижения их концентрации в пламени является замещение топлива, являющегося,

собственно, источником предшественников ПАУ, на оксигенаты, при сгорании которых в тех же условиях ПАУ и сажа не образуются или образуются, но в значительно меньшем количестве. Таким образом, если в нашем случае значение R для какого-либо интермедиата близко к 45%, то снижение его концентрации, скорее всего, связано с эффектом замещения части исходной топливной смеси на метилпентаноат.

Как видно из таблицы, R_{exp} для ацетилен, диацетилен, винилацетилен, 1,3-бутадиена согласуется с R_{calc} в пределах экспериментальной погрешности. Значения R_{exp} для пропаргила, циклопентадиенила, фенола и стирола немного ниже 45%. Только для бензола максимальная мольная доля уменьшается более чем на 45 % (57 %), хотя согласно моделированию R_{calc} составляет 44 %. Таким образом, можно сделать вывод, что уменьшение мольной доли этих соединений более или менее близко к 45 %. С одной стороны, это подтверждает упомянутый выше факт о влиянии замещения «сажистых» н-гептана и толуола на «не образующий сажу» метилпентаноат. Это совершенно очевидно для таких промежуточных продуктов, как бензол, фенол и стирол, поскольку их основным источником в пламени является толуол. С другой стороны, для других интермедиатов это утверждение сомнительно, поскольку ацетилен, пропаргил, диацетилен, винилацетилен, 1,3-бутадиен, циклопентадиенил также присутствуют в значительных количествах в пламени чистого метилпентаноата. Эти промежуточные продукты играют важную роль в образовании ПАУ.

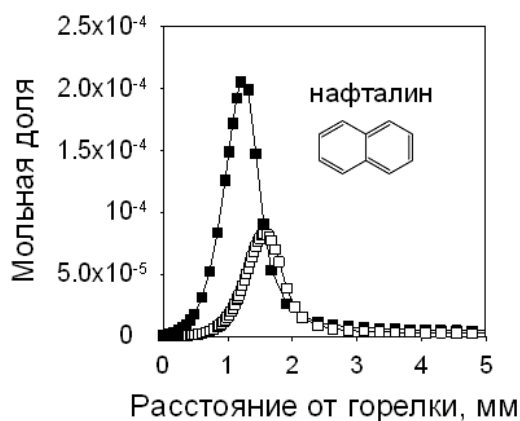


Рисунок 136. Рассчитанные профили мольной доли нафталина в пламени без МП (темные символы) и с добавлением МП (светлые символы).

Не удалось, к сожалению, экспериментально измерить концентрации ПАУ в пламенах, и, соответственно, проверить, насколько механизм адекватен в их предсказании. Тем не менее, в силу того что он вполне резонно описывает мольные доли большинства более легких интермедиатов-предшественников ПАУ, мы провели анализ основных путей образования одного из простейших представителей ПАУ – нафталина. Он имеет два ароматических кольца и может

рассматриваться как простая удобная модель для более детального изучения механизма влияния добавки оксигената на концентрацию ПАУ. Рассчитанные профили мольной доли нафталина в пламенах показаны на Рисунке 136. Как видно, максимум его концентрации снижается примерно на 60% при добавлении МП, то есть эффект МП не является просто аддитивным.

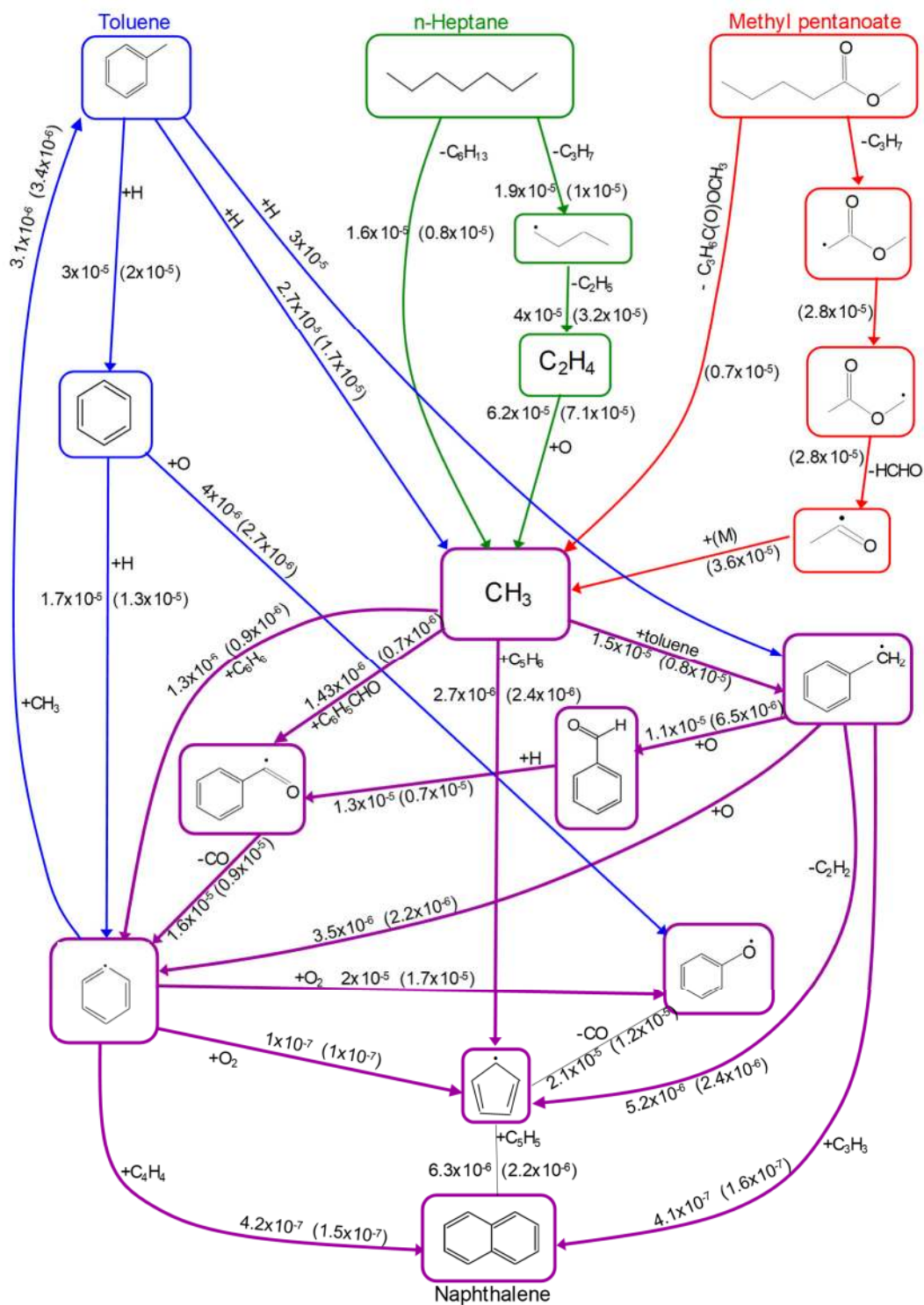


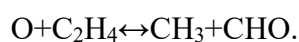
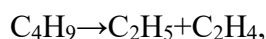
Рисунок 137. Основные реакционные пути, приводящие к образованию нафталина в пламени без МП и с добавлением МП при температуре 1482 К (на расстоянии 1,2 и 1,6 мм от горелки соответственно). Числовые значения у стрелок - скорости соответствующих реакций (моль/см³с) в пламени без добавки МП и (в скобках) с добавкой МП.

На Рисунке 137 показана диаграмма основных реакционных путей, приводящих к образованию нафталина. Она соответствует положениям в пламени, где достигается максимальная скорость образования нафталина (при температуре 1482 К). Как видно, основным источником нафталина ($C_{10}H_8$) в обоих пламенах является реакция рекомбинации двух цикlopентадиенильных радикалов $2C_5H_5 \leftrightarrow C_{10}H_8 + H_2$. Для этой важной реакции Дирренбергер и др. [552] использовали константу скорости, предложенную Дином [555], однако позже ее кинетика подробно изучалась другими группами [45, 556]. Дальнейшее уточнение константы ее скорости, вероятно, может привести к изменению результата расчета профиля нафталина, однако поскольку интересует прежде всего влияние МП, то вряд ли можно ожидать, что это уточнение повлияет на относительное изменение его мольной доли при добавлении МП.

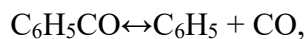
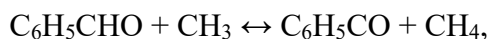
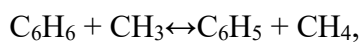
Нафталин образуется также в реакциях с участием фенильного радикала и винилацетилена: $C_6H_5 + C_4H_4 \leftrightarrow C_{10}H_8 + H$, а также бензильного и пропаргильного радикалов: $C_6H_5CH_2 + C_3H_3 \rightarrow C_{10}H_8 + H_2$. Фенил, бензил и цикlopентадиенил – это первичные продукты превращения толуола. Так, цикlopентадиенил образуется в основном при мономолекулярном распаде фенокси-радикала: $C_6H_5O \leftrightarrow C_5H_5 + CO$, который, в свою очередь, образуется в основном в реакции фенила с молекулярным кислородом: $C_6H_5 + O_2 \leftrightarrow C_6H_5O + O$.

Основными источниками фенильного и бензильного радикалов являются, соответственно, бензол и толуол, которые подвергаются атаке, как правило, атомами водорода, с отщеплением H: $C_6H_5CH_3 + H \leftrightarrow C_6H_5CH_2 + H_2$, $C_6H_6 + H \leftrightarrow C_6H_5 + H_2$. Отрыв CH_3 -группы от молекулы толуола также способствует образованию фенильного радикала: $C_6H_5CH_3 + H \leftrightarrow C_6H_5 + CH_3$.

Как видно из диаграммы, н-гептан участвует в образовании нафталина в основном как источник радикалов CH_3 либо в результате мономолекулярного распада $C_7H_{16} \rightarrow CH_3 + C_6H_{13}$, либо через образование бутила и этилена:



Метильный радикал вступает в реакции с бензолом, бензальдегидом, цикlopентадиеном, продуктом которых является фенильный радикал:



цикlopентадиенил: $C_5H_6 + CH_3 \leftrightarrow C_5H_5 + CH_4$ и бензил: $C_6H_5CH_3 + CH_3 \leftrightarrow C_6H_5CH_2 + CH_4$.

При замене части исходной топливной смеси на метилпентаноат все указанные выше реакции продолжают играть ключевую роль в образовании нафталина. Влияние метилпентаноата на эти процессы проявляется только в том, что МП является источником метильных радикалов (красные стрелки) за счет прямого мономолекулярного распада $\text{МП} \leftrightarrow \text{C}_3\text{H}_6\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3 + \text{CH}_3$ или следующей цепочки реакций:

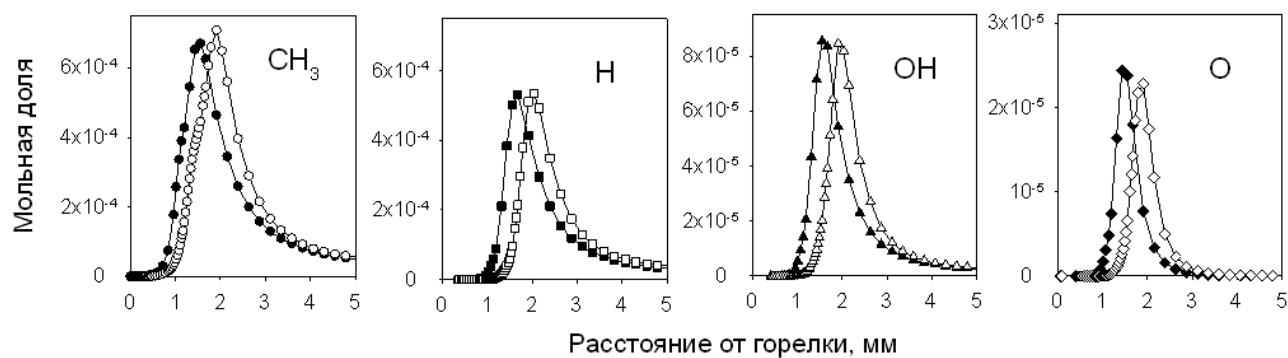
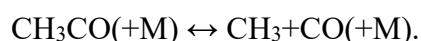
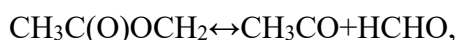
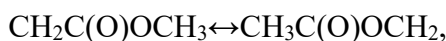
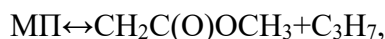
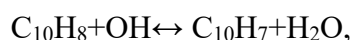
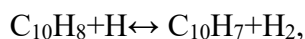


Рисунок 138. Рассчитанные профили мольных долей основных радикалов в пламенах. Темные символы - пламя без МП; светлые - пламя с МП.

Следует отметить, что при добавлении МП мольная доля CH_3 в пламени в точках с одинаковой температурой остается практически неизменной. На Рисунке 138 представлены рассчитанные профили мольной доли CH_3 в обоих пламенах. Как видно, максимум мольной доли CH_3 практически не изменился при добавлении МП, только его положение сместилось вниз по потоку. На Рисунке 138 также показаны профили мольных долей радикалов H , OH , O . Как видно, их максимальная мольная доля в пламени с МП, как и в случае радикала CH_3 , осталась практически неизменной, как и в пламени без МП. С одной стороны, это обусловлено тем, что оба пламени имеют примерно одинаковую конечную температуру, обеспечивая, таким образом, одинаковые термические условия. С другой стороны, максимальная концентрация радикалов, которые образуются в основном в реакциях разветвления и продолжения цепей, а также реакциях значительного тепловыделения (например, $\text{H} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{OH} + \text{O}$, $\text{CO} + \text{OH} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$), практически не зависит от исходного топлива. Другая ситуация, в частности, наблюдается при замене части исходного топлива (толуол/н-гептан [439], бензол [554]) на метанол или этанол в условиях низкого давления. Спирты способствуют увеличению концентрации радикалов OH [439, 554],

однако авторы этих двух работ делают разные выводы. Сюй и др. [439] считают, что эти радикалы благоприятствуют раннему расходованию толуола, что в итоге приводит к большему снижению скорости образования ПАУ, тогда как Голеа и др. [554] объяснили снижение концентрации ПАУ заменой исходного ароматического углеводорода (бензола) на этанол.

В нашем случае при замене 45 % смеси н-гептан/толуол на метилпентаноат пул основных радикалов пламени остается неизменным, а скорость образования основных предшественников нафталина (фенил, бензол, циклопентадиенил, бензил) снижается за счет частичного удаления из свежей смеси их ароматического прекурсора - толуола. При добавлении МП снижение скорости образования нафталина по трем основным каналам значительно превышает снижение скорости конверсии толуола: в 2,8 раза по каналу фенил+винилацетилен и при рекомбинации двух циклопентадиенильных радикалов, и в 2,5 раза по каналу бензил+пропаргил. Это связано с уменьшением концентрации не только циклических предшественников нафталина (прежде всего, циклопентадиенила), но и винилацетилена и пропаргила. Расходование нафталина происходит в основном за счет реакций с радикалами Н, О и ОН с образованием радикалов нафтила ($C_{10}H_7$) и инденила (C_9H_7):



поэтому их общая скорость определяется только концентрацией нафталина. Но общая скорость образования нафталина при добавлении МП падает в 4 раза, что в итоге приводит к уменьшению его максимальной мольной доли на 60%. Таким образом, можно сделать вывод, что снижение концентрации нафталина при добавлении метилового эфира обусловлено комбинацией многих факторов, а именно, концентрациями основных радикалов пламени, которые зависят в том числе от температуры (зависящей, в свою очередь, от характера стабилизации пламени), концентрациями ароматических прекурсоров в составе исходного топлива, а также концентрациями промежуточных алифатических прекурсоров (пропаргил, винилацетилен, циклопентадиенил и др.).

Процессы образования нафталина и других ПАУ протекают в той зоне пламени, где компоненты исходного топлива расходуются практически полностью, поэтому результаты проведенного анализа не позволяют оценить влияние добавки МП на скорость расходования н-гептана и толуола в пламени, то есть на кинетику первичных стадий их превращения. Это важно для понимания механизма химического взаимодействия между метиловыми эфирами и

углеводородными топливами. Чтобы получить представление об этом, мы проанализировали относительные вклады этих реакций в общую скорость расходования топлив в обоих пламенах.

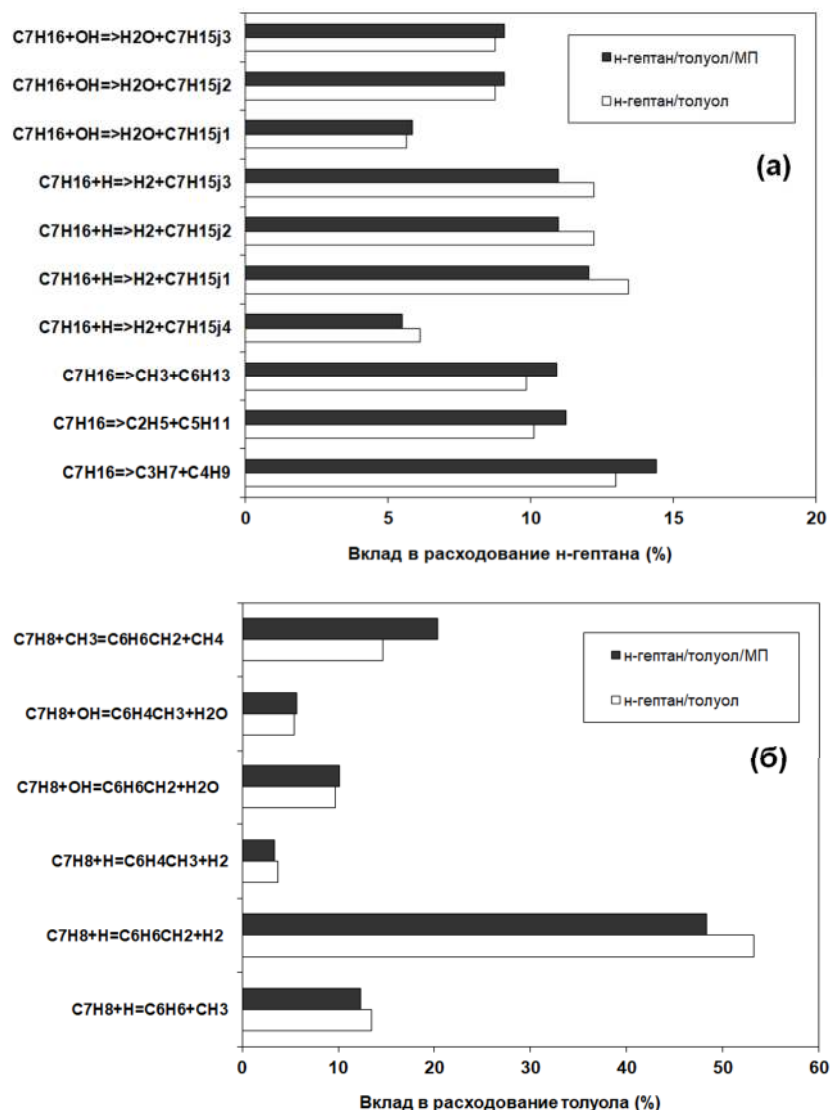


Рисунок 139. Относительные вклады отдельных реакций в полную скорость расходования н-гептана (а) и толуола (б) при температуре 1280 К, а именно, при 0,95 мм и 1,25 мм в пламени без МП и с добавлением МП, соответственно. Символы jX в формуле соединения означают неспаренный электрон в положении X.

Анализ проводился для в точках с одинаковой температурой (~ 1280 К), а именно, на расстоянии 0,95 мм и 1,25 мм от горелки в пламени без МП и с МП. В пламени без МП при этой температуре степень конверсии н-гептана и толуола составляла $\sim 80,5\%$ и $\sim 59\%$, соответственно, в то время как в пламени с МП при той же температуре она была ниже и составляла $\sim 78\%$ и $55,6\%$, соответственно. Степень конверсии МП при этих условиях составила $\sim 78\%$. Таким образом, добавка МП приводит лишь к незначительному снижению конверсии исходных топлив при указанной выше температуре. Основные относительные вклады в расходование н-гептана и

толуола представлены на диаграмме на Рисунке 139. Как видно из Рисунка 139а, расходование н-гептана в обоих пламенах происходит в основном реакциях атаки радикалами Н и ОН с отщеплением атома водорода в различных положениях с образованием гептильных радикалов, а также в результате мономолекулярного разложения. Можно заметить, что что относительный вклад реакций н-гептана с радикалами Н уменьшается, а реакций с ОН и реакций мономолекулярного разложения увеличивается по мере добавления МП. Расходование толуола происходит за счет реакций с радикалами Н, ОН и CH_3 (Рисунок 139б). В отличие от н-гептана, молекула толуола очень стабильна, поэтому его термическое разложение при данной температуре затруднено. Как видно, основная реакция расходования толуола - реакция с Н с образованием бензила и H_2 . Добавление МП приводит к заметному уменьшению ее вклада и увеличению вклада реакции толуола с метилом с образованием бензила и метана.

Таблица 20. Кросс-реакции для смеси н-гептан/толуол и их оцененные константы скорости $k=Ae^{-E/T}$. А – предэкспонент [$\text{см}^3/\text{с}$], Е – энергия активации (К).

№	Реакция	А	Е
1	$\text{C}_7\text{H}_8 + \text{C}_7\text{H}_{15} \leftrightarrow \text{C}_7\text{H}_7 + \text{C}_7\text{H}_{16}$	7.00×10^{11}	5700
2	$\text{C}_7\text{H}_8 + \text{н-C}_3\text{H}_7 \leftrightarrow \text{C}_7\text{H}_7 + \text{C}_3\text{H}_8$	3.00×10^{11}	5700
3	$\text{C}_7\text{H}_8 + \text{н-C}_4\text{H}_9 \leftrightarrow \text{C}_7\text{H}_7 + \text{н-C}_4\text{H}_{10}$	4.00×10^{11}	5700
4	$\text{C}_7\text{H}_{16} + \text{C}_6\text{H}_5 \leftrightarrow \text{C}_7\text{H}_{15} + \text{C}_6\text{H}_6$	5.00×10^{11}	5500
5	$\text{aC}_7\text{H}_{14} + \text{C}_7\text{H}_7 \leftrightarrow \text{C}_7\text{H}_{13} + \text{C}_7\text{H}_8$	3.50×10^{11}	5500
6	$\text{сC}_7\text{H}_{14} + \text{C}_7\text{H}_7 \leftrightarrow \text{C}_7\text{H}_{13} + \text{C}_7\text{H}_8$	3.50×10^{11}	5500
7	$\text{aC}_6\text{H}_{12} + \text{C}_7\text{H}_7 \leftrightarrow \text{C}_6\text{H}_{11} + \text{C}_7\text{H}_8$	3.00×10^{11}	5600
8	$\text{C}_5\text{H}_{10} + \text{C}_7\text{H}_7 \leftrightarrow \text{C}_5\text{H}_9 + \text{C}_7\text{H}_8$	2.00×10^{11}	5600
9	$\text{C}_4\text{H}_8 + \text{C}_7\text{H}_7 \leftrightarrow \text{н-C}_4\text{H}_7 + \text{C}_7\text{H}_8$	1.50×10^{11}	5600
10	$\text{aC}_7\text{H}_{14} + \text{C}_6\text{H}_5 \leftrightarrow \text{C}_7\text{H}_{13} + \text{C}_6\text{H}_6$	3.50×10^{11}	4850
11	$\text{сC}_7\text{H}_{14} + \text{C}_6\text{H}_5 \leftrightarrow \text{C}_7\text{H}_{13} + \text{C}_6\text{H}_6$	3.50×10^{11}	4850
12	$\text{aC}_6\text{H}_{12} + \text{C}_6\text{H}_5 \leftrightarrow \text{C}_6\text{H}_{11} + \text{C}_6\text{H}_6$	3.00×10^{11}	4850
13	$\text{C}_5\text{H}_{10} + \text{C}_6\text{H}_5 \leftrightarrow \text{C}_5\text{H}_9 + \text{C}_6\text{H}_6$	2.00×10^{11}	4400
14	$\text{C}_4\text{H}_8 + \text{C}_6\text{H}_5 \leftrightarrow \text{н-C}_4\text{H}_7 + \text{C}_6\text{H}_6$	1.50×10^{11}	4900
15	$\text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_3\text{H}_6 \leftrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_3 + \text{CH}_3$	1.50×10^{11}	5350

Повышение роли реакций н-гептана и толуола с радикалами OH и CH_3 и, наоборот, снижение роли реакций с радикалами H в процессе расходования топлива при добавлении МП, вероятно, связано с соответствующими изменениями концентраций этих радикалов в рассматриваемой зоне пламени (с температурой 1280 К). Нельзя сказать, что концентрации радикалов меняются существенно с добавкой МП, но тем не менее при добавлении МП мольная доля CH_3 увеличивается с $1,83 \times 10^{-4}$ до $2,17 \times 10^{-4}$ (~1,19 раза), а мольные доли H и OH уменьшаются соответственно с $1,21 \times 10^{-5}$ и $3,14 \times 10^{-6}$ до $9,39 \times 10^{-6}$ и $2,80 \times 10^{-6}$ (~1,3 и ~1,1 раза, соответственно). По-видимому, влияние МП на механизм деструкции н-гептана и толуола проявляется, прежде всего, в изменении соотношения между концентрациями радикалов в этой зоне пламени. Удовлетворительное согласие между измеренными и рассчитанными профилями мольных долей н-гептана, толуола и МП (Рисунок 134) свидетельствует в пользу обоснованности первичных стадий расходования этих топлив.

Мы предприняли попытку учесть в механизме кросс-реакции с участием первичных продуктов деструкции топлив в смеси н-гептан/толуол. В частности, добавили реакции н-гептана с первичными продуктами деструкции толуола и наоборот (Таблица 20). Так как толуол проявляет малую реакционную способность при низкой температуре, предполагается, что эти реакции могут быть важны только при высоких температурах между радикалами и олефинами, образующимися в ходе разложения н-гептана и толуола (реакции 1-3 в Таблице 20) и их производных, т.е. бензила (реакции 5-9) и фенила (реакции 4, 10-15). Энергии активации в уравнении Аррениуса для констант скоростей были оценены с помощью уравнения Поляни-Семенова [557]. Значения предэкспоненциальных факторов A получены на основе данных по окислению алканов [557] и учитывают поправки на изменение энтропии в ходе реакции. Расчет с использованием расширенного таким образом механизма реакций, ожидаемо, не показал каких-либо изменений в предсказании профилей мольной доли как реагентов, так и основных и промежуточных продуктов горения смеси н-гептан/толуол, а анализ путей реакций не выявил указанные как играющие сколь-нибудь значимую роль.

7.3. Смеси н-гептан/толуол/пропиленоксид

В этом разделе представлены результаты исследования влияния добавки пропиленоксида на структуру пламени смеси н-гептан/толуол. Пространственные распределения различных компонентов в пламени измерялись методом ЭИ-МПМС и симулировались с использованием детальных химико-кинетических механизмов, доступных в литературе. Была поставлена цель выяснить, как наличие эпоксидной группы в оксигенатной присадке может повлиять на образование основных промежуточных продуктов горения, в том числе предшественников ПАУ, при горении традиционных топлив.

В качестве суррогата реального топлива здесь снова рассматривается смесь н-гептана и толуола (7/3 по объему жидкостей). Исследовались пламена смесей н-гептан/толуол/O₂/Ar с добавлением различных концентраций пропиленоксида, стабилизированные на горелке с 16-мм матрицей при атмосферном давлении. Температура горелки поддерживалась равной 95 °С. Газовая смесь, состоящая из газообразного кислорода, аргона и паров н-гептана и толуола, подавалась в горелку из испарителя по прогреваемой линии. Смесь жидкостей н-гептана и толуола в соотношении 7:3 по объему подавалась через стальной капилляр с помощью шприцевого насоса. Температура в испарителе поддерживалась равной 90°С. Пропиленоксид имеет значительно более низкую температуру кипения (34°С при давлении 1 бар), чем другие жидкие компоненты, поэтому его подавали с помощью отдельного шприцевого насоса через медицинскую иглу непосредственно в обогреваемую линию, соединяющую испаритель и горелку. Это позволило обеспечить стабильную подачу легколетучего пропиленоксида в смесь.

Исследовались богатые ламинарные предварительно перемешанные пламена, которые имели следующие неизменные параметры:

- Соотношение н-гептан/толуол: 7:3 по объему жидкостей, что при пересчете в количество веществ эквивалентно молярному соотношению 1,68;
- Коэффициент избытка горючего: $\phi = 1,6 \pm 0,02$;
- Молярная доля аргона в смеси: 0,75;
- Общий массовый расход горючей смеси: 0,0133 г/см³с.

Пламена различались по содержанию пропиленоксида в топливной смеси. Соотношение объемов жидкости н-гептан/толуол/ПО изменялось от 7:3:0 до 7:3:1. Доля кислорода также корректировалась соответствующим образом для поддержания ϕ . Всего было исследовано 5 пламен с молярным содержанием ПО в готовой горючей смеси от 0% до 16,3%. Их мольный состав приведен в Таблице 21.

Таблица 21. Молярный состав горючих смесей н-гептан/толуол/пропиленоксид/O₂/Ar

Пламя	Соотношение н-гептан/толуол/ПО (по объему жидкостей)	Молярная доля ПО в топливной смеси, %	Молярная доля, %				
			н-гептан	толуол	ПО	O ₂	Ar
А (эталонное)	7:3:0	0	2.12	1.26	0	21.63	75
В	7:3:0.1	1.9	2.10	1.25	0.07	21.59	75
С	7:3:0.2	3.8	2.08	1.24	0.13	21.56	75
Д	7:3:0.5	8.9	2.02	1.20	0.32	21.46	75
Е	7:3:1	16.3	1.94	1.15	0.60	21.31	75

Оксид пропилена как интермедиат обычно игнорируется при построении детальных химико-кинетических моделей горения углеводородов, поскольку его концентрация в пламени обычно незначительна по сравнению с изомерами - ацетоном и пропаналем. В литературе имеется лишь несколько механизмов, имеющих столь глубокую детализацию, чтобы включать одновременно все компоненты топливной смеси, изучаемой в настоящей работе (н-гептан, толуол, ПО). Насколько известно автору, на данный момент это (1) кинетический механизм, разработанный группой CRECK Modeling в Миланском политехническом институте [493] и (2) кинетический механизм C3MechV3.3 (3761 компонентов и 16522 реакции) для суррогатных топлив, разработанный международной исследовательской группой Computational Chemistry Consortium [29]. Оба механизма иерархически организованы и самосогласованы. Они включают реакции важных компонентов суррогатов авиационного топлива, дизельного топлива, бензина, а также детальный блок реакций, описывающий образование ПАУ. Эти механизмы были использованы для моделирования пламен в данной работе.

Кроме того, был также собран намного более компактный механизм для описания кинетики горения исследуемой тройной смеси, за основу которого был взят уже упомянутый в диссертации механизм горения смеси н-гептан/толуол, предложенный Дирренбергером и соавторами [552]. Для описания кинетики деструкции пропиленоксида в пламени этот механизм был расширен блоком первичных реакций распада ПО, заимствованным из механизма Коннова [513]. Последний, как было показано в главе 5, имеет наилучшую предсказательную способность при описании структуры пламени пропиленоксида в сравнении с другими механизмами, предложенными в литературе. Полученный механизм (далее обозначается как D+K) включает 313 компонентов и 2258 реакций.

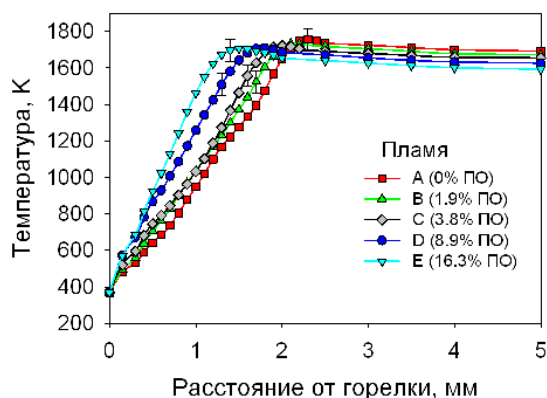


Рисунок 140. Температурные профили, измеренные в пламени с различной мольной долей пропиленоксида (ПО) в топливной смеси.

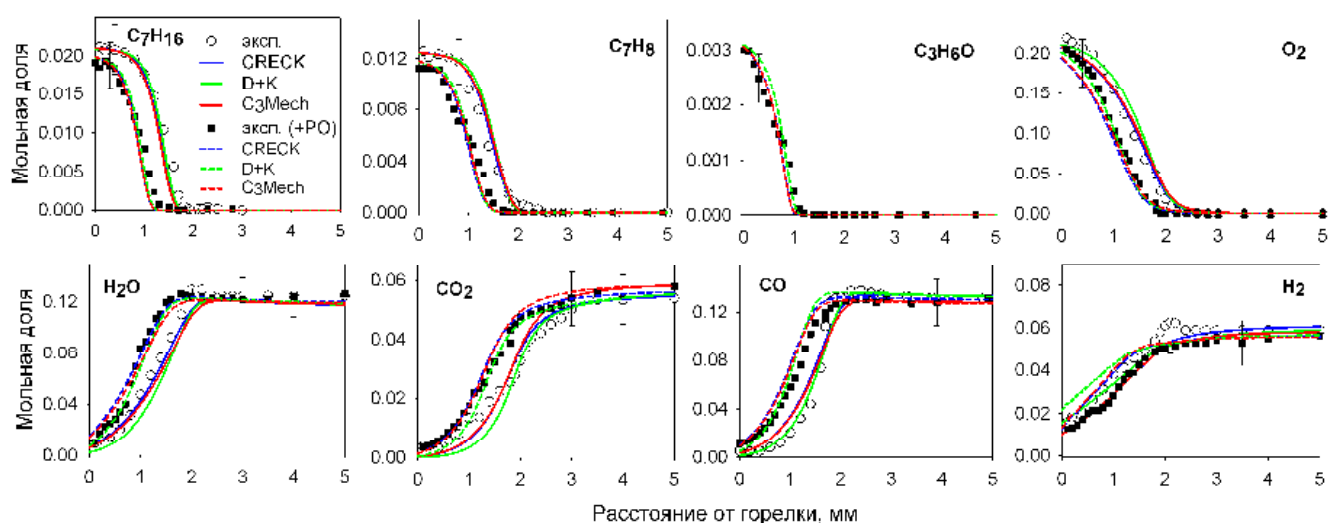


Рисунок 141. Измеренные (символы) и рассчитанные (линии) профили мольных долей реагентов и основных продуктов горения в пламени. Светлые символы и сплошные линии - эталонное пламя (пламя А). Темные символы и пунктир - пламя с добавкой 8,9% ПО в топливо (пламя D).

На Рисунке 140 показаны температурные профили, измеренные в эталонном пламени (пламя А) и пламенах с различным содержанием ПО в топливной смеси (пламена В-Е). Как видно, ширина зоны пламени, определяемая как положение над горелкой, где достигается максимальная температура, становится меньше с увеличением содержания ПО. Это свидетельствует о том, что скорость распространения пламени тройной топливной смеси возрастает по мере увеличения добавки ПО, что вполне ожидаемо, поскольку скорость ламинарного горения чистого ПО [283] выше, чем у н-гептана и толуола [552]. Тем не менее, как видно из Рисунка 140, температура в зоне продуктов горения снижается с увеличением доли ПО (до ~ 110 К), что связано с увеличением потерь тепла в горелку по мере приближения фронта пламени к относительно холодной ее поверхности.

На Рисунке 141 профили мольных долей основных компонентов (н-гептан, толуол, ПО, кислород, вода, CO, CO₂ и H₂), измеренные в эталонном пламени (пламя А) и, как пример, в пламени с добавлением 8,9% ПО (пламя D), сопоставлены с расчетными, используя различные детальные механизмы. Как видно, все три механизма дают схожие между собой предсказания и вполне адекватно воспроизводят экспериментальные данные. Как эксперимент, так и моделирование показывают, что добавление ПО не приводит к заметному изменению мольных долей CO, CO₂, H₂O, H₂ в зоне продуктов горения. Из этого рисунка также видно, что зона пламени становится более узкой при добавлении ПО.

7.3.1. Основные первичные ароматические интермедиаты

На Рисунке 142 профили мольных долей некоторых ароматических промежуточных продуктов (бензола, фенола, стирола и этилбензола), измеренные в пламени с добавкой и без добавки ПО, сопоставлены с профилями, рассчитанными с помощью различных детальных кинетических механизмов. Как видно, в целом все три механизма дают разумное описание этих экспериментальных данных во всех пламенах, а именно, достаточно хорошо предсказывается высота над горелкой, где достигаются максимумы мольной доли, а также форма профилей. Однако имеются некоторые количественные расхождения между предсказаниями и измерениями максимальных концентраций этих интермедиатов. В частности, максимальная мольная доля бензола лишь немного завышается всеми механизмами, максимальная доля фенола завышается только механизмом D+K, в то время как максимальная мольная доля стирола точно предсказывается только механизмами D+K и CRECK.

Как видно из экспериментальных данных, добавление до 16,3% ПО в топливную смесь приводит к небольшим изменениям максимальных мольных долей этих соединений, причем эти изменения находятся в пределах ошибки определения абсолютных значений мольных долей. Тем не менее, эти экспериментальные данные могут быть использованы для оценки влияния ПО, если рассматривать относительное изменение максимальных мольных долей, поскольку оно было измерено с более высокой точностью (см. главу 2).

Как эксперимент, так и моделирование показали, что чем выше содержание ПО в топливной смеси, тем ниже максимальные мольные доли этих промежуточных продуктов в пламени. Чтобы наглядно продемонстрировать этот факт, на Рисунке 143 приведен график зависимости нормированных максимальных мольных долей этих четырех компонентов (рассчитанных как отношение максимальной мольной доли в пламени с ПО к мольной доле в эталонном пламени) от процентного содержания ПО в топливной смеси. Как видно, все три механизма достаточно хорошо воспроизводят эффект добавки ПО.

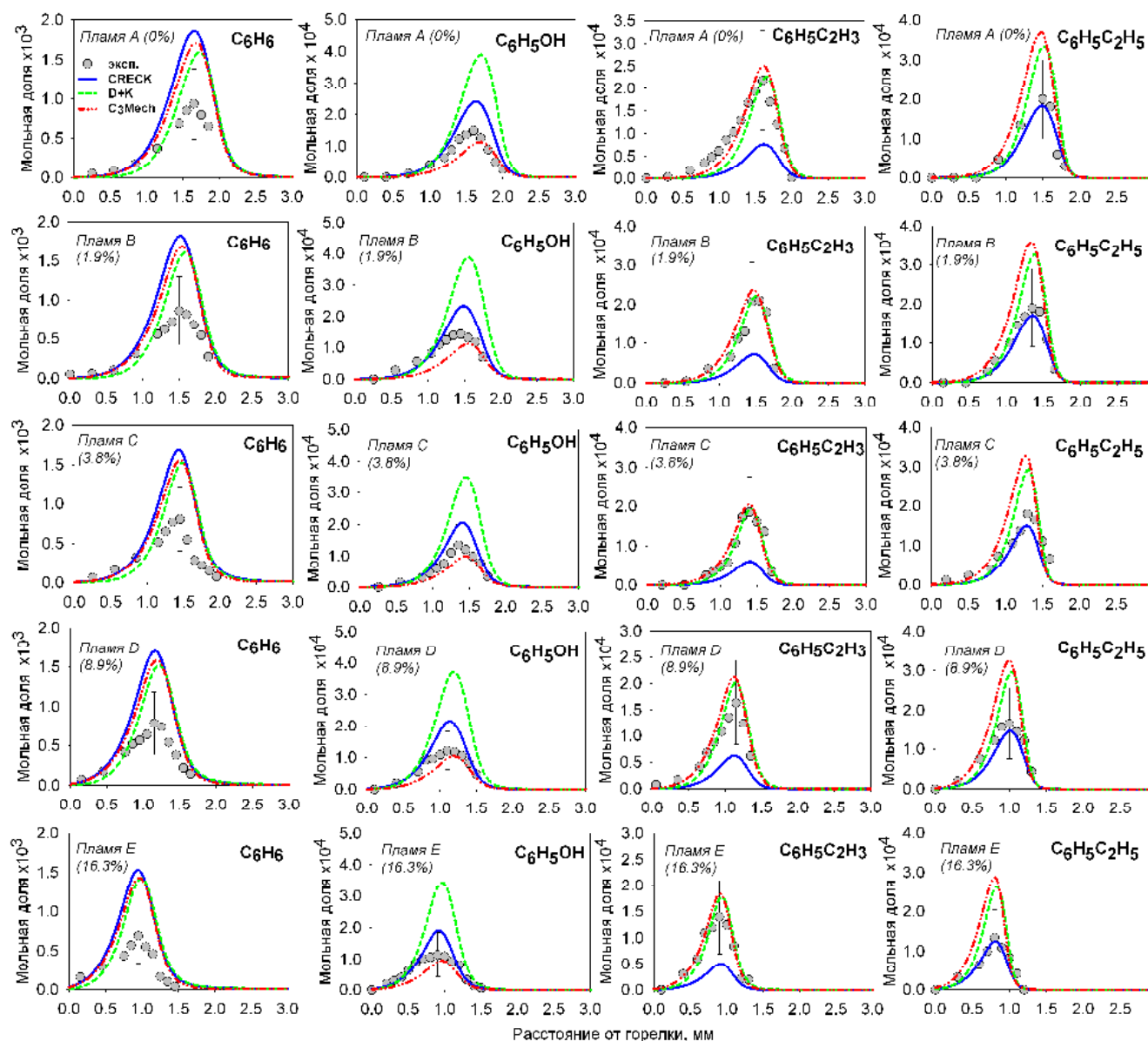


Рисунок 142. Измеренные (символы) и рассчитанные (линии) профили мольных долей некоторых ароматических интермедиатов (бензола, фенола, стирола, этилбензола) в эталонном пламени (пламя А) и в пламенах с различной долей ПО (1.9%, 3.8%, 8.9%, 16.3%: пламена В-Е).

Как эксперимент, так и моделирование демонстрируют, что воздействие добавки ПО на эти интермедиаты носит линейный характер, как минимум, до ~16% ПО. Если бы этот эффект был обусловлен исключительно частичной заменой "сажистого" топлива (толуола) на оксигенат, то (при прочих равных условиях) можно было бы ожидать, что влияние ПО на пиковые мольные доли всех рассматриваемых ароматических интермедиатов будет одинаковым. Однако, согласно измерениям, мольные доли бензола и фенола снижаются на $\sim 25 \pm 3\%$, а стирола и этилбензола - на $36 \pm 4\%$ и $33 \pm 4\%$ соответственно при добавлении в топливо 16,3% ПО. Как видно, все механизмы демонстрируют такую же тенденцию. Чтобы выявить причины такого поведения и, соответственно, понять как ПО влияет на кинетику расходования этих интермедиатов, были

проанализированы (1) температура, при которой достигаются максимумы мольных долей этих веществ в пламени (T_{peak}), а также (2) реакционные пути их образования в пламени с добавкой ПО и без нее.

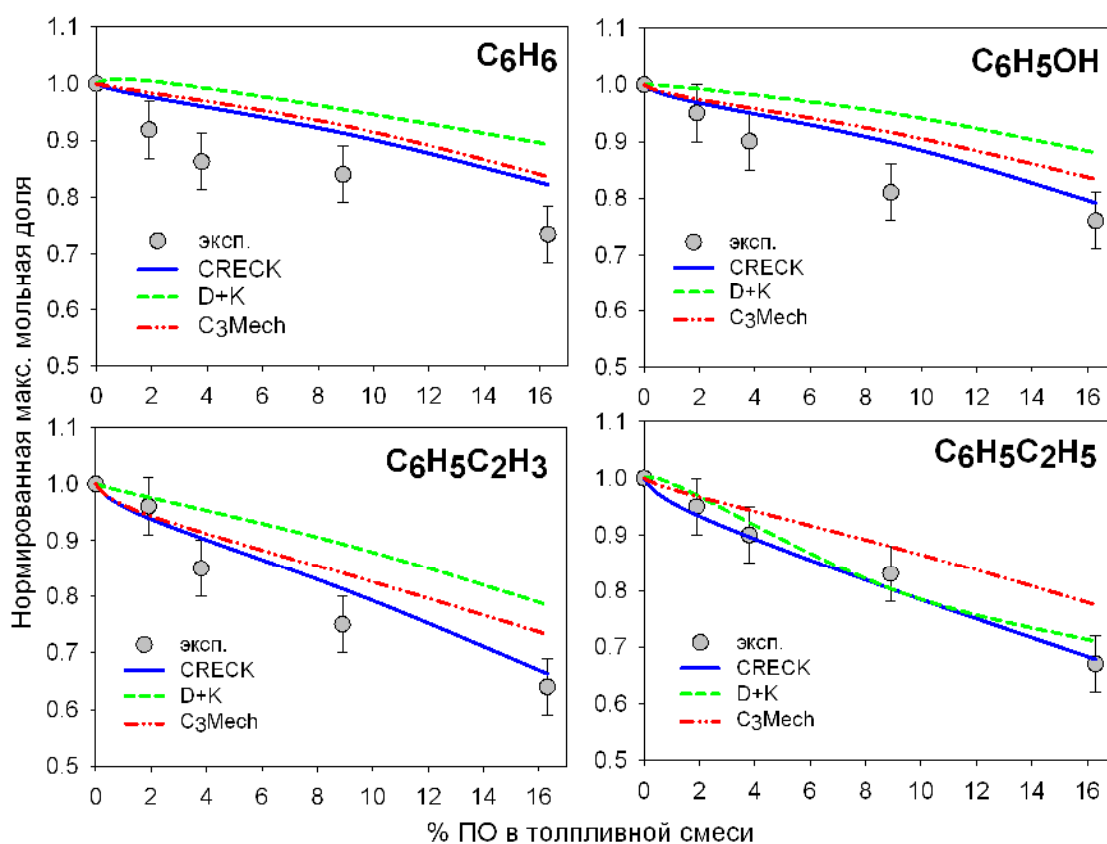


Рисунок 143. Нормированная максимальная мольная доля бензола (C_6H_6), фенола ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$), стирола ($\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_3$) и этилбензола ($\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$) в зависимости от содержания ПО в топливной смеси.

На Рисунке 144 показана зависимость T_{peak} от содержания ПО в топливной смеси. Как видно, во всех пламенах эта температура практически одинакова для конкретного соединения и изменяется лишь в пределах ± 15 К. Представленные зависимости наглядно демонстрируют порядок (от горелки) образования этих интермедиатов в пламени: этилбензол \rightarrow стирол \rightarrow фенол и бензол. Тот факт, что доля ПО не влияет на этот порядок, может указывать на то, что первичные продукты разложения ПО не оказывают влияния на первичные пути окисления толуола, поскольку все эти промежуточные продукты - в основном результат разложения толуола.

На Рисунке 145 схематично представлены основные реакционные пути образования этих интермедиатов из толуола, полученные в результате ROP-анализа в пламени без добавки ПО, согласно механизму C3Mech, при температурах, соответствующих определенным значениям T_{peak} , показанным на Рисунке 144 (например, 1420 К для бензола). На этой схеме не показан процентный вклад каждого пути в общую скорость образования соответствующего

промежуточного продукта, поскольку он отличается в пламенах с разным содержанием ПО. Анализ других кинетических механизмов дает очень похожую картину реакционных путей.

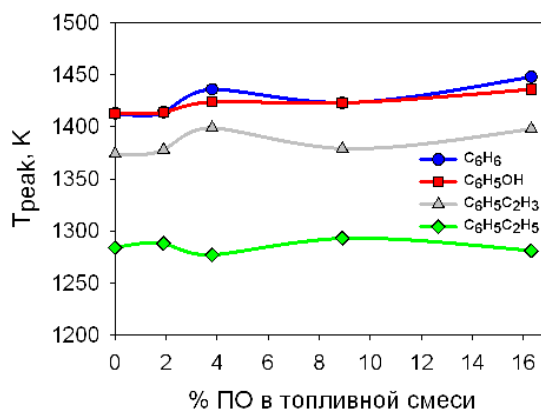


Рисунок 144. Температура, при которой в пламени достигается максимум мольных долей некоторых ароматических интермедиатов (см. легенду), в зависимости от содержания ПО в топливной смеси (по механизму CRECK).

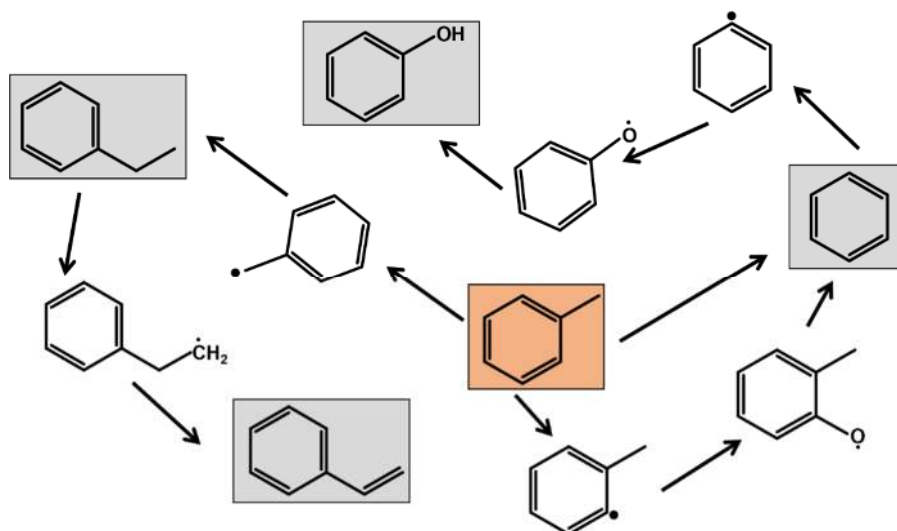
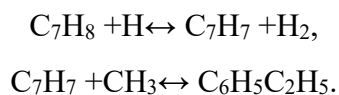
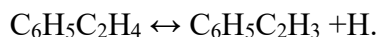
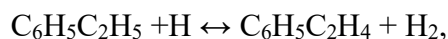


Рисунок 145. Основные реакционные пути образования этилбензола, стирола, фенола, бензола в пламени (по механизму C3Mech).

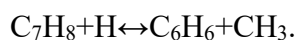
Как видно из Рисунка 145, среди всех этих промежуточных продуктов максимум мольной доли этилбензола достигается при самой низкой температуре в пламени (~1285 K), и это очевидно, поскольку, согласно всем рассмотренным химико-кинетическим механизмам, этот интермедиат образуется в результате взаимодействия метильного радикала с бензильным (C_7H_7), который, в свою очередь, является первичным продуктом распада толуола (в результате Н-отщепления от молекулы толуола):



Мольная доля стирола достигает максимума при более высокой температуре (~1385 K), поскольку его основным прекурсором является 1-фенилэтильный радикал ($C_6H_5C_2H_4$), образующийся при отщеплении H от этилбензола:



Максимальные мольные доли бензола и фенола достигаются при еще более высокой температуре (~1420 K), хотя, казалось бы, есть все предпосылки для образования этих соединений непосредственно из толуола, например, для бензола по реакции отщепления CH_3 :



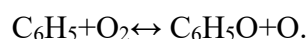
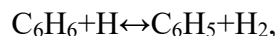
Тем не менее, согласно всем трем моделям, наибольший вклад в образование бензола вносит распад 2-метилфеноксид-радикала: $OC_6H_4CH_3 \leftrightarrow C_6H_6 + H + CO$.

Этот радикал во всех механизмах образуется в результате следующей цепочки превращений:



где $C_6H_4CH_3$ - 2-метилфенильный радикал.

Феноксид-радикал (C_6H_5O) - основной предшественник фенола за счет реакции присоединения H: $C_6H_5O + H \leftrightarrow C_6H_5OH$. Сам радикал C_6H_5O образуется в основном в следующей последовательности реакций:



Таким образом, судя по тому, что механизмы хорошо описывают положения максимумов концентраций ключевых стабильных ароматических интермедиатов, а также относительное изменение их мольной добавкой ПО, можно сделать вывод, что описанные выше пути реакций в пламени топливной смеси как с добавкой ПО, так и без нее, вполне разумны. Отличия в механизмах образования этих интермедиатов в пламенах с добавкой ПО или без добавки заключаются только в величине абсолютных скоростей указанных реакций, которые определяются концентрацией исходного предшественника – толуола, концентрацией основных радикалов пламени и температурой.

7.3.2. Основные радикалы пламени

"Химическое" воздействие добавки ПО может быть обусловлено ее влиянием на пул основных радикалов пламени (H, O, OH, CH_3 , HO_2), играющих решающую роль в конверсии топлива. Поскольку добавление ПО в топливную смесь интенсифицирует ее горение, это может

заметно повлиять на соотношение концентраций этих радикалов, поскольку они определяются балансом в реакциях разветвления (например, $\text{H} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{OH} + \text{O}$), продолжения цепи, ее обрыва и реакциях выделения тепла (например, $\text{CO} + \text{OH} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$). Чтобы подтвердить способность кинетических механизмов предсказывать влияние частичной замены исходного топлива на ПО на концентрации основных радикалов пламени, были сопоставлены рассчитанные и измеренные профили мольных долей H , OH и CH_3 (Рисунок 146). Как видно, все три модели адекватно воспроизводят форму измеренных профилей, и предсказывают уменьшение максимальных мольных долей H и OH , при этом максимальная концентрация CH_3 остается практически неизменной при добавлении ПО. Хотя добавка ПО интенсифицирует горение, концентрация H и OH снижается из-за увеличения потерь тепла в горелку.

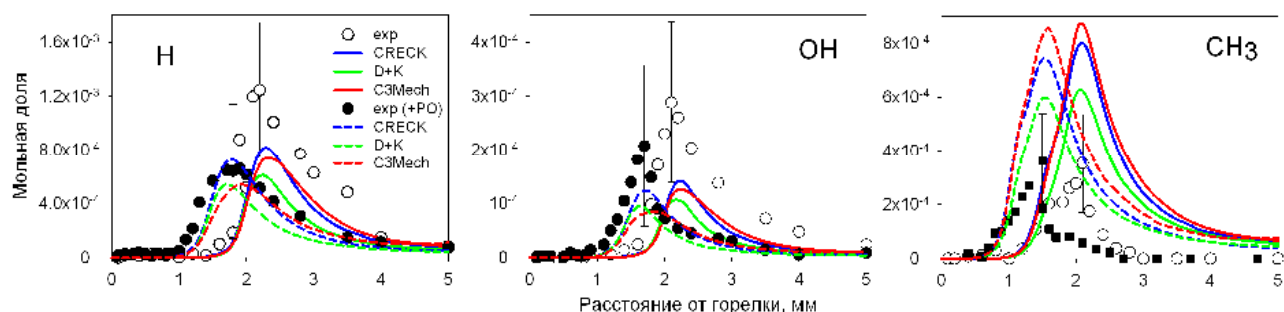


Рисунок 146. Измеренные (символы) и рассчитанные (линии) профили мольных долей основных радикалов пламени. Эталонное пламя (пламя А) - светлые символы и сплошные линии. Пламя с добавлением 8,9% ПО в топливо (пламя D) - темные символы и пунктирные линии.

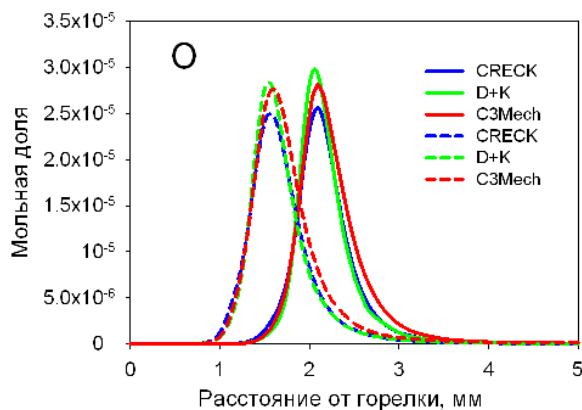


Рисунок 147. Рассчитанные профили мольной доли O в пламени А (сплошные линии) и пламени D (пунктир).

На Рисунке 147 сопоставлены рассчитанные по разным механизмам профили мольной доли O . Экспериментальные данные для этого компонента получены не были из-за трудностей разделения вкладов O и CH_4 , имеющих близкие энергии ионизации (13,6 эВ и 14,25 эВ соответственно) в интенсивность пика с $m/z=16$. Все три механизма предсказывают довольно низкую и практически одинаковую ($\sim 2,5 \times 10^{-5} \div 2,7 \times 10^{-5}$) максимальную мольную долю этого

радикала во всех пламенах. Таким образом, обобщая полученные результаты, можно сделать вывод, что добавка пропиленоксида изменяет соотношение между Н, ОН, О и CH_3 в сторону увеличения доли О и CH_3 . Это, в свою очередь, не может не влиять на концентрации других соединений.

7.3.3. Основные C_1 - C_4 интермедиаты

Можно ожидать, что добавка ПО может привести к существенному изменению мольных долей ключевых низших углеводородов, участвующих в реакциях образования ПАУ [558]. На Рисунке 148 показана схема основных путей реакций, приводящих к образованию радикала цикlopента[с,д]пирена (C_{18}H_9) - одного из самых тяжелых ПАУ, включенных в детальный кинетический механизм C3MechV3.3 . Эта схема построена на основе ROP-анализа для эталонного пламени (пламя А), используя упомянутый механизм. Хорошо видно, что соединения с одним ароматическим кольцом служат предшественниками для образования промежуточных продуктов с 2, 3 (и более) ароматическими кольцами. Низшие углеводороды, участвующие в соответствующих реакциях, такие как ацетилен, пропаргильный радикал, аллен, пропин, циклопенадиенил (C_5H_5), также указаны на диаграмме. Очевидно, что для точного описания процесса образования ПАУ необходимо правильно предсказать мольные доли этих углеводородов в пламени. Именно это побуждает нас проверять кинетические механизмы, основываясь на экспериментальных данных для основных промежуточных углеводородов C_1 - C_4 .

Сравнение рассчитанных и измеренных профилей мольных долей промежуточных углеводородов в эталонном пламени и, в качестве примера, в пламени с добавкой 8,9% ПО (пламя D) показано на Рисунке 149. Вклады некоторых соединений в один и тот же массовый пик не были разделены, поэтому соответствующие профили представлены для суммарных мольных долей. В целом, все три механизма дают разумное предсказание полученных экспериментальных данных, а именно, для большинства соединений достаточно хорошо предсказывается положение максимума концентрации и форма профилей. Лишь существенное качественное расхождение между предсказаниями и экспериментом наблюдается для метана и ацетилена: все три модели предсказывают ненулевую концентрацию этих интермедиатов в области продуктов горения, тогда как в эксперименте наблюдается их полное расходование. То есть опять мы столкнулись с той же самой проблемой для богатых пламен. Если неточность расчета мольной доли метана еще не так критична, то уточнению механизма образования и расходования ацетилена необходимо уделить гораздо большее внимание, поскольку он играет решающую роль в реакциях роста ПАУ в основном благодаря механизму НАСА (hydrogen abstraction acetylene addition) [419, 558, 559].

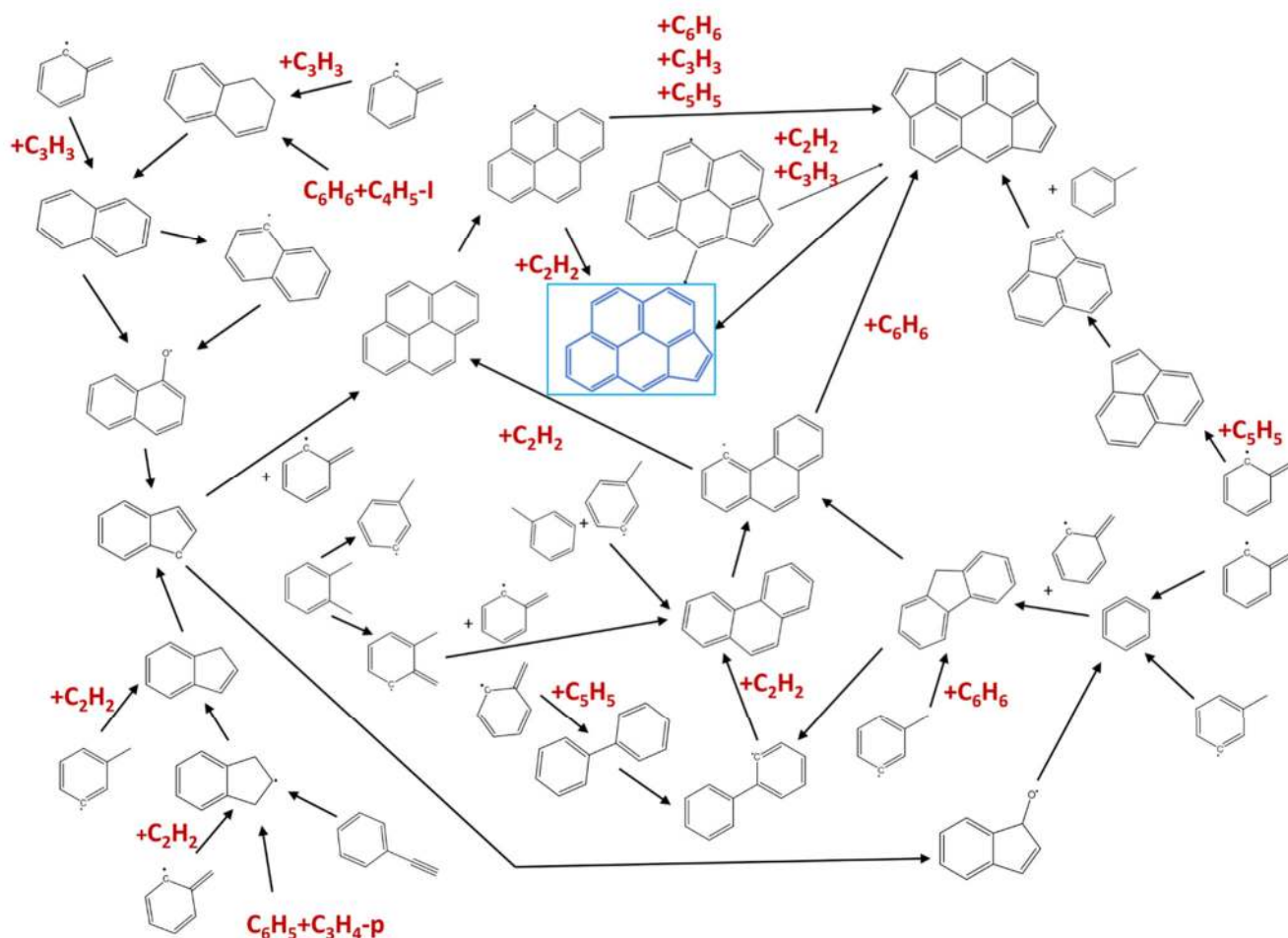


Рисунок 148. Основные каналы образования цикlopenta[с,d]пирена (в рамке) в пламени при температуре 1420 К, при которой достигается максимальная скорость его образования.

Как видно из Рисунка 149, добавление 8,9% ПО не приводит к заметному изменению концентраций таких промежуточных продуктов, как пропаргил, кетен + пропен, 1-бутен+2-бутен+акролеин. В этом смысле предсказания всех трех моделей и экспериментальные данные находятся в хорошем согласии друг с другом. Примечательно, что все механизмы также предсказывают максимальные мольные доли других промежуточных продуктов (метана, ацетилена, этилена, аллена+пропина и диацетилена) практически неизменными при добавлении 8,9% ПО в топливную смесь по сравнению с эталонным пламенем. Однако эксперимент показывает, что они значительно уменьшаются (почти в 2 раза) при добавлении ПО. Кстати говоря, в богатом пламени чистого ПО (см. раздел 5.2), кинетические механизмы, предложенные в работах Коннова [513], Лина и Ли [514] группы KIBO [515], также завышали пиковые мольные доли метана, этилена и ацетилена. Все это указывает на то, что наблюдаемые расхождения обусловлены (1) недостатками механизмов первичных стадий деструкции окиси пропилена, использованных во всех этих моделях, и (2) недостатками базовых механизмов, использованных в моделях.

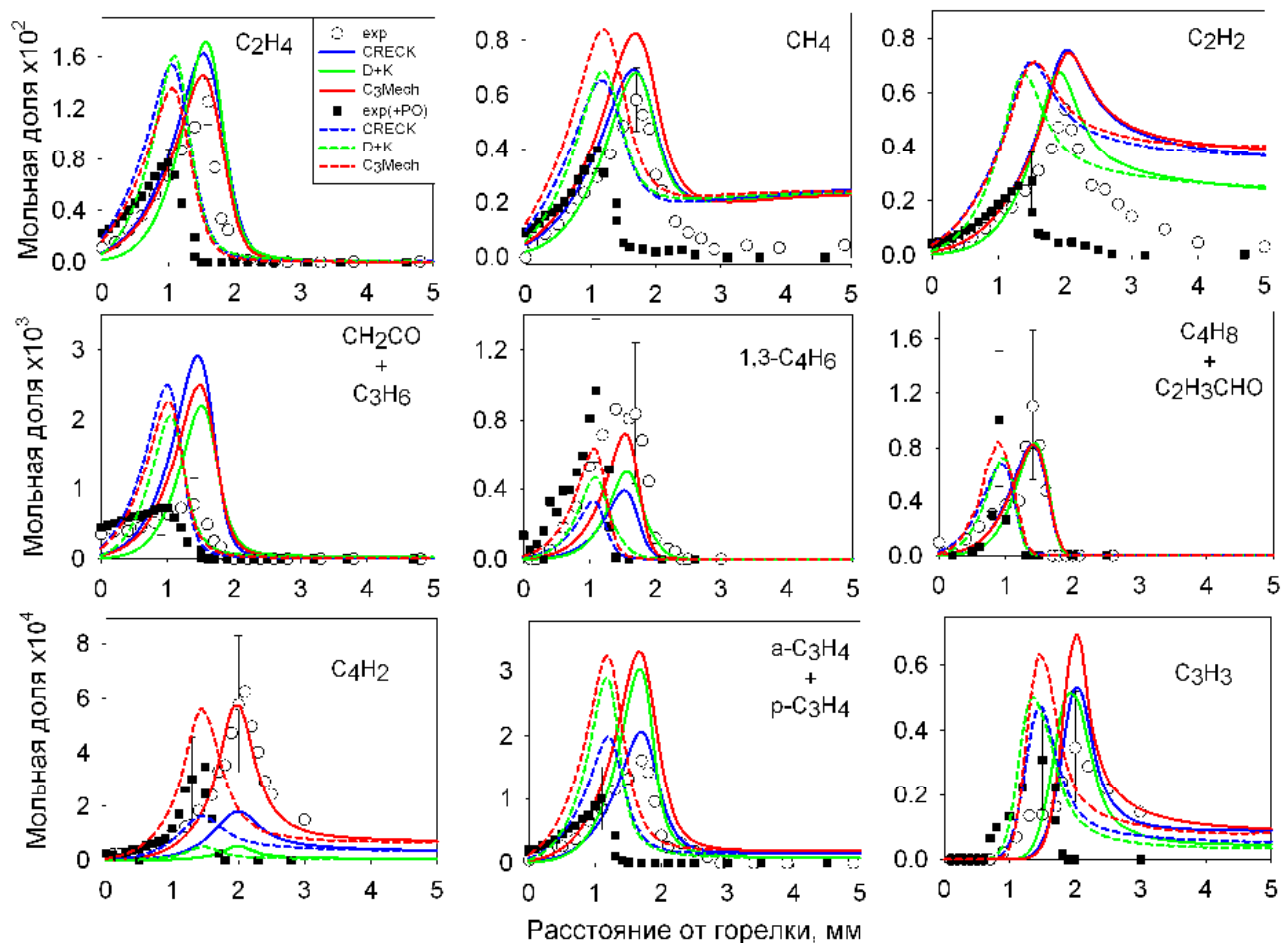


Рисунок 149. Измеренные (символы) и рассчитанные (линии) профили мольных долей промежуточных углеводородов C1-C4 в пламени. Эталонное пламя (пламя A) - светлые символы и сплошные линии. Пламя с добавлением 8,9% ПО в топливо (пламя D) - темные символы и пунктирные линии.

7.3.4. Уточнение кинетики образования и расходования ацетилена

Ацетилен является одним из ключевых предшественников образования ПАУ, поэтому корректное описание его образования и расходования критически важно для достоверного моделирования процессов образования сажи в пламени. За время работы у нас накопилось достаточно много экспериментальных подтверждений тому, что в богатых углеводородных пламенах интермедиат-ацетилен расходуется полностью, тогда как все существующие кинетические модели горения углеводородов предсказывают его наличие в зоне продуктов горения в достаточно высоких концентрациях. По этой причине в настоящей работе особое внимание было уделено выявлению реакционных путей, кинетика которых требует уточнения для повышения предсказательной способности моделей.

Для этого в первую очередь был проведен анализ чувствительности мольной доли ацетилена к константам скоростей элементарных реакций. Особый интерес представляли

реакции, к которым концентрация C_2H_2 чувствительна в пламени с добавкой пропиленоксида, но при этом слабо чувствительна в пламени без добавки ПО.

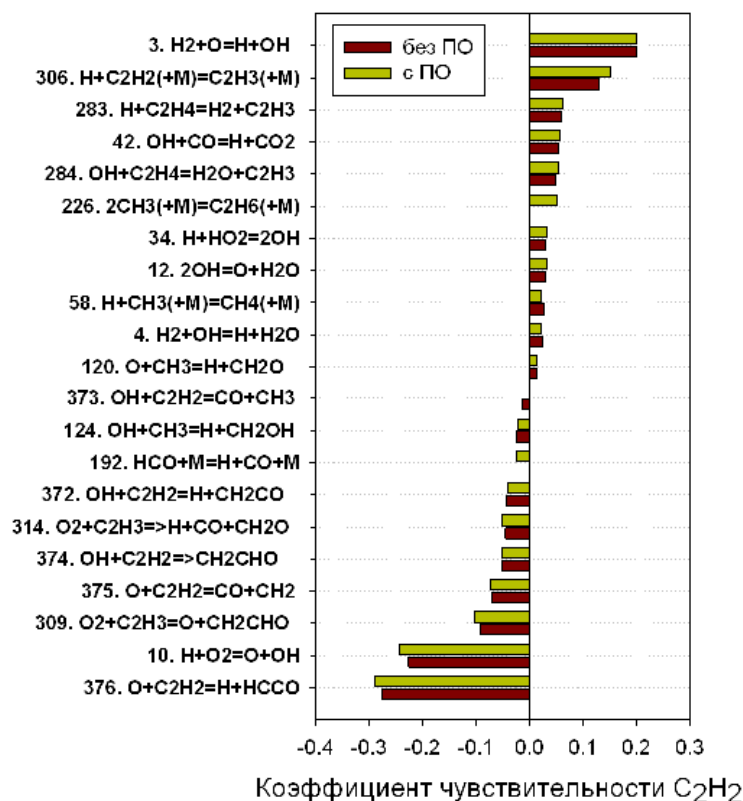
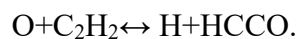
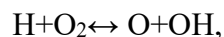
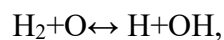


Рисунок 150. Коэффициенты чувствительности ацетилена в зоне его максимальной концентрации в пламенах (C3Mech) без добавления ПО (Пламя А) и с ПО (Пламя D).

На Рисунке 150 приведены коэффициенты чувствительности максимальных значений мольной доли C_2H_2 , рассчитанные для расстояний от горелки 2 мм (эталонное пламя, Пламя А) и 1.5 мм (пламя с 8.9% ПО, Пламя D). Видно, что наибольшая чувствительность наблюдается к реакциям с участием атомарного кислорода:



Последняя реакция играет ключевую роль в расходовании ацетилена. Существенное влияние также оказывает реакция $H+C_2H_2(+M) \leftrightarrow C_2H_3(+M)$, обеспечивающая его образование. Примечательно, что при добавлении ПО практически все реакции на Рисунке 150 имеют более высокие коэффициенты чувствительности, чем в эталонном пламени. Это связано с изменением соотношения концентраций активных радикалов, когда вводится ПО, о чем уже шла речь выше. Дополнительно установлено, что в пламени с ПО выше чувствительность C_2H_2 к реакциям $HCO+M \leftrightarrow H+CO+M$ (отрицательная) и $2CH_3(+M) \leftrightarrow C_2H_6(+M)$ (положительная). Это указывает на возросшую роль радикалов HCO и CH_3 , что согласуется с ранее проведенным анализом (см.

раздел 7.3.2). Следовательно, уточнение путей образования метильного, формильного радикалов и этана в подсхеме ПО может повысить точность описания концентрации ацетилена.

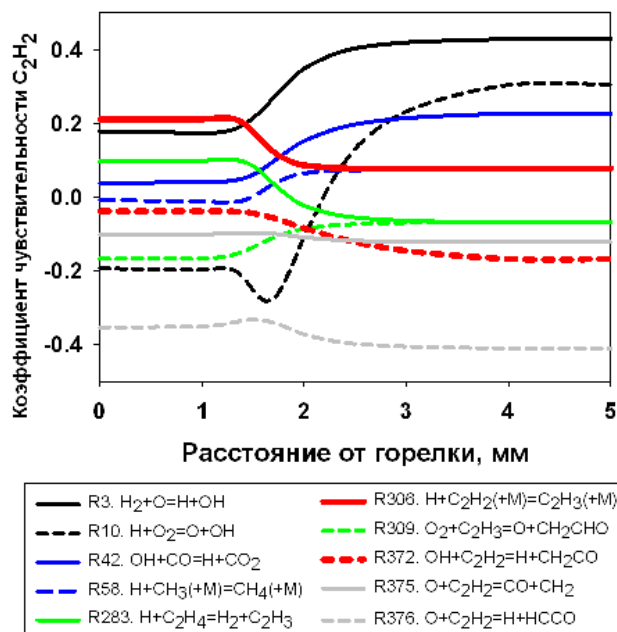


Рисунок 151. Коэффициенты чувствительности ацетилена в пламени с ПО (Пламя D, механизм C3Mech).

Для проверки этой гипотезы был проведён анализ путей превращения ПО (ROP-анализ) в радикалы CH_3 , C_2H_5 , HCO в пламени тройной смеси н-гептан/толуол/ПО (Пламя D). Как уже было показано в главе 5, ПО в основном изомеризуется с образованием пропаналь и ацетона. При этом пропаналь служит источником радикалов HCO и C_2H_5 , тогда как ацетон преимущественно распадается с образованием CH_3 . Это объясняет положительный вклад реакции $2CH_3(+M) \leftrightarrow C_2H_6(+M)$ и отрицательный — реакции $HCO + M \leftrightarrow H + CO + M$. Таким образом, уточнение соотношения скоростей изомеризации ПО в ацетон и пропаналь, казалось бы, может существенно повлиять на предсказание концентраций ацетилена. Однако варьирование предэкспоненциальных множителей этих реакций в пределах двух порядков величины в рамках механизма C3Mech не привело к заметным изменениям. Это, очевидно, связано с низкой чувствительностью C_2H_2 к этим реакциям, а также к конверсии этана в этильный радикал в реакции отщепления H.

Еще одним вариантом улучшения прогнозирования C_2H_2 в пламени (в частности, в зоне конечных продуктов) является анализ ключевых реакций, ответственных за расходование и образование ацетилена в базовом углеводородном механизме. Коэффициенты чувствительности C_2H_2 на различных расстояниях от горелки представлены на Рисунке 151. Как видно, для ряда реакций чувствительность существенно зависит от координаты. Среди них реакции цепного

разветвления (R3, R10), ключевая реакция тепловыделения (R42), реакция винильного радикала с O₂ (R309), а также реакции отщепления атома водорода от этилена (R283).

Таблица 22. Константы скорости реакций, модифицированные в механизме C3Mech для уточнения предсказания концентрации ацетилена.

Константа скорости в модифицированном арренусовском виде $k = AT^n \exp(-E_a/RT)$, единицы измерения - К, с ⁻¹ , см ³ и кал/моль.					
№	Реакция	A	n	E	Ссылка
R372	OH+C ₂ H ₂ =H+CH ₂ CO	1.33E+13	0.11	11059	[495]
R375	C ₂ H ₂ +O = CH ₂ +CO	6.120E+06	2.00	1.900E+03	[560]
	rev	1.152E+06	2.00	5.257E+04	
R376	C ₂ H ₂ +O = HCCO+H	1.430E+07	2.00	1.900E+03	[560]
	rev	2.021E+05	2.00	1.331E+04	
R58	CH ₄ (+M) = CH ₃ +H(+M)	2.10E+16	0.00	104913.6	[36]
	LOW	3.91E+17	0.00	89812.4	
	TROE	0.50	1350	1350	7834
Константа скорости в чебышёвском формате [561]					
R306	H+C ₂ H ₂ (+M) = C ₂ H ₃ (+M)	1.00	0.0	0.0	[477]
	TCHEB / 500.0 2000.0 / PCHEB / 1.00E-03 1.00E+02 / CHEB/ 7 4 1.0631E+01 2.2524E+00 -1.5114E-01 -6.3036E-02/ CHEB/ -3.3509E-01 2.4814E-01 1.4262E-01 4.8996E-02 -3.5145E-01/ CHEB/ -5.9670E-03 3.3570E-03 8.6600E-03 -9.3740E-02 -9.5393E-03/ CHEB/ -5.4786E-03 -9.9965E-04 -2.0417E-02 -2.9275E-03 -2.2531E-03/ CHEB/ -1.2784E-03 -2.2207E-03 -3.0803E-04 -3.5237E-04 -3.7207E-04/ CHEB/ 8.8859E-04 2.4405E-04 1.2987E-04 1.4597E-05/				

В Таблице 22 приведён список реакций, константам скорости которых в этой работе было уделено особое внимание и которые были модифицированы в механизме C3Mech. В частности, для реакции R306 (H+C₂H₂(+M)↔C₂H₃(+M)) использована константа, предложенная Вангом и др. [477] в чебышёвском формате для описания зависимости от давления [561], вместо параметров Миллера и Клиппенштайна [562]. Для реакции R372 (OH+C₂H₂↔H+CH₂CO)

константа скорости взята из работы Лю и др. [57], авторы которой получили ее путем аппроксимации экспериментальных данных в области высоких температур. Константа скорости для мономолекулярного распада метана (R58) взята из последних измерений Ванга и др. [36]. Для реакций $C_2H_2 + O$ (R375, R376) использованы параметры из механизма LLNL для горения н-гептана [560].

На Рисунке 152 показаны профили мольной доли ацетилена, измеренные экспериментально и рассчитанные с использованием исходного и модифицированного механизма C3Mech. Как видно, внесённые изменения снижают предсказанные значения C_2H_2 в области максимума и в области продуктов горения, улучшая согласие с экспериментом. Тем не менее, как исходный, так и модифицированный механизм предсказывают завышенную концентрацию ацетилена в пламени с добавкой ПО. Аналогичные трудности в предсказании влияния кислородсодержащих добавок можно было видеть и при исследовании добавки этанола к этилену (раздел 7.1), и метилпентаноата к смеси н-гептан/толуол (раздел 7.2).

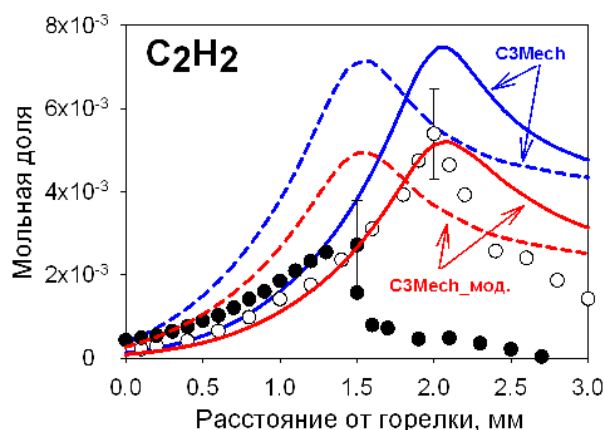


Рисунок 152. Экспериментальные и рассчитанные профили мольной доли ацетилена. Моделирование выполнено, используя исходный и модифицированный механизм C3Mech.

Обобщая эти результаты, можно сделать вывод, что наблюдаемое расхождение может быть связано с неспособностью кинетических механизмов точно предсказать концентрацию атомов О (особенно в пламени оксигенатов), которые участвуют в реакциях расходования ацетилена. Низкие концентрации атомарного кислорода в богатых пламенах и трудности, с которыми сталкиваются экспериментаторы при их измерении (о них в том числе говорилось в разделе 7.3.2), не позволяют адекватно проверить базовые кинетические механизмы на данных измерений О в пламени или реакторах, которых достаточно мало [70].

Модификации механизма практически не изменили профили мольной доли легких углеводородов и лёгких ПАУ (с 1–3 ароматическими кольцами), но оказали заметное влияние на тяжёлые ПАУ. На Рисунке 13 приведены рассчитанные профили мольной доли фенантрена ($C_{14}H_{10}$), пирена ($C_{16}H_{10}$), а также более тяжёлых соединений ($C_{18}H_{10}$, $C_{20}H_{10}$). Видно, что для

пирена и более тяжёлых ПАУ модифицированный механизм предсказывает значительно меньшие мольные доли (на ~75% ниже, чем рассчитанные по оригинальному механизму). Поскольку образование конкретного ПАУ происходит через несколько стадий присоединения C_2H_2 , производство более тяжёлых молекул ПАУ становится более чувствительным к концентрации C_2H_2 .

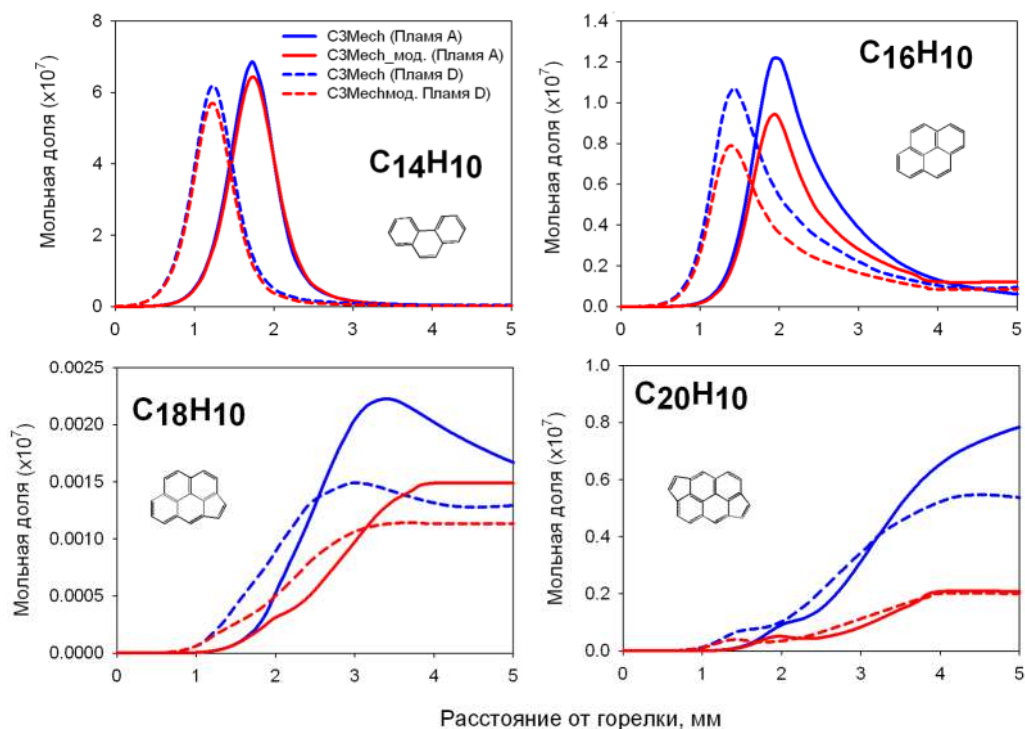


Рисунок 153. Профили мольных долей некоторых ПАУ, рассчитанные, используя исходный и модифицированный механизм C3Mech.

Таким образом, результаты показывают, что корректное описание химии ацетилена является ключевым для предсказания образования ПАУ. Добавка ПО существенно снижает максимальную мольную долю C_2H_2 в эксперименте, однако современные механизмы, включая модифицированный C3Mech, переоценивают это значение. Это свидетельствует о необходимости дальнейшего уточнения кинетической схемы, связанной с реакциями с участием атомарного кислорода. Наконец, поскольку тяжёлые ПАУ (с четырьмя и более ароматическими кольцами) особенно чувствительны к концентрации ацетилена, их содержание в пламени при добавлении ПО также существенно завышается. Прямые измерения таких соединений в пламенах углеводород+оксигенат представляют собой перспективное направление для будущих исследований и валидации кинетических моделей.

7.4. Заключение к главе 7

Обобщая полученные результаты, можно сделать следующий важный вывод: механизмы окисления отдельных компонентов топливных смесей (углеводородов и кислородсодержащих добавок) могут быть объединены без учета перекрёстных реакций. Это означает, что основное внимание при совершенствовании моделей следует уделять уточнению описания кинетики превращения отдельного компонента смеси. Особенно важным является точное предсказание взаимодействия радикалов (H , O , OH , HO_2 , CH_3) с молекулами топлива и продуктами их распада. Эти радикалы играют связующую роль между различными подсистемами механизма. В частности, они определяют перераспределение реакционных потоков при замещении части углеводородов оксигенатами в сторону образования кислородсодержащих продуктов, снижая тем самым скорости образования предшественников ПАУ.

Применение этого подхода создает возможность прогнозирования процесса горения еще более сложных смесей, что позволяет сосредоточиться не на феноменологическом описании влияния тех или иных добавок, а на глубоком кинетическом анализе, позволяющем предсказать ожидаемые эффекты. Таким образом, указанный подход может служить инструментом рационального проектирования новых топливных составов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На основе проведенных экспериментальных исследований структуры пламени водорода, смесей H_2/CO , ряда низших углеводородов и смесей углеводородов с водородом в диапазоне давлений от 1 до 5 атм установлены основные закономерности влияния давления на образование ключевых радикалов (H , O , OH , HO_2 , CH_3) и стабильных промежуточных продуктов горения.
2. Разработаны и протестированы усовершенствованные химико-кинетические механизмы горения этилена и пропилена – ключевых интермедиатов, образующихся в пламени углеводородов и играющих важную роль в образовании предшественников сажи.
3. На основе количественных данных о составе промежуточных продуктов горения установлены особенности кинетики окисления кислородсодержащих соединений с эфирной группой на примере диметилового эфира и пропиленоксида.
4. На основе исследований структуры пламени диацетила разработан усовершенствованный химико-кинетический механизм образования и расходования кетена – ключевого промежуточного компонента пламени углеводородов. Установлено, что доминирующее влияние на его кинетику в пламени оказывают реакции образования из исходного топлива.
5. Экспериментальные исследования структуры пламени метиловых и этиловых эфиров позволили установить закономерности образования различных продуктов горения соединений со сложноэфирной группой.
6. Разработан и верифицирован усовершенствованный химико-кинетический механизм горения метилметакрилата, который может быть использован для описания процессов распространения пламени по полимерным материалам на основе полиметилметакрилата.
7. Разработан и верифицирован усовершенствованный химико-кинетический механизм горения этилпентаноата, который может быть использован как основа для создания детальных механизмов горения сложных этиловых эфиров с алкильной цепью произвольной длины.
8. Установлен механизм влияния добавок оксигенатов с различными функциональными группами (гидроксильной, эфирной, сложноэфирной) на процессы образования предшественников сажи в богатых пламенах углеводородов. Показано, что замещение углеводородов оксигенатами в горючей смеси способствует образованию кислородсодержащих интермедиатов, которое сопровождается снижением скоростей

образования полициклических ароматических углеводородов – основных предшественников сажи.

9. Показано, что химико-кинетические механизмы окисления отдельных компонентов топливных смесей, состоящих из углеводородов и/или оксигенатов, могут быть объединены без учета перекрёстных реакций между первичными продуктами их деструкции. Это свидетельствует о том, что ключевая задача совершенствования моделей горения – уточнение описания превращения каждого компонента в отдельности. Особое значение имеет корректное описание взаимодействия ключевых радикалов (H , O , OH , HO_2 , CH_3) с молекулами топлива и продуктами их распада, поскольку именно эти радикалы выполняют связующую роль между различными подсистемами механизма и определяют перераспределение реакционных потоков при изменении условий горения и состава горючей смеси.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

в журналах, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России для опубликования
основных научных результатов диссертации

1. Mei, B. Revisit flame chemistry of propene at elevated pressures: Insight into pressure effects on chemical structure and laminar flame propagation / B. Mei, J. Zhang, S. Ma, W. Li, A. Dmitriev, A. Shmakov, T. Bolshova, **D. Knyazkov**, Y. Li // Combustion and Flame – 2023. – Vol. 251. – P. 112725.
2. Lin, K. Improving the Predictive Accuracy for Ketene in Diacetyl Laminar Premixed Flames: Experiment and Model Analysis / K. Lin, A.M. Dmitriev, W. Sun, A.G. Shmakov, **D.A. Knyazkov**, B. Yang // The Journal of Physical Chemistry A – 2022. – Vol. 126. – № 50. – P. 9475–9484.
3. Dmitriev, A.M. Propylene Oxide Addition Effect on the Chemical Speciation of a Fuel-Rich Premixed *n*-Heptane/Toluene Flame / A.M. Dmitriev, K.N. Osipova, **D.A. Knyazkov**, A.G. Shmakov // ACS Omega – 2022. – Vol. 7. – № 50. – P. 46900–46914.
4. Ma, S. Revisit laminar premixed ethylene flames at elevated pressures: A mass spectrometric and laminar flame propagation study / S. Ma, X. Zhang, A. Dmitriev, A. Shmakov, O. Korobeinichev, B. Mei, Y. Li, **D. Knyazkov** // Combustion and Flame – 2021. – Vol. 230. – P. 111422.
5. **Knyazkov, D.A.** Structure of premixed flames of propylene oxide: Molecular beam mass spectrometric study and numerical simulation / D.A. Knyazkov, A.M. Dmitriev, O.P. Korobeinichev, K.N. Osipova, G. Pio, A.G. Shmakov, E. Salzano // Proceedings of the Combustion Institute – 2021. – Vol. 38. – № 2. – P. 2467–2475.
6. Dmitriev, A.M. Laminar flame structure of ethyl pentanoate at low and atmospheric-pressure: Experimental and kinetic modeling study / A.M. Dmitriev, K.N. Osipova, A.G. Shmakov, T.A. Bolshova, **D.A. Knyazkov**, P.A. Glaude // Energy – 2021. – Vol. 215. – P. 119115.
7. Osipova, K.N. Combustion of ethyl acetate: the experimental study of flame structure and validation of chemical kinetic mechanisms / K.N. Osipova, A.M. Dmitriev, A.G. Shmakov, O.P. Korobeinichev, S.S. Minaev, **D.A. Knyazkov** // Mendelev Communications – 2019. – Vol. 29. – № 6. – P. 690–692.
8. Dakshnamurthy, S. Experimental Study and a Short Kinetic Model for High-Temperature Oxidation of Methyl Methacrylate / S. Dakshnamurthy, **D.A. Knyazkov**, A.M. Dmitriev, O.P. Korobeinichev, E.J.K. Nilsson, A.A. Konnov, K. Narayanaswamy // Combustion Science and Technology – 2019. – Vol. 191. – № 10. – P. 1789–1814.

9. Bolshova, T. Flame structure and a compact reaction mechanism for combustion of dimethyl ether at atmospheric pressure / T. Bolshova, V. Shvartsberg, A. Dmitriev, **D. Knyazkov** // Fuel – 2019. – Vol. 255. – P. 115752.
10. А.М. Дмитриев Сравнительный анализ химической структуры пламен этилбутаноата и метилпентаноата / А.М. Дмитриев, К.Н. Осипова, **Д.А. Князьков**, И.Е. Герасимов, А.Г. Шмаков, О.П. Коробейничев // Физика горения и взрыва – 2018. – Т. 54. – № 2. – С. 3–14.
11. **Д.А. Князьков** Экспериментальное и численное исследование кинетики химических реакций в пламени синтез-газа H_2/CO при давлении $1 \div 10$ атм / Д.А. Князьков, Т.А. Большова, А.М. Дмитриев, А.Г. Шмаков, О.П. Коробейничев // Физика горения и взрыва – 2017. – Т. 53. – № 4. – С. 23–33.
12. **Д.А. Князьков** Изучение химии горения тройных топливных смесей водорода и углеводородов C_1-C_4 при атмосферном давлении / Д.А. Князьков, В.М. Шварцберг, А.М. Дмитриев, К.Н. Осипова, А.Г. Шмаков, О.П. Коробейничев, А. Бурлука // Физика горения и взрыва – 2017. – Т. 53. – № 5 – С. 3–12.
13. **Knyazkov, D.A.** Photoionization mass spectrometry and modeling study of a low-pressure premixed flame of ethyl pentanoate (ethyl valerate) / D.A. Knyazkov, I.E. Gerasimov, N. Hansen, A.G. Shmakov, O.P. Korobeinichev // Proceedings of the Combustion Institute – 2017. – Vol. 36. – № 1. – P. 1185–1192.
14. **Knyazkov, D.A.** Structure of premixed $H_2/O_2/Ar$ flames at 1–5 atm studied by molecular beam mass spectrometry and numerical simulation / D.A. Knyazkov, A.M. Dmitriev, T.A. Bolshova, V.M. Shvartsberg, A.G. Shmakov, O.P. Korobeinichev // Proceedings of the Combustion Institute – 2017. – Vol. 36. – № 1. – P. 1233–1240.
15. **Knyazkov, D.A.** Study of the Chemical Structure of Laminar Premixed $H_2/CH_4/C_3H_8/O_2/Ar$ Flames at 1–5 atm / D.A. Knyazkov, A.M. Dmitriev, V.M. Shvartsberg, K.N. Osipova, A.G. Shmakov, O.P. Korobeinichev // Energy & Fuels – 2017. – Vol. 31. – № 10. – P. 11377–11390.
16. **Д. А. Князьков** Исследование структуры пламени топливной смеси н-гептан/толуол методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии и компьютерного моделирования / Д. А. Князьков, Н.А. Славинская, А.М. Дмитриев, А.Г. Шмаков, О.П. Коробейничев, У. Ридель // Физика горения и взрыва – 2016. – Т. 52. – № 2 – С. 21–34.
17. Dmitriev, A.M. The effect of methyl pentanoate addition on the structure of premixed fuel-rich n-heptane/toluene flame at atmospheric pressure / A.M. Dmitriev, **D.A. Knyazkov**, T.A. Bolshova, A.G. Shmakov, O.P. Korobeinichev // Combustion and Flame – 2015. – Vol. 162. – № 5. – P. 1964–1975.
18. Dmitriev, A.M. Structure of $CH_4/O_2/Ar$ flames at elevated pressures studied by flame sampling molecular beam mass spectrometry and numerical simulation / A.M. Dmitriev, **D.A. Knyazkov**,

- T.A. Bolshova, A.G. Tereshchenko, A.A. Paletsky, A.G. Shmakov, O.P. Korobeinichev // *Combustion and Flame* – 2015. – Vol. 162. – № 10. – P. 3946–3959.
19. Skovorodko, P.A. Experimental and numerical study of probe-induced perturbations of the flame structure / P.A. Skovorodko, A.G. Tereshchenko, O.P. Korobeinichev, **D.A. Knyazkov**, A.G. Shmakov // *Combustion Theory and Modelling* – 2013. – Vol. 17. – № 1. – P. 1–24.
 20. И.Е. Герасимов Влияние этанола на химию образования предшественников полиароматических углеводородов в богатом пламени этилена при атмосферном давлении / И.Е. Герасимов, **Д.А. Князьков**, С.А. Якимов, Т.А. Большова, А.Г. Шмаков, О.П. Коробейничев // *Физика горения и взрыва* – 2012. – Т. 48. – № 6. – P. 3–19.
 21. Gerasimov, I.E. Structure of atmospheric-pressure fuel-rich premixed ethylene flame with and without ethanol / I.E. Gerasimov, **D.A. Knyazkov**, S.A. Yakimov, T.A. Bolshova, A.G. Shmakov, O.P. Korobeinichev // *Combustion and Flame* – 2012. – Vol. 159. – № 5. – P. 1840–1850.
 22. Коробейничев О.П Кинетика и механизм химических реакций в пламени $H_2/O_2/N_2$ при атмосферном давлении / Коробейничев О.П, Шмаков А.Г, Рыбицкая И.В, Большова Т.А., Чернов А.А., **Князьков Д.А.**, Коннов А.А. // *Кинетика и катализ* – 2009. – Vol. 50. – № 2. – P. 170–175.
 23. Сковородко, П.А. Исследование возмущений, вносимых в пламя пробоотборным зондом. II. Возмущения распределения концентраций компонентов / П.А. Сковородко, А.Г. Терещенко, О.П. Коробейничев, **Д.А. Князьков**, А.Г. Шмаков // *Химическая Физика* – 2006. – Т. 25. – № 10. – P. 33–41.
 24. Сковородко, П.А. Исследование возмущений, вносимых в пламя пробоотборным зондом. I. Возмущения газодинамической структуры течения / П.А. Сковородко, А.Г. Терещенко, О.П. Коробейничев, **Д.А. Князьков**, А.Г. Шмаков // *Химическая Физика* – 2006. – Т. 25. – № 10. – P. 23–32.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица П1. Компоненты, идентифицированные в пламенах методом ЭИ-МПМС, их энергии ионизации (ЭИ), энергии ионизирующих электронов (ЭИЭ), которые использовались в работе, метод калибровки и погрешность определения мольной доли.

m/z	Формула	Название	ЭИ, эВ	ЭИЭ, эВ	Метод калибровки	Погрешность	Пламя
1	H	атомарный водород	13,6	16,65	МОСИ по H ₂	±50 %	
2	H ₂	водород	15,43	20	прямая	±30%	
15	CH ₃	метильный радикал	9,84	13,2	МОСИ по CH ₄	±50 %	
16	O	атомарный кислород	13,62	16,65	МОСИ по OH	±50 %	H ₂
16	CH ₄	метан	14,25	15,4	прямая	±30%	
17	OH	гидроксильный радикал	13,17	16,65	МОСИ по H ₂ O	±50 %	
18	H ₂ O	вода	12,62	15,4	прямая	±15%	
26	C ₂ H ₂	ацетилен	11,4	12,3	МОСИ по C ₂ H ₄	±30%	
28	C ₂ H ₄	этилен	10,51	12,3	прямая	±30%	
28	CO	монооксид углерода	14,01	15,4	прямая	±15%	
29	HCO	формильный радикал	9,2	16,65	МОСИ по CO	±50 %	H ₂ /CO
30	CH ₂ O	формальдегид	10,88	11,5	МОСИ по CO	±50 %	
30	C ₂ H ₆	этан	11,52	12,3	прямая	±30%	
32	O ₂	кислород	12,07	14,35	прямая	±15%	
33	HO ₂	гидропероксильный радикал	11,35	16,65	МОСИ по H ₂ O ₂	±50 %	
34	H ₂ O ₂	перекись водорода	10,58	14,35	прямая	±30%	H ₂ ,

39	C_3H_3	пропаргил	8,7	12,3	МОСИ по C_3H_6	$\pm 50 \%$	этанол + C_2H_4 , Г+Т
40	Ar	аргон	15,76	16,2	прямая	$\pm 15\%$	
40	C_3H_4	аллен	10,22	12,3	МОСИ по O_2 не разделены	$\pm 50 \%$	
		пропин	10,48				
42	C_3H_6	пропен	9,73	12,3	МОСИ по CO_2 , не разделены	$\pm 50 \%$	
	CH_2CO	кетен	9,62				
44	CH_3CHO	ацетальдегид	10,23	10,9	МОСИ по CO_2	$\pm 50 \%$	C_2H_4 , ЭА, ЭБ, ЭП, диацетил
44	C_3H_8	пропан	10,94	12,3	прямая		ЭА, ЭБ, ЭП
44	CO_2	углекислый газ	13,78	15,4	прямая	$\pm 15\%$	
46	CH_3OCH_3	ДМЭ	10,02	15,4	прямая	$\pm 15\%$	ДМЭ
46	C_2H_5OH	этанол	10,48	15,4	прямая	$\pm 15\%$	этанол+ C_2H_4
50	C_4H_2	диацетилен	10.18	12.3	МОСИ по CO_2	$\pm 50 \%$	Г+Т
52	C_4H_4	винилацетилен	9.63	12.3	МОСИ по CO_2	$\pm 50 \%$	Г+Т
54	C_4H_6	1,3-бутадиен	9,07	12,3	прямая	$\pm 30\%$	ЭБ, ЭП, МП, Г-Т,
56	C_4H_8	1-бутен	9,86	12,3	прямая, не разделены	$\pm 30\%$	
		2-бутен	9,38				
58	C_3H_6O	1,2-пропиленоксид	10,22	12,3	прямая	$\pm 15\%$	ПО
60	CH_3COOH	уксусная кислота	10,65	12,3	прямая	$\pm 30\%$	ЭА, диацетил
65	C_5H_5	циклопентадиенил	8.4	14.35	МОСИ по C_4H_6	$\pm 50 \%$	Г+Т

70	1-C ₅ H ₁₀	1-пентен	9.52	12.3	МОСИ по C ₄ H ₆ , не разделены	12.3	МОСИ по CO ₂
70	2-C ₅ H ₁₀	2-пентен	9.01				
78	C ₆ H ₆	бензол	9.37	12.3	прямая	±15%	Г+Т
86	(CH ₃ CO) ₂	диацетил	9,3	12,3	прямая	±15%	диацетил
86	C ₄ H ₆ O ₂	метилакрилат	9,9	12,3	МОСИ по ММА	±50 %	ММА
88(60)	C ₃ H ₇ COOH	масляная кислота	10,17	12,3	прямая	±30%	ЭБ
88(43)	CH ₃ COOC ₂ H ₅	этилацетат	10,01	12,3	прямая	±15%	ЭА
92	C ₆ H ₅ CH ₃	толуол	8,8	15,4	прямая	±15%	Г+Т
94	C ₆ H ₅ OH	фенол	8,5	14,35	МОСИ оп толуолу	±30%	Г+Т
100	C ₅ H ₈ O ₂	метилметакрилат	9,7	12,3	прямая	±15%	ММА
100	C ₇ H ₁₆	н-гептан	10,35	15,4	прямая	±15%	Г+Т
102(60)	C ₄ H ₉ COOH	валериановая кислота	10,53	12,3	прямая	±30%	ЭП
104	C ₆ H ₅ C ₂ H ₃	стирол	8,46	16,65	МОСИ оп толуолу		Г+Т
116 (74)	C ₄ H ₉ COOCH ₃	метилпентаноат	10,4	12,3	прямая	±15%	МП
116(71)	C ₃ H ₇ COOC ₂ H ₅	этилбутаноат	10,06	12,3	прямая	±15%	ЭБ
130(88)	C ₄ H ₉ COOC ₂ H ₅	этилпентаноат	10,4	12,3	прямая	±15%	ЭП

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Frenklach, M. Transforming data into knowledge—Process Informatics for combustion chemistry / M. Frenklach // *Proceedings of the Combustion Institute* – 2007. – Vol. 31. – № 1. – P. 125–140.
2. Westbrook, C.K. Chemical kinetic modeling of hydrocarbon combustion / C.K. Westbrook, F.L. Dryer // *Progress in Energy and Combustion Science* – 1984. – Vol. 10. – № 1. – P. 1–57.
3. А.Г. Шмаков Методические аспекты исследования химии образования полициклических ароматических углеводородов и прекурсоров сажи при горении углеводородных топлив / А.Г. Шмаков, Д.А. Князьков, Т.А. Большова, И.Е. Герасимов, А.М. Дмитриев, К.Н. Осипова, А.В. Черепанов // *Процессы горения и детонации в перспективных энерготехнологиях* / под ред. Д.М. Марковича и О.В. Шарыпова. – Новосибирск: ИПЦ НГУ, 2023. – С. 38–58.
4. Curran, H.J. Developing detailed chemical kinetic mechanisms for fuel combustion / H.J. Curran // *Proceedings of the Combustion Institute* – 2019. – Vol. 37. – № 1. – P. 57–81.
5. Kee, R. Chemkin-II: A Fortran chemical kinetics package for the analysis of gas-phase chemical kinetics / R. Kee, F. Rupley, J. Miller – Albuquerque, NM, and Livermore, CA (United States): Sandia National Laboratories (SNL), 1989.
6. Goodwin, D.G. Cantera: An Object-oriented Software Toolkit for Chemical Kinetics, Thermodynamics, and Transport Processes [Электронный ресурс] : версия 2.5.1 / D.G. Goodwin [и др.] ; California Institute of Technology. – Электрон. прогр. – Пасадена (Калифорния), 2021. – URL: <https://www.cantera.org> (дата обращения: 09.07.2025).
7. Cuoci, A. OpenSMOKE++: An object-oriented framework for the numerical modeling of reactive systems with detailed kinetic mechanisms / A. Cuoci, A. Frassoldati, T. Faravelli, E. Ranzi // *Computer Physics Communications* – 2015. – Vol. 192. – P. 237–264.
8. ITV-Files [Электронный ресурс] // Институт тепло- и массообмена (ITV), Рейнско-Вестфальский технический университет Ахена (RWTH Aachen). URL: <https://www.itv.rwth-aachen.de/downloads/flammemaster/files/> (дата обращения: 09.07.2025).
9. Программный комплекс Cosilab для моделирования химических процессов [Электронный ресурс] / ROTEXO GmbH & Co. KG. – URL: <https://www.rotexo.com/index.php/en/> (дата обращения: 09.07.2025).
10. Deminsky, M. Chemical Workbench—integrated environment for materials science / M. Deminsky, V. Chorkov, G. Belov, I. Cheshigin, A. Knizhnik, E. Shulakova, M. Shulakov, I. Iskandarova, V. Alexandrov, A. Petrusev, I. Kirillov, M. Strelkova, S. Umanski, B. Potapkin // *Computational Materials Science* – 2003. – Vol. 28. – № 2. – P. 169–178.
11. Liu, C. Theory and Experiment of Binary Diffusion Coefficient of n-Alkanes in Dilute Gases / C. Liu, W.S. McGivern, J.A. Manion, H. Wang // *The Journal of Physical Chemistry A* – 2016. – Vol. 120. – № 41. – P. 8065–8074.
12. Frenklach, M. Optimization and analysis of large chemical kinetic mechanisms using the solution mapping method—combustion of methane / M. Frenklach, H. Wang, M.J. Rabinowitz // *Progress in Energy and Combustion Science* – 1992. – Vol. 18. – № 1. – P. 47–73.
13. Frenklach, M. Systematic optimization of a detailed kinetic model using a methane ignition example / M. Frenklach // *Combustion and Flame* – 1984. – Vol. 58. – № 1. – P. 69–72.
14. GRI-Mech [Электронный ресурс]: детальный кинетический механизм горения природного газа, версия 3.0 / разработчики G. P. Smith [и др.] ; The Gas Research Institute, University of California, Berkeley. – Электрон. дан. – Беркли (Калифорния), 1999. – URL: <http://combustion.berkeley.edu/gri-mech/index.html> (дата обращения: 26.07.2024).
15. Metcalfe, W.K. A Hierarchical and Comparative Kinetic Modeling Study of C1 – C2 Hydrocarbon and Oxygenated Fuels / W.K. Metcalfe, S.M. Burke, S.S. Ahmed, H.J. Curran // *International Journal of Chemical Kinetics* – 2013. – Vol. 45. – № 10. – P. 638–675.
16. Zhou, C.-W. A comprehensive experimental and modeling study of isobutene oxidation / C.-W. Zhou, Y. Li, E. O'Connor, K.P. Somers, S. Thion, C. Keese, O. Mathieu, E.L. Petersen, T.A. DeVerter, M.A. Oehlschlaeger, G. Kukkadapu, C.-J. Sung, M. Alrefae, F. Khaled, A. Farooq, P. Dirrenberger, P.-A. Glaude, F. Battin-Leclerc, J. Santner, Y. Ju, T. Held, F.M. Haas, F.L. Dryer, H.J. Curran // *Combustion and Flame* – 2016. – Vol. 167. – P. 353–379.
17. Zhou, C.-W. An experimental and chemical kinetic modeling study of 1,3-butadiene combustion: Ignition delay time and laminar flame speed measurements / C.-W. Zhou, Y. Li, U. Burke, C. Banyon, K.P. Somers, S. Ding, S. Khan, J.W. Hargis, T. Sikes, O. Mathieu, E.L. Petersen, M. AlAbbad, A. Farooq, Y. Pan, Y. Zhang, Z. Huang, J. Lopez, Z. Loparo, S.S. Vasu, H.J. Curran // *Combustion and Flame* – 2018. – Vol. 197. – P. 423–438.
18. Blanquart, G. Chemical mechanism for high temperature combustion of engine relevant fuels with emphasis on soot precursors / G. Blanquart, P. Pepiot-Desjardins, H. Pitsch // *Combustion and Flame* – 2009. – Vol. 156. – № 3. – P. 588–607.

19. Bagheri, G. Comprehensive kinetic study of combustion technologies for low environmental impact: MILD and OXY-fuel combustion of methane / G. Bagheri, E. Ranzi, M. Pelucchi, A. Parente, A. Frassoldati, T. Faravelli // *Combustion and Flame* – 2020. – Vol. 212. – P. 142–155.
20. Wang, Y.T. Foundational Fuel Chemistry Model (FFCM-1), version 1.0 [Электронный ресурс]: комплексный кинетический механизм горения для C1–C4 углеводородов / Y.T. Wang, G.P. Smith, Hai Wang ; High Temperature Gasdynamics Laboratory (HTGL), Stanford University. – Электрон. дан. – Стэнфорд (Калифорния). – URL: <https://web.stanford.edu/group/haiwanglab/FFCM1/pages/download.html> (дата обращения: 06.10.2025).
21. Glarborg, P. Modeling nitrogen chemistry in combustion / P. Glarborg, J.A. Miller, B. Ruscic, S.J. Klippenstein // *Progress in Energy and Combustion Science* – 2018. – Vol. 67. – P. 31–68.
22. Christensen, M. Laminar burning velocity of diacetyl + air flames. Further assessment of combustion chemistry of ketene / M. Christensen, A.A. Konnov // *Combustion and Flame* – 2017. – Vol. 178. – P. 97–110.
23. База данных кинетических механизмов горения [Электронный ресурс] / Combustion Research Group, Department of Mechanical and Aerospace Engineering, University of California, San Diego (UCSD). – URL: <https://web.eng.ucsd.edu/mae/groups/combustion/mechanism.html> (дата обращения: 16.03.2023).
24. USC-Mech II [Электронный ресурс] : детальный кинетический механизм горения для водородсодержащих и углеводородных систем / Combustion Laboratory, University of Southern California (USC). – URL: https://ignis.usc.edu:80/Mechanisms/USC-Mech%20II/USC_Mech%20II.htm (дата обращения: 20.08.2024).
25. Baigmohammadi, M. Comprehensive Experimental and Simulation Study of the Ignition Delay Time Characteristics of Binary Blended Methane, Ethane, and Ethylene over a Wide Range of Temperature, Pressure, Equivalence Ratio, and Dilution / M. Baigmohammadi, V. Patel, S. Nagaraja, A. Ramalingam, S. Martinez, S. Panigrahy, A.A.E.-S. Mohamed, K.P. Somers, U. Burke, K.A. Heufer, A. Pekalski, H.J. Curran // *Energy & Fuels* – 2020. – Vol. 34. – № 7. – P. 8808–8823.
26. Shen, X. Experimental and kinetic studies of acetylene flames at elevated pressures / X. Shen, X. Yang, J. Santner, J. Sun, Y. Ju // *Proceedings of the Combustion Institute* – 2015. – Vol. 35. – № 1. – P. 721–728.
27. JetSurF (Jet Surrogate Fuel), Version 2.0 [Электронный ресурс]: подробный кинетический механизм горения реактивного топлива (суррогат C12) / разработчики H. Wang, K. Zhang, S.W. Wagnon [и др.] ; High Temperature Gasdynamics Laboratory (HTGL), Stanford University. – URL: <http://web.stanford.edu/group/haiwanglab/JetSurF/JetSurF2.0/index.html> (дата обращения: 06.10.2025).
28. Marinov, N.M. Aromatic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Formation in a Laminar Premixed *n*-Butane Flame / N.M. Marinov, W.J. Pitz, C.K. Westbrook, A.M. Vincitore, M.J. Castaldi, S.M. Senkan, C.F. Melius // *Combustion and Flame* – 1998. – Vol. 114. – № 1. – P. 192–213.
29. Dong, S. A new detailed kinetic model for surrogate fuels: C3MechV3.3 / S. Dong, S.W. Wagnon, L. Pratali Maffei, G. Kukkadapu, A. Nobili, Q. Mao, M. Pelucchi, L. Cai, K. Zhang, M. Raju, T. Chatterjee, W.J. Pitz, T. Faravelli, H. Pitsch, P.K. Senecal, H.J. Curran // *Applications in Energy and Combustion Science* – 2022. – Vol. 9. – P. 100043.
30. Simmie, J.M. Detailed chemical kinetic models for the combustion of hydrocarbon fuels / J.M. Simmie // *Progress in Energy and Combustion Science* – 2003. – Vol. 29. – № 6. – P. 599–634.
31. Miller, J.A. Chemical Kinetics and Combustion Modeling / J.A. Miller, R.J. Kee, C.K. Westbrook // *Annual Review of Physical Chemistry* – 1990. – Vol. 41. – № Volume 41. – P. 345–387.
32. Pierucci, S. Automatic generation of combustion mechanisms 17 European Symposium on Computer Aided Process Engineering // под ред. V. Pleşu, P.Ş. Agachi. Elsevier, 2007. – 147–152с.
33. Michelbach, C.A. Automatic mechanism generation for the combustion of advanced biofuels: A case study for diethyl ether / C.A. Michelbach, A.S. Tomlin // *International Journal of Chemical Kinetics* – 2024. – Vol. 56. – № 4. – P. 233–262.
34. Vasu, S.S. Shock Tube/Laser Absorption Measurements of the Reaction Rates of OH with Ethylene and Propene / S.S. Vasu, Z. Hong, D.F. Davidson, R.K. Hanson, D.M. Golden // *The Journal of Physical Chemistry A* – 2010. – Vol. 114. – № 43. – P. 11529–11537.
35. Lam, K.-Y. High-temperature measurements of the reactions of •OH with small methyl esters: methyl formate, methyl acetate, methyl propanoate, and methyl butanoate / K.-Y. Lam, D.F. Davidson, R.K. Hanson // *J. Phys. Chem. A* – 2012. – Vol. 116. – P. 12229.
36. Wang, S. improved shock tube measurement of the CH₄ + Ar = CH₃ + H + Ar Rate Constant using UV Cavity-Enhanced Absorption Spectroscopy of CH₃ / S. Wang, D.F. Davidson, R.K. Hanson // *The Journal of Physical Chemistry A* – 2016. – Vol. 120. – № 28. – P. 5427–5434.
37. Vasudevan, V. high-temperature measurements of the reactions of OH with toluene and acetone / V. Vasudevan, D.F. Davidson, R.K. Hanson // *The Journal of Physical Chemistry A* – 2005. – Vol. 109. – № 15. – P. 3352–3359.

38. Blitz, M.A. Reanalysis of Rate Data for the Reaction $\text{CH}_3 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$ Using Revised Cross Sections and a Linearized Second-Order Master Equation / M.A. Blitz, N.J.B. Green, R.J. Shannon, M.J. Pilling, P.W. Seakins, C.M. Western, S.H. Robertson // *The Journal of Physical Chemistry A* – 2015. – Vol. 119. – № 28. – P. 7668–7682.
39. Sivaramakrishnan, R. Rate constants for $\bullet\text{OH}$ with selected large alkanes: shock-tube measurements and an improved group scheme / R. Sivaramakrishnan, J.V. Michael // *J. Phys. Chem. A* – 2009. – Vol. 113. – P. 5047.
40. Miller, J.A. Combustion chemistry in the twenty-first century: Developing theory-informed chemical kinetics models / J.A. Miller, R. Sivaramakrishnan, Y. Tao, C.F. Goldsmith, M.P. Burke, A.W. Jasper, N. Hansen, N.J. Labbe, P. Glarborg, J. Zádor // *Progress in Energy and Combustion Science* – 2021. – Vol. 83. – P. 100886.
41. Li, X. Theoretical kinetics of $\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4$ / X. Li, A.W. Jasper, J. Zádor, J.A. Miller, S.J. Klippenstein // *Proceedings of the Combustion Institute* – 2017. – Vol. 36. – № 1. – P. 219–227.
42. Senosiain, J.P. Reaction of Ethylene with Hydroxyl Radicals: A Theoretical Study / J.P. Senosiain, S.J. Klippenstein, J.A. Miller // *The Journal of Physical Chemistry A* – 2006. – Vol. 110. – № 21. – P. 6960–6970.
43. Wang, Q.-D. Theoretical and kinetic study of the hydrogen atom abstraction reactions of ethyl esters with hydrogen radicals / Q.-D. Wang, X.-J. Wang, Z.-W. Liu, G.-J. Kang // *Chemical Physics Letters* – 2014. – Vol. 616–617. – P. 109–114.
44. Guo, J. Theoretical and kinetic study of the reaction of $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{HO}_2$ on the $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{H}$ potential energy surface / J. Guo, S. Tang, N. Tan // *RSC Advances* – 2017. – Vol. 7. – № 71. – P. 44809–44819.
45. Pratali Maffei, L. Theoretical study of sensitive reactions in phenol decomposition / L. Pratali Maffei, M. Pelucchi, T. Faravelli, C. Cavallotti // *Reaction Chemistry & Engineering* – 2020. – Vol. 5. – № 3. – P. 452–472.
46. Cai, L. Mechanism optimization based on reaction rate rules / L. Cai, H. Pitsch // *Combustion and Flame* – 2014. – Vol. 161. – № 2. – P. 405–415.
47. Curran, H.J. A Comprehensive Modeling Study of *n*-Heptane Oxidation / H.J. Curran, P. Gaffuri, W.J. Pitz, C.K. Westbrook // *Combustion and Flame* – 1998. – Vol. 114. – № 1. – P. 149–177.
48. Curran, H.J. A comprehensive modeling study of iso-octane oxidation / H.J. Curran, P. Gaffuri, W.J. Pitz, C.K. Westbrook // *Combustion and Flame* – 2002. – Vol. 129. – № 3. – P. 253–280.
49. Westbrook, C.K. A comprehensive detailed chemical kinetic reaction mechanism for combustion of *n*-alkane hydrocarbons from *n*-octane to *n*-hexadecane / C.K. Westbrook, W.J. Pitz, O. Herbinet, H.J. Curran, E.J. Silke // *Combustion and Flame* – 2009. – Vol. 156. – № 1. – P. 181–199.
50. Westbrook, C.K. A comprehensive detailed chemical kinetic reaction mechanism for combustion of *n*-alkane hydrocarbons from *n*-octane to *n*-hexadecane / C.K. Westbrook, W.J. Pitz, O. Herbinet, H.J. Curran, E.J. Silke // *Combustion and Flame* – 2009. – Vol. 156. – № 1. – P. 181–199.
51. Harding, L.B. Predictive Theory for Hydrogen Atom–Hydrocarbon Radical Association Kinetics / L.B. Harding, Y. Georgievskii, S.J. Klippenstein // *The Journal of Physical Chemistry A* – 2005. – Vol. 109. – № 21. – P. 4646–4656.
52. Bertolino, A. Estimation of third body efficiencies from experimental data: Application to hydrogen combustion / A. Bertolino, A. Frassoldati, A. Cuoci, A. Parente // *International Journal of Hydrogen Energy* – 2023. – Vol. 48. – № 63. – P. 24504–24520.
53. Ranzi, E. Hierarchical and comparative kinetic modeling of laminar flame speeds of hydrocarbon and oxygenated fuels / E. Ranzi, A. Frassoldati, R. Grana, A. Cuoci, T. Faravelli, A.P. Kelley, C.K. Law // *Progress in Energy and Combustion Science* – 2012. – Vol. 38. – № 4. – P. 468–501.
54. Konnov, A.A. A comprehensive review of measurements and data analysis of laminar burning velocities for various fuel+air mixtures / A.A. Konnov, A. Mohammad, V.R. Kishore, N.I. Kim, C. Prathap, S. Kumar // *Progress in Energy and Combustion Science* – 2018. – Vol. 68. – P. 197–267.
55. Seiler, P. Numerical approaches for collaborative data processing / P. Seiler, M. Frenklach, A. Packard, R. Feeley // *Optimization and Engineering* – 2006. – Vol. 7. – № 4. – P. 459–478.
56. RESPECTH [Электронный ресурс]. Университет им. Лоранда Этвёша (ELTE), Будапешт. – URL: <https://respecth.elte.hu/> (дата обращения: 15.08.2025).
57. Olm, C. Comparison of the performance of several recent hydrogen combustion mechanisms / C. Olm, I.Gy. Zsély, R. Pálvölgyi, T. Varga, T. Nagy, H.J. Curran, T. Turányi // *Combustion and Flame* – 2014. – Vol. 161. – № 9. – P. 2219–2234.
58. Herbinet, O. Modeling study of the low-temperature oxidation of large methyl esters from C_{11} to C_{19} / O. Herbinet, J. Biet, M.H. Hakka, V. Warth, P.-A. Glaude, A. Nicolle, F. Battin-Leclerc // *Proceedings of the Combustion Institute* – 2011. – Vol. 33. – № 1. – P. 391–398.

59. Burke, S.M. An experimental and modeling study of propene oxidation. Part 1: Speciation measurements in jet-stirred and flow reactors / S.M. Burke, W. Metcalfe, O. Herbinet, F. Battin-Leclerc, F.M. Haas, J. Santner, F.L. Dryer, H.J. Curran // *Combustion and Flame* – 2014. – Vol. 161. – № 11. – P. 2765–2784.
60. Zou, J. The cool-flame chemistry of tetrahydropyran: Insights into oxygenated heterocyclic ring dynamics / J. Zou, C.S. Lewin, W. Chen, C. Xie, Z. Wang, J. Bourgalais, O. Herbinet, F. Battin-Leclerc, A. Farooq // *Proceedings of the Combustion Institute* – 2024. – Vol. 40. – № 1. – P. 105374.
61. Metcalfe, W.K. A jet-stirred reactor and kinetic modeling study of ethyl propanoate oxidation / W.K. Metcalfe, C. Togbé, P. Dagaut, H.J. Curran, J.M. Simmie // *Combustion and Flame* – 2009. – Vol. 156. – № 1. – P. 250–260.
62. Dayma, G. Experimental and Detailed Kinetic Modeling Study of Isoamyl Alcohol (Isopentanol) Oxidation in a Jet-Stirred Reactor at Elevated Pressure / G. Dayma, C. Togbé, P. Dagaut // *Energy & Fuels* – 2011. – Vol. 25. – № 11. – P. 4986–4998.
63. Ju, Y. Understanding cool flames and warm flames / Y. Ju // *Proceedings of the Combustion Institute* – 2021. – Vol. 38. – № 1. – P. 83–119.
64. Шмаков, А.Г. Механизм и кинетика химических процессов в пламенах с добавками химически активных ингибиторов и пламегасителей: дис. ... д-ра наук: 01.04.17 / Ин-т химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН. – Новосибирск, 2022. – 371 с.
65. Delort, N. Experimental and modeling study of the laminar burning velocity of C7C9 aromatic hydrocarbons and C7C8 aromatic oxygenates / N. Delort, O. Herbinet, R. Bounaceur, F. Battin-Leclerc // *Combustion and Flame* – 2025. – Vol. 273. – P. 113915.
66. Goswami, M. Laminar burning velocity of lean H₂–CO mixtures at elevated pressure using the heat flux method / M. Goswami, R.J.M. Bastiaans, A.A. Konnov, L.P.H. de Goeij // *International Journal of Hydrogen Energy* – 2014. – Vol. 39. – № 3. – P. 1485–1498.
67. Van, K. Quantitative studies of instabilities of confined spherically expanding flames: Application to flame propagation and autoignition of natural gas blends with hydrogen at engine-relevant conditions / K. Van, A. Hu, J.Z. Fang, T.K. Bera, A.A. Aradi, S.K. Jain, F.N. Egolfopoulos // *Combustion and Flame* – 2025. – Vol. 274. – P. 114009.
68. Kohse-Höinghaus, K. Combustion at the focus: laser diagnostics and control / K. Kohse-Höinghaus, R.S. Barlow, M. Aldén, J. Wolfrum // *Proceedings of the Combustion Institute* – 2005. – Vol. 30. – № 1. – P. 89–123.
69. Kohse-Höinghaus, K. Combustion in the future: The importance of chemistry / K. Kohse-Höinghaus // *Proceedings of the Combustion Institute* – 2021. – Vol. 38. – № 1. – P. 1–56.
70. Alekseev, V.A. High-temperature oxidation of acetylene by N₂O at high Ar dilution conditions and in laminar premixed C₂H₂ + O₂ + N₂ flames / V.A. Alekseev, N. Bystrov, A. Emelianov, A. Eremin, P. Yatsenko, A.A. Konnov // *Combustion and Flame* – 2022. – Vol. 238. – P. 111924.
71. Desgroux, P. Study of the formation of soot and its precursors in flames using optical diagnostics / P. Desgroux, X. Mercier, K.A. Thomson // *Proceedings of the Combustion Institute* – 2013. – Vol. 34. – № 1. – P. 1713–1738.
72. Pousse, E. A lean methane premixed laminar flame doped with components of diesel fuel part III: Indane and comparison between *n*-butylbenzene, *n*-propylcyclohexane and indane / E. Pousse, Z.Y. Tian, P.A. Glaude, R. Fournet, F. Battin-Leclerc // *Combustion and Flame* – 2010. – Vol. 157. – № 7. – P. 1236–1260.
73. Дмитриев, А.М. Кинетика горения модельных биотоплив на основе сложных этиловых эфиров: дис. ... канд. физ.-мат. наук : 01.04.17 / Ин-т химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН. – Новосибирск, 2021. – 130 с.
74. Hansen, N. Recent contributions of flame-sampling molecular-beam mass spectrometry to a fundamental understanding of combustion chemistry / N. Hansen, T.A. Cool, P.R. Westmoreland, K. Kohse-Höinghaus // *Progress in Energy and Combustion Science* – 2009. – Vol. 35. – № 2. – P. 168–191.
75. Korobeinichev, O.P. The Use of Mass Spectrometry to Study the Structure of Flames and Combustion Processes / O.P. Korobeinichev // *Russian Chemical Reviews* – 1980. – Vol. 49. – № 6. – P. 497.
76. Korobeinichev, O.P. The Mechanism of Reactions of Chemically Active Combustion Inhibitors in Flames / O.P. Korobeinichev, A.G. Shmakov, V.M. Schwarzberg, T.A. Bolshova, D.A. Knyazkov, S.A. Trubachev // *Russian Journal of Physical Chemistry B* – 2021. – Vol. 15. – № 3. – P. 433–446.
77. Qi, F. Combustion chemistry probed by synchrotron VUV photoionization mass spectrometry / F. Qi // *Proceedings of the Combustion Institute* – 2013. – Vol. 34. – № 1. – P. 33–63.
78. Westmoreland, Ph.R. Analysis of flame structure by molecular-beam mass spectrometry using electron-impact and synchrotron-photon ionization / Ph.R. Westmoreland, M.E. Law, T.A. Cool, J. Wang, A. McIlroy, C.A. Taatjes, N. Hansen // *Combustion, Explosion and Shock Waves* – 2006. – Vol. 42. – № 6. – P. 672–677.

79. Eltenton, G.C. The Study of Reaction Intermediates by Means of a Mass Spectrometer Part I. Apparatus and Method / G.C. Eltenton // *The Journal of Chemical Physics* – 1947. – Vol. 15. – № 7. – P. 455–481.
80. Kantrowitz, A. A High Intensity Source for the Molecular Beam. Part I. Theoretical / A. Kantrowitz, J. Grey // *Review of Scientific Instruments* – 1951. – Vol. 22. – № 5. – P. 328–332.
81. Kistiakowsky, G.B. A High Intensity Source for the Molecular Beam. Part II. Experimental / G.B. Kistiakowsky, W.P. Slichter // *Review of Scientific Instruments* – 1951. – Vol. 22. – № 5. – P. 333–337.
82. Foner, S.N. The Detection of Atoms and Free Radicals in Flames by Mass Spectrometric Techniques / S.N. Foner, R.L. Hudson // *The Journal of Chemical Physics* – 1953. – Vol. 21. – № 8. – P. 1374–1382.
83. Lazzara, C.P. Concentration profiles for radical species in a methane-oxygen-argon flame / C.P. Lazzara, J.C. Biordi, J.F. Papp // *Combustion and Flame* – 1973. – Vol. 21. – № 3. – P. 371–382.
84. Fristrom, R.M. The structure of laminar flames / R.M. Fristrom // *Symposium (International) on Combustion* – 1957. – Vol. 6. – № 1. – P. 96–110.
85. Weilmünster, P. Large molecules, radicals, ions, and small soot particles in fuel-rich hydrocarbon flames: Part I: positive ions of polycyclic aromatic hydrocarbons(PAH) in low-pressure premixed flames of acetylene and oxygen / P. Weilmünster, A. Keller, K.-H. Homann // *Combustion and Flame* – 1999. – Vol. 116. – № 1. – P. 62–83.
86. Korobeinichev, O.P. Mass spectrometric study of combustion and thermal decomposition of GAP / O.P. Korobeinichev, L.V. Kuibida, E.N. Volkov, A.G. Shmakov // *Combustion and Flame* – 2002. – Vol. 129. – № 1. – P. 136–150.
87. Knyazkov, D.A. Application of molecular beam mass spectrometry in studying the structure of a diffusive counterflow flame of CH₄/N₂ and O₂/N₂ doped with trimethylphosphate / D.A. Knyazkov, A.G. Shmakov, O.P. Korobeinichev // *Combustion and Flame* – 2007. – Vol. 151. – № 1. – P. 37–45.
88. KOROBEINICHEV, O.P. Destruction Chemistry of Dimethyl Methylphosphonate in H₂/O₂/Ar Flame Studied by Molecular Beam Mass Spectrometry / O.P. KOROBEINICHEV, S.B. ILYIN, V.V. MOKRUSHIN, A.G. SHMAKOV // *Combustion Science and Technology* – 1996. – Vol. 116–117. – № 1–6. – P. 51–67.
89. Bhargava, A. Measured Flame Structure and Kinetics in a Fuel-Rich Ethylene Flame I / A. Bhargava, P.R. Westmoreland // *Combustion and Flame* – 1998. – Vol. 113. – № 3. – P. 333–347.
90. Kasper, T.S. Ethanol flame structure investigated by molecular beam mass spectrometry / T.S. Kasper, P. Oßwald, M. Kamphus, K. Kohse-Höinghaus // *Combustion and Flame* – 2007. – Vol. 150. – № 3. – P. 220–231.
91. Lamprecht, A. Fuel-rich propene and acetylene flames: a comparison of their flame chemistries / A. Lamprecht, B. Atakan, K. Kohse-Höo // *Combustion and Flame* – 2000. – Vol. 122. – № 4. – P. 483–491.
92. Vandooren, J. Rate constant of the elementary reaction of carbon monoxide with hydroxyl radical / J. Vandooren, J. Peeters, P.J.V. Tiggelen // *Symposium (International) on Combustion* – 1975. – Vol. 15. – № 1. – P. 745–753.
93. Oßwald, P. Combustion kinetics of alternative jet fuels, Part-I: Experimental flow reactor study / P. Oßwald, J. Zinsmeister, T. Kathrotia, M. Alves-Fortunato, V. Burger, R. van der Westhuizen, C. Viljoen, K. Lehto, R. Sallinen, K. Sandberg, M. Aigner, P. Le Clercq, M. Köhler // *Fuel* – 2021. – Vol. 302. – P. 120735.
94. Fialkov, A.B. Investigations on ions in flames / A.B. Fialkov // *Progress in Energy and Combustion Science* – 1997. – Vol. 23. – № 5. – P. 399–528.
95. Deckers, J. Ion identification in flames / J. Deckers, A. Van Tiggelen // *Symposium (International) on Combustion* – 1958. – Vol. 7. – № 1. – P. 254–255.
96. Knewstubb, P.F. Mass spectrometry of the ions present in hydrocarbon flames / P.F. Knewstubb, T.M. Sugden // *Symposium (International) on Combustion* – 1958. – Vol. 7. – № 1. – P. 247–253.
97. Calcote, H.F. Mechanisms of soot nucleation in flames—A critical review / H.F. Calcote // *Combustion and Flame* – 1981. – Vol. 42. – P. 215–242.
98. Liu, H. Recent progress in electric-field assisted combustion: a brief review / H. Liu, W. Cai // *Frontiers in Energy* – 2022. – Vol. 16. – № 6. – P. 883–899.
99. Karakaya, Y. Influence of the sampling probe on flame temperature, species, residence times and on the interpretation of ion signals of methane/oxygen flames in molecular beam mass spectrometry measurements / Y. Karakaya, J. Sellmann, I. Wlokas, T. Kasper // *Combustion and Flame* – 2021. – Vol. 229. – P. 111388.
100. Hayhurst, A.N. Mass spectrometric sampling of flames: how ionic equilibria in flames produce sampling falsifications and “fake” ions, but provide kinetic and thermodynamic data on the reaction occurring / A.N. Hayhurst // *Progress in Energy and Combustion Science* – 2022. – Vol. 88. – P. 100927.

101. Knyazkov, D.A. Cationic structure of premixed near-stoichiometric CH₄/O₂/Ar flames at atmospheric pressure: New insights from mass spectrometry, quantum chemistry, and kinetic modeling / D.A. Knyazkov, I.E. Gerasimov, T.A. Bolshova, V.G. Kiselev, A.G. Shmakov, A.A. Paletsky // *Combustion and Flame* – 2022. – Vol. 241. – P. 112106.
102. Knyazkov, D.A. Experimental and kinetic modeling study of the positive ions in premixed ethylene flames over a range of equivalence ratios / D.A. Knyazkov, A.V. Cherepanov, V.G. Kiselev, I.E. Gerasimov, T. Kasper, A.G. Shmakov // *Proceedings of the Combustion Institute* – 2022. – P. S154074892200195X.
103. Cherepanov, A.V. Ion chemistry in ammonia-hydrogen-oxygen flames / A.V. Cherepanov, V.G. Kiselev, A.M. Dmitriev, K.N. Osipova, A.G. Shmakov, D.A. Knyazkov // *Proceedings of the Combustion Institute* – 2024. – Vol. 40. – № 1. – P. 105584.
104. Cherepanov, A.V. Toward improved ion chemistry in flames: revisiting C₃H₃⁺ reaction pathways and mechanism validation against mass spectrometric measurements in non-sooting premixed flames of small aliphatic hydrocarbons / A.V. Cherepanov, V.G. Kiselev, A.M. Dmitriev, A.G. Shmakov, D.A. Knyazkov // *Combustion and Flame* – 2024. – Vol. 262. – P. 113344.
105. Alquaity, A.B.S. New insights into methane-oxygen ion chemistry / A.B.S. Alquaity, B. Chen, J. Han, H. Selim, M. Belhi, Y. Karakaya, T. Kasper, S.M. Sarathy, F. Bisetti, A. Farooq // *Proceedings of the Combustion Institute* – 2017. – Vol. 36. – № 1. – P. 1213–1221.
106. Cool, T.A. Selective detection of isomers with photoionization mass spectrometry for studies of hydrocarbon flame chemistry / T.A. Cool, K. Nakajima, T.A. Mostefaoui, F. Qi, A. McIlroy, P.R. Westmoreland, M.E. Law, L. Poisson, D.S. Peterka, M. Ahmed // *The Journal of Chemical Physics* – 2003. – Vol. 119. – № 16. – P. 8356–8365.
107. Cool, T.A. Photoionization mass spectrometer for studies of flame chemistry with a synchrotron light source / T.A. Cool, A. McIlroy, F. Qi, P.R. Westmoreland, L. Poisson, D.S. Peterka, M. Ahmed // *Review of Scientific Instruments* – 2005. – Vol. 76. – № 9. – P. 094102.
108. Qi, F. Isomeric identification of polycyclic aromatic hydrocarbons formed in combustion with tunable vacuum ultraviolet photoionization / F. Qi, R. Yang, B. Yang, C. Huang, L. Wei, J. Wang, L. Sheng, Y. Zhang // *Review of Scientific Instruments* – 2006. – Vol. 77. – № 8.
109. Wang, Q. Towards a predictive kinetic model of 3-ethyltoluene: Evidence concerning fuel-specific intermediates in the flow reactor pyrolysis with insights into model implications / Q. Wang, M. Yang, J. Wang, J. Yang, L. Zhao, W. Li, C. Wang, T. Lu, Y. Li // *Proceedings of the Combustion Institute* – 2023. – Vol. 39. – № 1. – P. 179–188.
110. Chen, W. Variable pressure JSR study of low temperature oxidation chemistry of *n*-heptane by synchrotron photoionization mass spectrometry / W. Chen, Q. Xu, H. Lou, Q. Di, C. Xie, B. Liu, J. Yang, H.L. Gall, T. Luc-Sy, X. Wang, Z. Xia, O. Herbinet, F. Battin-Leclerc, Z. Wang // *Combustion and Flame* – 2022. – Vol. 240. – P. 111946.
111. Hansen, N. Synchrotron-Based VUV Photoionization Mass Spectrometry in Combustion Chemistry Research / N. Hansen, B. Yang, T. Kasper // *Synchrotron Radiation Applications*. – Singapore: World Scientific, 2017. – P. 37–65.
112. Zhou, Z. Probing combustion and catalysis intermediates by synchrotron vacuum ultraviolet photoionization molecular-beam mass spectrometry: recent progress and future opportunities / Z. Zhou, J. Yang, W. Yuan, Z. Wang, Y. Pan, F. Qi // *Physical Chemistry Chemical Physics* – 2022. – Vol. 24. – № 36. – P. 21567–21577.
113. Oßwald, P. In situ flame chemistry tracing by imaging photoelectron photoion coincidence spectroscopy / P. Oßwald, P. Hemberger, T. Bierkandt, E. Akyildiz, M. Köhler, A. Bodi, T. Gerber, T. Kasper // *Review of Scientific Instruments* – 2014. – Vol. 85. – № 2. – P. 025101.
114. Felsmann, D. Progress in Fixed-Photon-Energy Time-Efficient Double Imaging Photoelectron/Photoion Coincidence Measurements in Quantitative Flame Analysis / D. Felsmann, A. Lucassen, J. Krüger, C. Hemken, L.-S. Tran, J. Pieper, G.A. Garcia, A. Brockhinke, L. Nahon, K. Kohse-Höinghaus – 2016. – Vol. 230. – № 8. – P. 1067–1097.
115. Hemberger, P. Photoelectron Photoion Coincidence Spectroscopy Provides Mechanistic Insights in Fuel Synthesis and Conversion / P. Hemberger, A. Bodi, T. Bierkandt, M. Köhler, D. Kaczmarek, T. Kasper // *Energy & Fuels* – 2021. – Vol. 35. – № 20. – P. 16265–16302.
116. Bodi, A. Mass-Resolved Isomer-Selective Chemical Analysis with Imaging Photoelectron Photoion Coincidence Spectroscopy / A. Bodi, P. Hemberger, D.L. Osborn, B. Sztáray // *The Journal of Physical Chemistry Letters* – 2013. – Vol. 4. – № 17. – P. 2948–2952.
117. Hoener, M. Threshold photoionization shows no sign of nitril hydride in methane oxidation with nitric oxide / M. Hoener, A. Bodi, P. Hemberger, T. Endres, T. Kasper // *Physical Chemistry Chemical Physics* – 2021. – Vol. 23. – № 2. – P. 1265–1272.
118. Bierkandt, T. Insights in *m*-xylene decomposition under fuel-rich conditions by imaging photoelectron photoion coincidence spectroscopy / T. Bierkandt, P. Hemberger, P. Oßwald, M. Köhler, T. Kasper // *Proceedings of the Combustion Institute* – 2017. – Vol. 36. – № 1. – P. 1223–1232.

119. Rebrov, A.K. Free jets in vacuum technologies / A.K. Rebrov // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* – 2001. – Vol. 19. – № 4. – P. 1679–1687.
120. Дулов, В.Г. Газодинамика процессов истечения / В.Г. Дулов, Г.А. Лукьянов; ответственный редактор Н.А. Желтухин; АН СССР, Сибирское отделение, Вычислительный центр (Красноярск). – Новосибирск: Наука. Сибирское отд-ние, 1984. – 234 с.
121. Zucker, R.D. *Fundamentals of Gas Dynamics* / R. D. Zucker, O. Biblarz – John Wiley & Sons, 2019. – 562с.
122. Shmakov, A.G. Combustion chemistry of $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ in premixed flat burner-stabilized $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ flame at 1atm / A.G. Shmakov, O.P. Korobeinichev, D.A. Knyazkov, A.A. Paletsky, R.A. Maksutov, I.E. Gerasimov, T.A. Bolshova, V.G. Kiselev, N.P. Gritsan // *Proceedings of the Combustion Institute* – 2013. – Vol. 34. – № 1. – P. 1143–1149.
123. Gerhardt, P.H. Ions and charged soot particles in hydrocarbon flames I. Nozzle beam sampling: Velocity, energy, and mass analysis; total ion concentrations / P.H. Gerhardt, K.H. Homann // *Combustion and Flame* – 1990. – Vol. 81. – № 3. – P. 289–303.
124. Hayhurst, A.N. Mass spectrometric sampling of a flame / A.N. Hayhurst // *Combustion, Explosion, and Shock Waves* – 2012. – Vol. 48. – № 5. – P. 516–525.
125. Зеленов, В.В. Исследование газофазных реакций с участием возбужденных частиц методом кинетической масс-спектрометрии: дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.17 / Ин-т энергетических проблем химической физики. – Черноголовка, 2003. – 346 с.
126. Ahrens, J. On-line multi-photon ionization mass spectrometry applied to PAH and fullerenes in flames / J. Ahrens, R. Kovacs, E.A. Shafranovskii, K.H. Homann // *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* – 1994. – Vol. 98. – № 2. – P. 265–268.
127. Kohse-Höinghaus, K. Combination of Laser- and Mass-Spectroscopic Techniques for the Investigation of Fuel-Rich Flames / K. Kohse-Höinghaus, A. Schocker, T. Kasper, M. Kamphus, A. Brockhinke // *Zeitschrift für Physikalische Chemie* – 2005. – Vol. 219. – № 5. – P. 583–599.
128. Kuznetsov, O.V. Products of the Phenyl Radical (C_6H_5 , X^2A_1) – Acetylene (C_2H_2 , $\text{X}^1\Sigma_g^+$) Reaction in the 800–1,200 K Temperature Range / O.V. Kuznetsov, M.M. Evseev, I.A. Medvedkov, G.I. Tolstov, N.A. Khvatov, I.O. Antonov, R.I. Kaiser, A.M. Mebel, V.N. Azyazov // *Chemistry – A European Journal* – 2025. – Vol. n/a. – № n/a. – P. e02477.
129. Yamanouchi, K. Tunable vacuum ultraviolet laser — Ideal light for spectroscopy of atoms, molecules, and clusters / K. Yamanouchi // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* – 1996. – Vol. 80. – P. 267–270.
130. Hilbig, R., Wallenstein, R. Enhanced production of tunable VUV radiation by phase-matched frequency tripling in krypton and xenon [Электронный ресурс] / R. Hilbig, R. Wallenstein // *IEEE Journal of Quantum Electronics*. – 1982. – Vol. 18, Iss. 11. – P. 1946–1951. – URL: <https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/1071298> (дата обращения: 06.08.2024).
131. Ng, C.-Y. Vacuum ultraviolet spectroscopy and chemistry by photoionization and photoelectron methods / C.-Y. Ng // *Annual Review of Physical Chemistry* – 2002. – Vol. 53. – № Volume 53, 2002. – P. 101–140.
132. Werner, J.H. Flame sampling photoionization mass spectrometry of CH_3PO_2 and CH_3OPO_2 / J.H. Werner, T.A. Cool // *Chemical Physics Letters* – 1997. – Vol. 275. – № 3. – P. 278–282.
133. Werner, J.H. Flame sampling photoionization mass spectrometry of dichloroethanol / J.H. Werner, T.A. Cool // *Chemical Physics Letters* – 1998. – Vol. 290. – № 1. – P. 81–87.
134. Werner, J.H. The kinetics of the combustion of trichloroethylene for low Cl/H ratios / J.H. Werner, T.A. Cool // *Combustion and Flame* – 2000. – Vol. 120. – № 1. – P. 125–142.
135. Qi, F. Identifying combustion intermediates via tunable vacuum ultraviolet photoionization mass spectrometry / F. Qi, A. McIlroy // *Combustion Science and Technology* – 2005. – Vol. 177. – № 10. – P. 2021–2037.
136. Yang, R. Combustion study with synchrotron radiation single-photon ionization technique / R. Yang // *Chinese Science Bulletin* – 2005. – Vol. 50. – № 11. – P. 1082.
137. Dooley, S. An experimental and kinetic modeling study of methyl formate low-pressure flames / S. Dooley, F.L. Dryer, B. Yang, J. Wang, T.A. Cool, T. Kasper, N. Hansen // *Combustion and Flame* – 2011. – Vol. 158. – № 4. – P. 732–741.
138. Heitor, M.V. Thermocouples and sample probes for combustion studies / M.V. Heitor, A.L.N. Moreira // *Progress in Energy and Combustion Science* – 1993. – Vol. 19. – № 3. – P. 259–278.
139. Kohse-Höinghaus, K. Laser techniques for the quantitative detection of reactive intermediates in combustion systems / K. Kohse-Höinghaus // *Progress in Energy and Combustion Science* – 1994. – Vol. 20. – № 3. – P. 203–279.
140. Hartlieb, A.T. Effects of a sampling quartz nozzle on the flame structure of a fuel-rich low-pressure propene flame / A.T. Hartlieb, B. Atakan, K. Kohse-Höinghaus // *Combustion and Flame* – 2000. – Vol. 121. – № 4. – P. 610–624.

141. Struckmeier, U. Sampling Probe Influences on Temperature and Species Concentrations in Molecular Beam Mass Spectroscopic Investigations of Flat Premixed Low-pressure Flames / U. Struckmeier, P. Oßwald, T. Kasper, L. Böhling, M. Heusing, M. Köhler, A. Brockhinke, K. Kohse-Höinghaus // *Zeitschrift für Physikalische Chemie* – 2009. – Vol. 223. – № 4–5. – P. 503–537.
142. Li, S. H₂O temperature sensor for low-pressure flames using tunable diode laser absorption near 2.9 μm / S. Li, A. Farooq, R.K. Hanson // *Measurement Science and Technology* – 2011. – Vol. 22. – № 12.
143. Shaddix, C.R. Correcting thermocouple measurements for radiation loss: A critical review / C. R. Shaddix – American Society of Mechanical Engineers, New York, NY (US), 1999.
144. Skovorodko, P.A. Experimental and numerical study of thermocouple-induced perturbations of the methane flame structure / P.A. Skovorodko, A.G. Tereshchenko, D.A. Knyazkov, A.A. Paletsky, O.P. Korobeinichev // *Combustion and Flame* – 2012. – Vol. 159. – № 3. – P. 1009–1015.
145. Skovorodko, P.A. Experimental and numerical study of probe-induced perturbations of the flame structure / P.A. Skovorodko, A.G. Tereshchenko, O.P. Korobeinichev, D.A. Knyazkov, A.G. Shmakov // *Combustion Theory and Modelling* – 2013. – Vol. 17. – № 1. – P. 1–24.
146. Vandooren, J. Validation of H₂/O₂ reaction mechanisms by comparison with the experimental structure of a rich hydrogen-oxygen flame / J. Vandooren, J. Bian // *Symposium (International) on Combustion* – 1991. – Vol. 23. – № 1. – P. 341–346.
147. Douté, C. Experimental study of the chemical structure of low-pressure premixed n-heptane-O₂-Ar and iso-octane-O₂-Ar flames / C. Douté, J.-L. Delfau, R. Akrich, C. Vovelle // *Combustion Science and Technology* – 1997. – Vol. 124. – № 1–6. – P. 249–276.
148. Gururajan, V. Direct numerical simulations of probe effects in low-pressure flame sampling / V. Gururajan, F.N. Egolfopoulos, K. Kohse-Höinghaus // *Proceedings of the Combustion Institute* – 2015. – Vol. 35. – № 1. – P. 821–829.
149. Knuth, E.L. Composition distortion in MBMS sampling / E.L. Knuth // *Combustion and Flame* – 1995. – Vol. 103. – № 3. – P. 171–180.
150. Biordi, J.C. Molecular beam mass spectrometry for studying the fundamental chemistry of flames / J.C. Biordi // *Progress in Energy and Combustion Science* – 1977. – Vol. 3. – № 3. – P. 151–173.
151. Deng, L. Investigation of the sampling nozzle effect on laminar flat flames / L. Deng, A. Kempf, O. Hasemann, O.P. Korobeinichev, I. Wlokas // *Combustion and Flame* – 2015. – Vol. 162. – № 5. – P. 1737–1747.
152. Cattolica, R.J. OH Concentration in an Atmospheric-Pressure Methane-Air Flame from Molecular-Beam Mass Spectrometry and Laser-Absorption Spectroscopy / R.J. Cattolica, S. Yoon, E.L. Knuth // *Combustion Science and Technology* – 1982. – Vol. 28. – № 5–6. – P. 225–239.
153. Korobeinichev, O.P. Substantiation of the probe mass-spectrometric method for studying the structure of flames with narrow combustion zones / O.P. Korobeinichev, A.G. Tereshchenko, I.D. Emel'yanov, A.L. Rudnitskii, S.Yu. Fedorov, L.V. Kuibida, V.V. Lotov // *Combustion, Explosion, and Shock Waves* – 1985. – Vol. 21. – № 5. – P. 524–530.
154. Biordi, J.C. Molecular beam mass spectrometry applied to determining the kinetics of reactions in flames. I. Empirical characterization of flame perturbation by molecular beam sampling probes / J.C. Biordi, C.P. Lazzara, J.F. Papp // *Combustion and Flame* – 1974. – Vol. 23. – № 1. – P. 73–82.
155. Fristrom, R.M. *Flame Structure and Processes* / R. M. Fristrom – Oxford University Press, 1995. – 510c.
156. Yi, A.C. Probe-induced concentration distortions in molecular-beam mass-spectrometer sampling / A.C. Yi, E.L. Knuth // *Combustion and Flame* – 1986. – Vol. 63. – № 3. – P. 369–379.
157. Hayhurst, A.N. Mass spectrometric sampling of ions from atmospheric pressure flames—II: Aerodynamic disturbance of a flame by the sampling system / A.N. Hayhurst, D.B. Kittelson, N.R. Telford // *Combustion and Flame* – 1977. – Vol. 28. – P. 123–135.
158. Vovelle, C. Laminar hydrocarbon flame structure / C. Vovelle, J.-L. Delfau, L. Pillier // *Combustion, Explosion, and Shock Waves* – 2009. – Vol. 45. – № 4. – P. 365–382.
159. Шварцберг, В.М. Изучение структуры водородо-кислородных и метано-кислородных разреженных пламен с добавкой триметилфосфата: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.03 / Ин-т химической кинетики и горения СО РАН. – Новосибирск, 2000. – 121 с.
160. Kamphus, M. REMPI temperature measurement in molecular beam sampled low-pressure flames / M. Kamphus, N.-N. Liu, B. Atakan, F. Qi, A. McIlroy // *Proceedings of the Combustion Institute* – 2002. – Vol. 29. – № 2. – P. 2627–2633.
161. Mayer, P.M. A photoionization study of vibrational cooling in molecular beams / P.M. Mayer, T. Baer // *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* – 1996. – Vol. 156. – № 3. – P. 133–139.

162. Filippov, S.P. Hydrogen energy: development prospects and materials / S.P. Filippov, A.B. Yaroslavtsev // *Russian Chemical Reviews* – 2021. – Vol. 90. – № 6. – P. 627.
163. Konnov, A.A. Remaining uncertainties in the kinetic mechanism of hydrogen combustion / A.A. Konnov // *Combustion and Flame* – 2008. – Vol. 152. – № 4. – P. 507–528.
164. Li, G. Recent progress and prospects of hydrogen combustion chemistry in the gas phase / G. Li, M. Niu, J. Jian, Y. Lu // *Renewable and Sustainable Energy Reviews* – 2025. – Vol. 213. – P. 115411.
165. Konnov, A.A. Yet another kinetic mechanism for hydrogen combustion / A.A. Konnov // *Combustion and Flame* – 2019. – Vol. 203. – P. 14–22.
166. Sánchez, A.L. Recent advances in understanding of flammability characteristics of hydrogen / A.L. Sánchez, F.A. Williams // *Progress in Energy and Combustion Science* – 2014. – Vol. 41. – P. 1–55.
167. Гельфанд, Б.Е. Водород: параметры горения и взрыва / Б.Е. Гельфанд, О.Е. Попов, Б.Б. Чайванов. – Москва : Физматлит, 2008. – 284 с.
168. Li, J. A comprehensive kinetic mechanism for CO, CH₂O, and CH₃OH combustion / J. Li, Z. Zhao, A. Kazakov, M. Chaos, F.L. Dryer, J.J. Scire Jr. // *International Journal of Chemical Kinetics* – 2007. – Vol. 39. – № 3. – P. 109–136.
169. Azatyan, V.V. The branched-chain nature of hydrogen combustion at atmospheric pressure / V.V. Azatyan, A.G. Merzhanov // *Russian Journal of Physical Chemistry B* – 2008. – Vol. 2. – № 6. – P. 974–977.
170. Rubtsov, N.M. On the chain nature of the third self-ignition limit of the detonating mixture / N.M. Rubtsov // *Kinetics and Catalysis* – 2010. – Vol. 51. – № 2. – P. 149–153.
171. Liang, W. An analysis of the explosion limits of hydrogen/oxygen mixtures with nonlinear chain reactions / W. Liang, C.K. Law // *Physical Chemistry Chemical Physics* – 2018. – Vol. 20. – № 2. – P. 742–751.
172. Rubtsov, N.M. Key Factors of Combustion: From Kinetics to Gas Dynamics / N. M. Rubtsov – Springer, 2016. – 250с.
173. Azatyan, V.V. Chapter II. Chain Nature of Ignition and Explosion of Gases at Atmospheric and High Pressures / V.V. Azatyan // *Kinetics and Catalysis* – 2024. – Vol. 65. – № 1. – P. S11–S24.
174. Varga, T. Development of a Joint Hydrogen and Syngas Combustion Mechanism Based on an Optimization Approach / T. Varga, C. Olm, T. Nagy, I.Gy. Zsély, É. Valkó, R. Pálvölgyi, Henry.J. Curran, T. Turányi // *International Journal of Chemical Kinetics* – 2016. – Vol. 48. – № 8. – P. 407–422.
175. Wang, H. A comprehensive kinetic modeling study of hydrogen combustion with uncertainty quantification / H. Wang, N. Slavinskaya, O. Haidn // *Fuel* – 2022. – Vol. 319. – P. 123705.
176. Yang, X. Statistical Analysis on Rate Parameters of the H₂–O₂ Reaction System / X. Yang, X. Shen, P. Zhao, C.K. Law // *The Journal of Physical Chemistry A* – 2021. – Vol. 125. – № 47. – P. 10223–10234.
177. Sharipov, A.S. A detailed kinetic submechanism for OH* chemiluminescence in hydrogen combustion revisited. Part 2 / A.S. Sharipov, B.I. Loukhovitski, A.V. Pelevkin, M.R. Korshunova // *Combustion and Flame* – 2024. – Vol. 263. – P. 113417.
178. Sharipov, A.S. A detailed kinetic submechanism for OH* chemiluminescence in hydrogen combustion revisited. Part 1 / A.S. Sharipov, B.I. Loukhovitski, A.V. Pelevkin, M.R. Korshunova // *Combustion and Flame* – 2024. – Vol. 263. – P. 113407.
179. Bascombe, K.N. Hydrogen-atom concentrations in hydrogen/oxygen/nitrogen flames / K.N. Bascombe // *Symposium (International) on Combustion* – 1965. – Vol. 10. – № 1. – P. 55–64.
180. Dixon-Lewis, G. Some reactions of hydrogen atoms and simple radicals at high temperatures / G. Dixon-Lewis, M.M. Sutton, A. Williams // *Symposium (International) on Combustion* – 1965. – Vol. 10. – № 1. – P. 495–502.
181. Eberius, K.H. Experimental and mathematical study of a hydrogen-oxygen flame / K.H. Eberius, K. Hoyermann, H.GG. Wagner // *Symposium (International) on Combustion* – 1971. – Vol. 13. – № 1. – P. 713–721.
182. Brown, N.J. Low-pressure hydrogen/oxygen flame studies / N.J. Brown, K.H. Eberius, R.M. Fristrom, K.H. Hoyermann, H.Gg. Wagner // *Combustion and Flame* – 1978. – Vol. 33. – P. 151–160.
183. Kohse-Höinghaus, K. Absolute concentration measurements of OH in low-pressure hydrogen-oxygen, methane-oxygen, and acetylene-oxygen flames / K. Kohse-Höinghaus, P. Koczar, Th. Just // *Symposium (International) on Combustion* – 1988. – Vol. 21. – № 1. – P. 1719–1727.
184. Paletskii, A.A. Study of the structure of a ten-atmosphere H₂-O₂-Ar flame using molecular-beam inlet mass-spectrometric probing / A.A. Paletskii, L.V. Kuibida, T.A. Bolshova, O.P. Korobeinichev, R.M. Fristrom // *Combustion, Explosion, and Shock Waves* – 1996. – Vol. 32. – № 3. – P. 245–250.

185. Korobeinichev, O.P. Laminar flame structure in a low-pressure premixed H₂/O₂/Ar mixture / O.P. Korobeinichev, V.M. Shvartsberg, S.B. Il'in, A.A. Chernov, T.A. Bol'shova // *Combustion, Explosion and Shock Waves* – 1999. – Vol. 35. – № 3. – P. 239–244.
186. Кириллов, В.А. Восстановление Оксидов Азота В Выхлопных Газах Дизельных Двигателей: Перспективы Исползования Синтез-Газа / В.А. Кириллов, Е.И. Смирнов, Ю.И. Амосов, А.С. Бобрин, В.Д. Беляев, В.А. Собянин // *Кинетика и катализ* – 2009. – Т. 50. – № 1. – С. 22–30.
187. Sahu, A.B. Effect of H₂/CO Composition on Extinction Strain Rates of Counterflow Syngas Flames / A.B. Sahu, R.V. Ravikrishna // *Energy & Fuels* – 2015. – Vol. 29. – № 7. – P. 4586–4596.
188. Kéromnès, A. An experimental and detailed chemical kinetic modeling study of hydrogen and syngas mixture oxidation at elevated pressures / A. Kéromnès, W.K. Metcalfe, K.A. Heufer, N. Donohoe, A.K. Das, C.-J. Sung, J. Herzler, C. Naumann, P. Griebel, O. Mathieu, M.C. Krejci, E.L. Petersen, W.J. Pitz, H.J. Curran // *Combustion and Flame* – 2013. – Vol. 160. – № 6. – P. 995–1011.
189. Herzler, J. Shock-tube study of the ignition of methane/ethane/hydrogen mixtures with hydrogen contents from 0% to 100% at different pressures / J. Herzler, C. Naumann // *Proceedings of the Combustion Institute* – 2009. – Vol. 32. – № 1. – P. 213–220.
190. Vlasov, P.A. An experimental and kinetic modeling study of the autoignition of syngas mixtures behind reflected shock waves / P.A. Vlasov, V.N. Smirnov, G.A. Shubin, A.V. Arutyunov // *Shock Waves* – 2024. – Vol. 34. – № 5. – P. 451–463.
191. Natarajan, J. Laminar flame speeds of H₂/CO mixtures: Effect of CO₂ dilution, preheat temperature, and pressure / J. Natarajan, T. Lieuwen, J. Seitzman // *Combustion and Flame* – 2007. – Vol. 151. – № 1. – P. 104–119.
192. Whitty, K.J. Emissions from Syngas Combustion / K.J. Whitty, H.R. Zhang, E.G. Eddings // *Combustion Science and Technology* – 2008. – Vol. 180. – № 6. – P. 1117–1136.
193. Integrated Gasification Combined Cycle (IGCC) Technologies / / под ред. T. Wang, G.J. Stiegel. – – Amsterdam: Woodhead Publishing, 2017.– 928с.
194. Olm, C. Comparison of the performance of several recent syngas combustion mechanisms / C. Olm, I.Gy. Zsély, T. Varga, H.J. Curran, T. Turányi // *Combustion and Flame* – 2015. – Vol. 162. – № 5. – P. 1793–1812.
195. Wang, H. A joint hydrogen and syngas chemical kinetic model optimized by particle swarm optimization / H. Wang, C. Sun, O. Haidn, A. Aliya, C. Manfretti, N. Slavinskaya // *Fuel* – 2023. – Vol. 332. – P. 125945.
196. Varga, T. Optimization of a hydrogen combustion mechanism using both direct and indirect measurements / T. Varga, T. Nagy, C. Olm, I.Gy. Zsély, R. Pálvölgyi, É. Valkó, G. Vincze, M. Cserhádi, H.J. Curran, T. Turányi // *Proceedings of the Combustion Institute* – 2015. – Vol. 35. – № 1. – P. 589–596.
197. Sun, H. High-pressure laminar flame speeds and kinetic modeling of carbon monoxide/hydrogen combustion / H. Sun, S.I. Yang, G. Jomaas, C.K. Law // *Proceedings of the Combustion Institute* – 2007. – Vol. 31. – № 1. – P. 439–446.
198. Natarajan, J. Pressure and preheat dependence of laminar flame speeds of H₂/CO/CO₂/O₂/He mixtures / J. Natarajan, Y. Kochar, T. Lieuwen, J. Seitzman // *Proceedings of the Combustion Institute* – 2009. – Vol. 32. – № 1. – P. 1261–1268.
199. Dong, C. Experimental study on the laminar flame speed of hydrogen/carbon monoxide/air mixtures / C. Dong, Q. Zhou, Q. Zhao, Y. Zhang, T. Xu, S. Hui // *Fuel* – 2009. – Vol. 88. – № 10. – P. 1858–1863.
200. Burke, M.P. Negative pressure dependence of mass burning rates of H₂/CO/O₂/diluent flames at low flame temperatures / M.P. Burke, M. Chaos, F.L. Dryer, Y. Ju // *Combustion and Flame* – 2010. – Vol. 157. – № 4. – P. 618–631.
201. Bouvet, N. Experimental studies of the fundamental flame speeds of syngas (H₂/CO)/air mixtures / N. Bouvet, C. Chauveau, I. Gökalp, F. Halter // *Proceedings of the Combustion Institute* – 2011. – Vol. 33. – № 1. – P. 913–920.
202. Goswami, M. Experimental and modeling study of the effect of elevated pressure on lean high-hydrogen syngas flames / M. Goswami, J.G.H. van Griensven, R.J.M. Bastiaans, A.A. Konnov, L.P.H. de Goey // *Proceedings of the Combustion Institute* – 2015. – Vol. 35. – № 1. – P. 655–662.
203. Sun, S. Experimental and theoretical studies of laminar flame speed of CO/H₂ in O₂/H₂O atmosphere / S. Sun, S. Meng, Y. Zhao, H. Xu, Y. Guo, Y. Qin // *International Journal of Hydrogen Energy* – 2016. – Vol. 41. – № 4. – P. 3272–3283.
204. Zhang, P. Comparison of methane combustion mechanisms using laminar burning velocity measurements / P. Zhang, I.G. Zsély, M. Papp, T. Nagy, T. Turányi // *Combustion and Flame* – 2022. – Vol. 238. – P. 111867.
205. Zhang, P. Comparison of Methane Combustion Mechanisms Using Shock Tube and Rapid Compression Machine Ignition Delay Time Measurements / P. Zhang, I.Gy. Zsély, V. Samu, T. Nagy, T. Turányi // *Energy & Fuels* – 2021. – Vol. 35. – № 15. – P. 12329–12351.
206. Chu, H. Soot formation in high-pressure combustion: Status and challenges / H. Chu, J. Qi, S. Feng, W. Dong, R. Hong, B. Qiu, W. Han // *Fuel* – 2023. – Vol. 345. – P. 128236.

207. Appel, J. Kinetic modeling of soot formation with detailed chemistry and physics: laminar premixed flames of C2 hydrocarbons / J. Appel, H. Bockhorn, M. Frenklach // *Combustion and Flame* – 2000. – Vol. 121. – № 1. – P. 122–136.
208. Wu, R. Study on the application of laser diagnosis technology in the rapid real time measurement of soot / R. Wu, X. Song, Q. Guo, D. Liu, J. Wei, J. Wang, Y. Bai, G. Yu // *Applied Energy* – 2023. – Vol. 350. – P. 121595.
209. Wu, R. Study on Soot Emission Characteristics of Methane/Oxygen Inverse Diffusion Flame / R. Wu, F. Xie, J. Wei, X. Song, H. Yang, P. Lv, G. Yu // *ACS Omega* – 2021. – Vol. 6. – № 36. – P. 23191–23202.
210. Crunelle, B. Experimental study of low-pressure premixed methane and ethane flames by molecular beam sampling and mass spectrometry analysis / B. Crunelle, D. Surdyk, J.F. Pauwels, L.R. Sochet // *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique* – 1997. – Vol. 94. – № 3. – P. 433–459.
211. Hennessy, R.J. A comparative study of methane and ethane flame chemistry by experiment and detailed modelling / R.J. Hennessy, C. Robinson, D.B. Smith // *Symposium (International) on Combustion* – 1988. – Vol. 21. – № 1. – P. 761–772.
212. Burgess, A.R. The chemical structure of premixed fuel-rich methane flames: the effect of hydrocarbon species in the secondary reaction zone / A.R. Burgess, C.J. Langley // *Proceedings of the Royal Society of London. Series A: Mathematical and Physical Sciences* – 1997. – Vol. 433. – № 1887. – P. 1–21.
213. Peeters, J. Production of chemi-ions and formation of CH and CH₂ radicals in methane-oxygen and ethylene-oxygen flames / J. Peeters, C. Vinckier // *Symposium (International) on Combustion* – 1975. – Vol. 15. – № 1. – P. 969–977.
214. Musick, M. Experimental study of the structure of several fuel-rich premixed flames of methane, oxygen, and argon / M. Musick, P.J. Van Tiggelen, J. Vandooren // *Combustion and Flame* – 1996. – Vol. 105. – № 4. – P. 433–450.
215. Langley, C.J. A Study of premixed fuel-rich methane flames by molecular beam mass spectrometry: the primary reaction zone / C.J. Langley, A.R. Burgess // *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences* – 1997. – Vol. 421. – № 1861. – P. 259–278.
216. Knyaz'kov, D.A. Influence of organophosphorus inhibitors on the structure of atmospheric lean and rich methane-oxygen flames / D.A. Knyaz'kov, V.M. Shvartsberg, A.G. Shmakov, O.P. Korobeinichev // *Combustion, Explosion and Shock Waves* – 2007. – Vol. 43. – № 2. – P. 143–151.
217. Korobeinichev, O.P. Inhibition of methane-oxygen flames by organophosphorus compounds / O.P. Korobeinichev, V.M. Shvartsberg, T.A. Bol'shova, A.G. Shmakov, D.A. Knyaz'kov // *Combustion, Explosion and Shock Waves* – 2002. – Vol. 38. – № 2. – P. 127–133.
218. Korobeinichev, O.P. Inhibition of atmospheric lean and rich CH₄/O₂/Ar flames by phosphorus-containing compound / O.P. Korobeinichev, V.M. Shvartsberg, A.G. Shmakov, D.A. Knyazkov, I.V. Rybitskaya // *Proceedings of the Combustion Institute* – 2007. – Vol. 31. – № 2. – P. 2741–2748.
219. Demirbas, A. Fuel Properties of Hydrogen, Liquefied Petroleum Gas (LPG), and Compressed Natural Gas (CNG) for Transportation / A. Demirbas // *Energy Sources* – 2002. – Vol. 24. – № 7. – P. 601–610.
220. Colket, M.B. Scramjet Fuels Autoignition Study / M.B. Colket, L.J. Spadaccini // *Journal of Propulsion and Power* – 2001. – Vol. 17. – № 2. – P. 315–323.
221. Zeng, M. Experimental and kinetic modeling study of pyrolysis and oxidation of *n*-decane / M. Zeng, W. Yuan, Y. Wang, W. Zhou, L. Zhang, F. Qi, Y. Li // *Combustion and Flame* – 2014. – Vol. 161. – № 7. – P. 1701–1715.
222. Dias, V. Experimental and modeling studies of C₂H₄/O₂/Ar, C₂H₄/methylal/O₂/Ar and C₂H₄/ethylal/O₂/Ar rich flames and the effect of oxygenated additives / V. Dias, J. Vandooren // *Combustion and Flame* – 2011. – Vol. 158. – № 5. – P. 848–859.
223. Delfau, J.-L. Experimental and numerical study of premixed, lean ethylene flames / J.-L. Delfau, J. Biet, M. Idir, L. Pillier, C. Vovelle // *Proceedings of the Combustion Institute* – 2007. – Vol. 31. – № 1. – P. 357–365.
224. Zhou, Z.Y. A new apparatus for study of pressure-dependent laminar premixed flames with vacuum ultraviolet photoionization mass spectrometry / Z.Y. Zhou, Y. Wang, X.F. Tang, W.H. Wu, F. Qi // *Review of Scientific Instruments* – 2013. – Vol. 84. – № 1. – P. 014101.
225. Treck, L. van Measurements of the laminar burning velocities of rich ethylene/air mixtures / L. van Treck, N. Roth, L. Seidel, F. Mauss // *Fuel* – 2020. – Vol. 275. – P. 117938.
226. Su, B. Comparison of the performance of ethylene combustion mechanisms / B. Su, M. Papp, I.Gy. Zsély, T. Nagy, P. Zhang, T. Turányi // *Combustion and Flame* – 2024. – Vol. 260. – P. 113201.
227. Guo, J. Theoretical and kinetic study of the reaction of C₂H₃ + HO₂ on the C₂H₃O₂H potential energy surface / J. Guo, S. Tang, N. Tan // *RSC Advances* – 2017. – Vol. 7. – № 71. – P. 44809–44819.

228. Li, X. Theoretical kinetics of $O + C_2H_4$ / X. Li, A.W. Jasper, J. Zádor, J.A. Miller, S.J. Klippenstein // *Proceedings of the Combustion Institute* – 2017. – Vol. 36. – № 1. – P. 219–227.
229. Li, Y. The oxidation of 2-butene: A high pressure ignition delay, kinetic modeling study and reactivity comparison with isobutene and 1-butene / Y. Li, C.-W. Zhou, K.P. Somers, K. Zhang, H.J. Curran // *Proceedings of the Combustion Institute* – 2017. – Vol. 36. – № 1. – P. 403–411.
230. Thompson, L.A. Multidirectional Overground Robotic Training Leads to Improvements in Balance in Older Adults / L.A. Thompson, M. Badache, J.A.R. Brusamolin, M. Savadkoobi, J. Guise, G.V. de Paiva, P. Suh, P. Sanchez Guerrero, D. Shetty // *Robotics* – 2021. – Vol. 10. – № 3. – P. 101.
231. Kaminsky, W. Fluidized bed pyrolysis of digested sewage sludge / W. Kaminsky, A.B. Kummer // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* – 1989. – Vol. 16. – № 1. – P. 27–35.
232. Coniglio, L. Combustion chemical kinetics of biodiesel and related compounds (methyl and ethyl esters): Experiments and modeling – Advances and future refinements / L. Coniglio, H. Bennadji, P.A. Glaude, O. Herbinet, F. Billaud // *Progress in Energy and Combustion Science* – 2013. – Vol. 39. – № 4. – P. 340–382.
233. McEnally, C.S. Studies of aromatic hydrocarbon formation mechanisms in flames: Progress towards closing the fuel gap / C.S. McEnally, L.D. Pfefferle, B. Atakan, K. Kohse-Höinghaus // *Progress in Energy and Combustion Science* – 2006. – Vol. 32. – № 3. – P. 247–294.
234. Davis, S.G. Laminar flame speeds and oxidation kinetics of *iso*-octane-air and *n*-heptane-air flames / S.G. Davis, C.K. Law // *Symposium (International) on Combustion* – 1998. – Vol. 27. – № 1. – P. 521–527.
235. Pope, C.J. Exploring old and new benzene formation pathways in low-pressure premixed flames of aliphatic fuels / C.J. Pope, J.A. Miller // *Proceedings of the Combustion Institute* – 2000. – Vol. 28. – № 2. – P. 1519–1527.
236. Hoyerermann, K. A detailed chemical reaction mechanism for the oxidation of hydrocarbons and its application to the analysis of benzene formation in fuel-rich premixed laminar acetylene and propene flames / K. Hoyerermann, F. Mauß, T. Zeuch // *Physical Chemistry Chemical Physics* – 2004. – Vol. 6. – № 14. – P. 3824–3835.
237. Wang, J. Isomer-Specific Influences on the Composition of Reaction Intermediates in Dimethyl Ether/Propene and Ethanol/Propene Flame / J. Wang, U. Struckmeier, B. Yang, T.A. Cool, P. Osswald, K. Kohse-Höinghaus, T. Kasper, N. Hansen, P.R. Westmoreland // *The Journal of Physical Chemistry A* – 2008. – Vol. 112. – № 39. – P. 9255–9265.
238. Schocker, A. Quantitative determination of combustion intermediates with cavity ring-down spectroscopy: systematic study in propene flames near the soot-formation limit / A. Schocker, K. Kohse-Höinghaus, A. Brockhinke // *Applied Optics*. – 2005. – Vol. 44, Iss. 31. – P. 6660–6672.
239. Bohm, H. Modelling of a fuel-rich premixed propene-oxygen-argon flame and comparison with experiments / H. Bohm, A. Lamprecht, B. Atakan, K. Kohse-Höinghaus // *Physical Chemistry Chemical Physics* – 2000. – Vol. 2. – № 21. – P. 4956–4961.
240. Atakan, B. An experimental investigation of premixed fuel-rich low-pressure propene/oxygen/argon flames by laser spectroscopy and molecular-beam mass spectrometry / B. Atakan, A.T. Hartlieb, J. Brand, K. Kohse-Höinghaus // *Symposium (International) on Combustion*. – 1998. – Vol. 27, Pt. 1. – P. 435–444.
241. Kamphus, M. Formation of small PAHs in laminar premixed low-pressure propene and cyclopentene flames: Experiment and modeling / M. Kamphus, M. Braun-Unkhoff, K. Kohse-Höinghaus // *Combustion and Flame* – 2008. – Vol. 152. – № 1. – P. 28–59.
242. Lamprecht, A. Fuel-rich propene and acetylene flames: a comparison of their flame chemistries / A. Lamprecht, B. Atakan, K. Kohse-Höinghaus // *Combustion and Flame* – 2000. – Vol. 122. – № 4. – P. 483–491.
243. Atakan, B. An experimental study of fuel-rich 1,3-pentadiene and acetylene/propene flames / B. Atakan, A. Lamprecht, K. Kohse-Höinghaus // *Combustion and Flame* – 2003. – Vol. 133. – № 4. – P. 431–440.
244. Kohse-Höinghaus, K. The influence of ethanol addition on premixed fuel-rich propene-oxygen-argon flames / K. Kohse-Höinghaus, P. Oßwald, U. Struckmeier, T. Kasper, N. Hansen, C.A. Taatjes, J. Wang, T.A. Cool, S. Gon, P.R. Westmoreland // *Proceedings of the Combustion Institute* – 2007. – Vol. 31. – № 1. – P. 1119–1127.
245. Gerstein, M. Flame Propagation. II. The Determination of Fundamental Burning Velocities of Hydrocarbons by a Revised Tube Method / M. Gerstein, O. Levine, E.L. Wong // *Journal of the American Chemical Society* – 1951. – Vol. 73. – № 1. – P. 418–422.
246. Gibbs, G.J. Effect of Molecular Structure on Burning Velocity. / G.J. Gibbs, H.F. Calcote // *Journal of Chemical & Engineering Data* – 1959. – Vol. 4. – № 3. – P. 226–237.
247. Davis, S.G. Propene pyrolysis and oxidation kinetics in a flow reactor and laminar flames / S.G. Davis, C.K. Law, H. Wang // *Combustion and Flame* – 1999. – Vol. 119. – № 4. – P. 375–399.

248. Jomaas, G. Experimental determination of counterflow ignition temperatures and laminar flame speeds of C2–C3 hydrocarbons at atmospheric and elevated pressures / G. Jomaas, X.L. Zheng, D.L. Zhu, C.K. Law // *Proceedings of the Combustion Institute* – 2005. – Vol. 30. – № 1. – P. 193–200.
249. Burke, S.M. An experimental and modeling study of propene oxidation. Part 2: Ignition delay time and flame speed measurements / S.M. Burke, U. Burke, R. Mc Donagh, O. Mathieu, I. Osorio, C. Keesee, A. Morones, E.L. Petersen, W. Wang, T.A. DeVerter, M.A. Oehlschlaeger, B. Rhodes, R.K. Hanson, D.F. Davidson, B.W. Weber, C.-J. Sung, J. Santner, Y. Ju, F.M. Haas, F.L. Dryer, E.N. Volkov, E.J.K. Nilsson, A.A. Konnov, M. Alrefae, F. Khaled, A. Farooq, P. Dirrenberger, P.-A. Glaude, F. Battin-Leclerc, H.J. Curran // *Combustion and Flame* – 2015. – Vol. 162. – № 2. – P. 296–314.
250. Mei, B. Revisit flame chemistry of propene at elevated pressures: Insight into pressure effects on chemical structure and laminar flame propagation / B. Mei, J. Zhang, S. Ma, W. Li, A. Dmitriev, A. Shmakov, T. Bolshova, D. Knyazkov, Y. Li // *Combustion and Flame* – 2023. – Vol. 251. – P. 112725.
251. Spadaccini, L.J. Ignition delay characteristics of methane fuels / L.J. Spadaccini, M.B. Colket // *Progress in Energy and Combustion Science* – 1994. – Vol. 20. – № 5. – P. 431–460.
252. Rogers, T. Structural characteristics of hydrogen and compressed natural gas fuel jets / T. Rogers, P. Petersen, L. Koopmans, P. Lappas, A. Boretti // *International Journal of Hydrogen Energy* – 2015. – Vol. 40. – № 3. – P. 1584–1597.
253. Coppens, F.H.V. The effects of enrichment by H₂ on propagation speeds in adiabatic flat and cellular premixed flames of CH₄ + O₂ + CO₂ / F.H.V. Coppens, A.A. Konnov // *Fuel* – 2008. – Vol. 87. – № 13. – P. 2866–2870.
254. Ilbas, M. Laminar-burning velocities of hydrogen–air and hydrogen–methane–air mixtures: An experimental study / M. Ilbas, A.P. Crayford, İ. Yilmaz, P.J. Bowen, N. Syred // *International Journal of Hydrogen Energy* – 2006. – Vol. 31. – № 12. – P. 1768–1779.
255. Yu, G. Laminar flame speeds of hydrocarbon + air mixtures with hydrogen addition / G. Yu, C.K. Law, C.K. Wu // *Combustion and Flame* – 1986. – Vol. 63. – № 3. – P. 339–347.
256. Coppens, F.H.V. Effects of hydrogen enrichment on adiabatic burning velocity and NO formation in methane + air flames / F.H.V. Coppens, J. De Ruyck, A.A. Konnov // *Experimental Thermal and Fluid Science* – 2007. – Vol. 31. – № 5. – P. 437–444.
257. Konnov, A.A. Adiabatic laminar burning velocities of CH₄ + H₂ + air flames at low pressures / A.A. Konnov, R. Riemeijer, L.P.H. de Goey // *Fuel* – 2010. – Vol. 89. – № 7. – P. 1392–1396.
258. Hu, E. Experimental and numerical study on laminar burning characteristics of premixed methane–hydrogen–air flames / E. Hu, Z. Huang, J. He, C. Jin, J. Zheng // *International Journal of Hydrogen Energy* – 2009. – Vol. 34. – № 11. – P. 4876–4888.
259. Huang, Z. Measurements of laminar burning velocities for natural gas–hydrogen–air mixtures / Z. Huang, Y. Zhang, K. Zeng, B. Liu, Q. Wang, D. Jiang // *Combustion and Flame* – 2006. – Vol. 146. – № 1. – P. 302–311.
260. Park, O. Combustion characteristics of alternative gaseous fuels / O. Park, P.S. Veloo, N. Liu, F.N. Egolfopoulos // *Proceedings of the Combustion Institute* – 2011. – Vol. 33. – № 1. – P. 887–894.
261. Halter, F. Characterization of the effects of pressure and hydrogen concentration on laminar burning velocities of methane–hydrogen–air mixtures / F. Halter, C. Chauveau, N. Djebaili-Chaumeix, I. Gökalp // *Proceedings of the Combustion Institute* – 2005. – Vol. 30. – № 1. – P. 201–208.
262. Petersen, E.L. Ignition of Lean Methane-Based Fuel Blends at Gas Turbine Pressures / E.L. Petersen, J.M. Hall, S.D. Smith, J. de Vries, A.R. Amadio, M.W. Crofton // *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power* – 2007. – Vol. 129. – № 4. – P. 937–944.
263. Zhang, Y. Experimental and modeling study on ignition delays of lean mixtures of methane, hydrogen, oxygen, and argon at elevated pressures / Y. Zhang, Z. Huang, L. Wei, J. Zhang, C.K. Law // *Combustion and Flame* – 2012. – Vol. 159. – № 3. – P. 918–931.
264. Dagaut, P. Experimental and detailed kinetic modeling study of hydrogen-enriched natural gas blend oxidation over extended temperature and equivalence ratio ranges / P. Dagaut, A. Nicolle // *Proceedings of the Combustion Institute* – 2005. – Vol. 30. – № 2. – P. 2631–2638.
265. Dagaut, P. Hydrogen-enriched natural gas blend oxidation under high-pressure conditions: Experimental and detailed chemical kinetic modeling / P. Dagaut, G. Dayma // *International Journal of Hydrogen Energy* – 2006. – Vol. 31. – № 4. – P. 505–515.
266. Ferrières, S. de Experimental and numerical investigation of low-pressure laminar premixed synthetic natural gas/O₂/N₂ and natural gas/H₂/O₂/N₂ flames / S. de Ferrières, A. El Bakali, B. Lefort, M. Montero, J.F. Pauwels // *Combustion and Flame* – 2008. – Vol. 154. – № 3. – P. 601–623.

267. Ferrières, S. de Kinetic effect of hydrogen addition on natural gas premixed flames / S. de Ferrières, A. El Bakali, L. Gasnot, M. Montero, J.F. Pauwels // *Fuel* – 2013. – Vol. 106. – P. 88–97.
268. Mze Ahmed, A. Experimental and numerical study on rich methane/hydrogen/air laminar premixed flames at atmospheric pressure: Effect of hydrogen addition to fuel on soot gaseous precursors / A. Mze Ahmed, S. Mancarella, P. Desgroux, L. Gasnot, J.-F. Pauwels, A. El Bakali // *International Journal of Hydrogen Energy* – 2016. – Vol. 41. – № 16. – P. 6929–6942.
269. Westbrook, C.K. Biofuels Combustion* // *Annual Review of Physical Chemistry*. – 2013. – Vol. 64. – № Volume 64, 2013. – 201–219c.
270. Semelsberger, T.A. Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel / T.A. Semelsberger, R.L. Borup, H.L. Greene // *Journal of Power Sources* – 2006. – Vol. 156. – № 2. – P. 497–511.
271. Park, S.H. Combustion performance and emission reduction characteristics of automotive DME engine system / S.H. Park, C.S. Lee // *Progress in Energy and Combustion Science* – 2013. – Vol. 39. – № 1. – P. 147–168.
272. Kaiser, E.W. Experimental and Modeling Study of Premixed Atmospheric-Pressure Dimethyl Ether–Air Flames / E.W. Kaiser, T.J. Wallington, M.D. Hurley, J. Platz, H.J. Curran, W.J. Pitz, C.K. Westbrook // *The Journal of Physical Chemistry A* – 2000. – Vol. 104. – № 35. – P. 8194–8206.
273. Mcilroy, A. A laser and molecular beam mass spectrometer study of low-pressure dimethyl ether flames / A. Mcilroy, T.D. Hain, H.A. Michelsen, T.A. Cool // *Proceedings of the Combustion Institute* – 2000. – Vol. 28. – № 2. – P. 1647–1653.
274. Cool, T.A. Photoionization mass spectrometry and modeling studies of the chemistry of fuel-rich dimethyl ether flames / T.A. Cool, J. Wang, N. Hansen, P.R. Westmoreland, F.L. Dryer, Z. Zhao, A. Kazakov, T. Kasper, K. Kohse-Höinghaus // *Proceedings of the Combustion Institute* – 2007. – Vol. 31. – № 1. – P. 285–293.
275. Wang, J. Composition of reaction intermediates for stoichiometric and fuel-rich dimethyl ether flames: flame-sampling mass spectrometry and modeling studies / J. Wang, M. Chaos, B. Yang, T.A. Cool, F.L. Dryer, T. Kasper, N. Hansen, P. Oßwald, K. Kohse-Höinghaus, P.R. Westmoreland // *Physical Chemistry Chemical Physics* – 2009. – Vol. 11. – № 9. – P. 1328–1339.
276. Zhao, Z. Thermal decomposition reaction and a comprehensive kinetic model of dimethyl ether / Z. Zhao, M. Chaos, A. Kazakov, F.L. Dryer // *International Journal of Chemical Kinetics* – 2008. – Vol. 40. – № 1. – P. 1–18.
277. Labbe, N.J. Ramifications of including non-equilibrium effects for HCO in flame chemistry / N.J. Labbe, R. Sivaramakrishnan, C.F. Goldsmith, Y. Georgievskii, J.A. Miller, S.J. Klippenstein // *Proceedings of the Combustion Institute* – 2017. – Vol. 36. – № 1. – P. 525–532.
278. Prince, J.C. A short reaction mechanism for the combustion of dimethyl-ether / J.C. Prince, F.A. Williams // *Combustion and Flame* – 2015. – Vol. 162. – № 10. – P. 3589–3595.
279. Wang, Z. Experimental and kinetic modeling study of the low- and intermediate-temperature oxidation of dimethyl ether / Z. Wang, X. Zhang, L. Xing, L. Zhang, F. Herrmann, K. Moshhammer, F. Qi, K. Kohse-Höinghaus // *Combustion and Flame* – 2015. – Vol. 162. – № 4. – P. 1113–1125.
280. Chin, G.T. Development and Validation of a Reduced DME Mechanism Applicable to Various Combustion Modes in Internal Combustion Engines / G.T. Chin, J.-Y. Chen, V.H. Rapp, R.W. Dibble // *Journal of Combustion* – 2011. – Vol. 2011. – № 1. – P. 630580.
281. Bhagatwala, A. Numerical and experimental investigation of turbulent DME jet flames / A. Bhagatwala, Z. Luo, H. Shen, J.A. Sutton, T. Lu, J.H. Chen // *Proceedings of the Combustion Institute* – 2015. – Vol. 35. – № 2. – P. 1157–1166.
282. Pan, L. Development and validation of a reduced chemical kinetic model for dimethyl ether combustion / L. Pan, S. Kokjohn, Z. Huang // *Fuel* – 2015. – Vol. 160. – P. 165–177.
283. Burluka, A.A. Laminar burning velocities of three C₃H₆O isomers at atmospheric pressure / A.A. Burluka, M. Harker, H. Osman, C.G.W. Sheppard, A.A. Konnov // *Fuel* – 2010. – Vol. 89. – № 10. – P. 2864–2872.
284. Yao, X. High-Pressure-Limit and Pressure-Dependent Rate Rules for Unimolecular Reactions Related to Hydroperoxy Alkyl Radicals in Normal-Alkyl Cyclohexane Combustion. 2. Cyclization Reaction Class / X. Yao, W. Pang, T. Li, J. Shentu, Z. Li, Q. Zhu, X. Li // *The Journal of Physical Chemistry A* – 2021. – Vol. 125. – № 40. – P. 8959–8977.
285. Цыганков Д.В. Оксид пропилена как оксигенатная присадка для автомобильного бензина / Цыганков Д.В., Мирошников А.М., Полозова А.В. // *Международный научно-исследовательский журнал* – 2016. – №12. – 54. – С.201.
286. Li, H. Opportunities and Challenges in Electrolytic Propylene Epoxidation / H. Li, C.S. Abraham, M. Anand, A. Cao, J.K. Nørskov // *The Journal of Physical Chemistry Letters* – 2022. – Vol. 13. – № 9. – P. 2057–2063.

287. Peng, J. Theoretical comparative study on the mechanism of gas phase epoxidation of propylene about complete and defective dimer MoOx / J. Peng, Z. Wan, W. Chen, H. Hu, Q. Huang, X. Chen // *Computational and Theoretical Chemistry* – 2022. – Vol. 1210. – P. 113641.
288. Khan, F.I. An assessment of the likelihood of occurrence, and the damage potential of domino effect (chain of accidents) in a typical cluster of industries / F.I. Khan, S.A. Abbasi // *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* – 2001. – Vol. 14. – № 4. – P. 283–306.
289. Pio, G. Realistic aviation fuel chemistry in computational fluid dynamics / G. Pio, M. Carboni, E. Salzano // *Fuel* – 2019. – Vol. 254. – P. 115676.
290. Lu, T. Toward accommodating realistic fuel chemistry in large-scale computations / T. Lu, C.K. Law // *Progress in Energy and Combustion Science* – 2009. – Vol. 35. – № 2. – P. 192–215.
291. Alós, M.A. Generalized criteria for boundary safe conditions in semi-batch processes: simulated analysis and experimental results / M.A. Alós, R. Nomen, J.M. Sempere, F. Strozzi, J.M. Zaldívar // *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* – 1998. – Vol. 37. – № 5. – P. 405–421.
292. Pio, G. Evaluation of safety parameters of light alkenes by means of detailed kinetic models / G. Pio, E. Salzano // *Process Safety and Environmental Protection* – 2018. – Vol. 119. – P. 131–137.
293. Ye, C. Flame behavior, shock wave, and instantaneous thermal field generated by unconfined vapor-liquid propylene oxide/air cloud detonation / C. Ye, Q. Du, L. Liu, Q. Zhang // *Defence Technology* – 2023. – Vol. 25. – P. 18–32.
294. Liu, L. Comparison of detonation characteristics for typical binary blended fuel / L. Liu, Q. Zhang // *Fuel* – 2020. – Vol. 268. – P. 117351.
295. Liu, L. Flame range and energy output in two-phase propylene oxide/air mixtures beyond the original premixed zone / L. Liu, Q. Zhang // *Energy* – 2019. – Vol. 171. – P. 666–677.
296. Du, Q. Hazards of Propylene Oxide Aerosols in the Secondary Explosion / Q. Du, H. Liang, Q. Zhang // *Combustion Science and Technology* – 2023. – Vol. 195. – № 1. – P. 153–168.
297. Lifshitz, A. Isomerization and decomposition of propylene oxide. Studies with a single-pulse shock tube / A. Lifshitz, C. Tamburu // *The Journal of Physical Chemistry* – 1994. – Vol. 98. – № 4. – P. 1161–1170.
298. Михайлович, М.А. Исследование влияния оксида пропилена на химическую стабильность и коррозионную активность автомобильных топлив / М.А. Михайлович, Ц.Д. Владимирович, П.А. Владимировна // *Вестник Кузбасского государственного технического университета* – 2019. – № 3 (133). – С. 16–23.
299. Tsygankov, D.V. Determination of mutual solubility in the straight-run naphtha—propylene oxide—water system / D.V. Tsygankov, A.M. Miroshnikov, A.M. Grishaeva // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils* – 2011. – Vol. 47. – № 1. – P. 28–33.
300. Sweeney, L.M. Derivation of inhalation toxicity reference values for propylene oxide using mode of action analysis: Example of a threshold carcinogen / L.M. Sweeney, C.R. Kirman, R.J. Albertini, Y.-M. Tan, H.J. Clewell, J.G. Filser, G. Csanády, L.H. Pottenger, M.I. Banton, C.J. Graham, L.S. Andrews, R.J. Papciak, M.L. Gargas // *Critical Reviews in Toxicology* – 2009. – Vol. 39. – № 6. – P. 462–486.
301. Yang, B. Review of the Influence of Oxygenated Additives on the Combustion Chemistry of Hydrocarbons / B. Yang, W. Sun, K. Moshhammer, N. Hansen // *Energy & Fuels* – 2021.
302. Awad, O.I. Overview of the oxygenated fuels in spark ignition engine: Environmental and performance / O.I. Awad, R. Mamat, T.K. Ibrahim, A.T. Hammid, I.M. Yusri, M.A. Hamidi, A.M. Humada, A.F. Yusop // *Renewable and Sustainable Energy Reviews* – 2018. – Vol. 91. – P. 394–408.
303. Westbrook, C.K. Chemical Kinetic Modeling Study of the Effects of Oxygenated Hydrocarbons on Soot Emissions from Diesel Engines / C.K. Westbrook, W.J. Pitz, H.J. Curran // *The Journal of Physical Chemistry A* – 2006. – Vol. 110. – № 21. – P. 6912–6922.
304. Pepiot-Desjardins, P. Structural group analysis for soot reduction tendency of oxygenated fuels / P. Pepiot-Desjardins, H. Pitsch, R. Malhotra, S.R. Kirby, A.L. Boehman // *Combustion and Flame* – 2008. – Vol. 154. – № 1. – P. 191–205.
305. Graziano, B. Development of a Modified Joback–Reid Group Contribution Method to Predict the Sooting Tendency of Oxygenated Fuels / B. Graziano, P. Burkardt, M. Neumann, H. Pitsch, S. Pischinger // *Energy & Fuels* – 2021. – Vol. 35. – № 16. – P. 13144–13158.
306. Lemaire, R. Predicting the propensity to soot of hydrocarbons and oxygenated molecules by means of structural group contribution factors derived from the processing of unified sooting indexes / R. Lemaire, G. Le Corre, M. Nakouri // *Fuel* – 2021. – Vol. 302. – P. 121104.

307. Xu, L. Effects of oxygenated biofuel additives on soot formation: A comprehensive review of laboratory-scale studies / L. Xu, Y. Wang, D. Liu // *Fuel* – 2022. – Vol. 313. – P. 122635.
308. Savchenkova, A.S. Revisiting diacetyl and acetic acid flames: The role of the ketene + OH reaction / A.S. Savchenkova, A.S. Semnikhin, I.V. Chechet, S.G. Matveev, A.M. Mebel, A.A. Konnov // *Combustion and Flame* – 2020. – Vol. 218. – P. 28–41.
309. Christensen, M. Laminar burning velocity of diacetyl + air flames. Further assessment of combustion chemistry of ketene / M. Christensen, A.A. Konnov // *Combustion and Flame* – 2017. – Vol. 178. – P. 97–110.
310. Minwegen, H. Proceeding on the riddles of ketene pyrolysis by applying *ab initio* quantum chemical computational methods in a detailed kinetic modeling study / H. Minwegen, M. Döntgen, Y. Fenard, P. Morsch, K.A. Heufer // *Proceedings of the Combustion Institute* – 2021. – Vol. 38. – № 1. – P. 749–755.
311. Friedrichs, G. Investigation of the Thermal Decomposition of Ketene and of the Reaction $\text{CH}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{H}$ / G. Friedrichs, H.Gg. Wagner – 2001. – Vol. 215. – № 12. – P. 1601.
312. Hidaka, Y. Shock tube and modeling study of ketene oxidation / Y. Hidaka, K. Kimura, K. Hattori, T. Okuno // *Combustion and Flame* – 1996. – Vol. 106. – № 1. – P. 155–167.
313. Tsuda, M. Thermal Decomposition of Ketene in Shock Waves / M. Tsuda, K. Kuratani // *Bulletin of the Chemical Society of Japan* – 1968. – Vol. 41. – № 1. – P. 53–60.
314. Frank, P. High-temperature reactions of triplet methylene and ketene with radicals / P. Frank, K.A. Bhaskaran, T. Just // *The Journal of Physical Chemistry* – 1986. – Vol. 90. – № 10. – P. 2226–2231.
315. Savchenkova, A.S. Mechanism and rate constants of the $\text{CH}_2 + \text{CH}_2\text{CO}$ reactions in triplet and singlet states: A theoretical study / A.S. Savchenkova, A.S. Semnikhin, I.V. Chechet, S.G. Matveev, A.A. Konnov, A.M. Mebel // *Journal of Computational Chemistry* – 2019. – Vol. 40. – № 2. – P. 387–399.
316. Semnikhin, A.S. Mechanism and Rate Constants of the $\text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{CO}$ Reaction: A Theoretical Study / A.S. Semnikhin, E.G. Shubina, A.S. Savchenkova, I.V. Chechet, S.G. Matveev, A.A. Konnov, A.M. Mebel // *International Journal of Chemical Kinetics* – 2018. – Vol. 50. – № 4. – P. 273–284.
317. Sun, W. Providing effective constraints for developing ketene combustion mechanisms: A detailed kinetic investigation of diacetyl flames / W. Sun, J. Wang, C. Huang, N. Hansen, B. Yang // *Combustion and Flame* – 2019. – Vol. 205. – P. 11–21.
318. Zhang, X. Pyrolysis of butane-2,3-dione from low to high pressures: Implications for methyl-related growth chemistry / X. Zhang, M. Lailliau, C. Cao, Y. Li, P. Dagaut, W. Li, T. Li, J. Yang, F. Qi // *Combustion and Flame* – 2019. – Vol. 200. – P. 69–81.
319. Sato, K. Shock-tube and modeling study of acetone pyrolysis and oxidation / K. Sato, Y. Hidaka // *Combustion and Flame* – 2000. – Vol. 122. – № 3. – P. 291–311.
320. Hurd, C.D. The Ketenic Decomposition of Ketones; Acetylacetone, Diacetyl, and Pinacolin / C.D. Hurd, W. Tallyn // *Journal of the American Chemical Society* – 1925. – Vol. 47. – P. 1779–1782.
321. Yang, X. The Dissociation of Diacetyl: A Shock Tube and Theoretical Study / X. Yang, A.W. Jasper, J.H. Kiefer, R.S. Tranter // *The Journal of Physical Chemistry A* – 2009. – Vol. 113. – № 29. – P. 8318–8326.
322. Sun, W. Experimental and modeling efforts towards a better understanding of the high-temperature combustion kinetics of C3C5 ethyl esters / W. Sun, T. Tao, R. Zhang, H. Liao, C. Huang, F. Zhang, X. Zhang, Y. Zhang, B. Yang // *Combustion and Flame* – 2017. – Vol. 185. – P. 173–187.
323. Oehlschlaeger, M.A. High-temperature ethane and propane decomposition / M.A. Oehlschlaeger, D.F. Davidson, R.K. Hanson // *Proceedings of the Combustion Institute* – 2005. – Vol. 30. – № 1. – P. 1119–1127.
324. Saxena, S. A shock-tube and theory study of the dissociation of acetone and subsequent recombination of methyl radicals / S. Saxena, J.H. Kiefer, S.J. Klippenstein // *Proceedings of the Combustion Institute* – 2009. – Vol. 32. – № 1. – P. 123–130.
325. Valkó, É. Design of combustion experiments using differential entropy / É. Valkó, M. Papp, M. Kovács, T. Varga, I.Gy. Zsély, T. Nagy, T. Turányi // *Combustion Theory and Modelling* – 2022. – Vol. 26. – № 1. – P. 67–90.
326. Sheen, D.A. Kinetics of the Reactions of H and CH_3 Radicals with n-Butane: An Experimental Design Study Using Reaction Network Analysis / D.A. Sheen, J.A. Manion // *The Journal of Physical Chemistry A* – 2014. – Vol. 118. – № 27. – P. 4929–4941.
327. Li, S. Using sensitivity entropy in experimental design for uncertainty minimization of combustion kinetic models / S. Li, T. Tao, J. Wang, B. Yang, C.K. Law, F. Qi // *Proceedings of the Combustion Institute* – 2017. – Vol. 36. – № 1. – P. 709–716.

328. Yang, B. Towards predictive combustion kinetic models: Progress in model analysis and informative experiments / B. Yang // *Proceedings of the Combustion Institute* – 2021. – Vol. 38. – № 1. – P. 199–222.
329. Tomlin, A.S. The role of sensitivity and uncertainty analysis in combustion modelling / A.S. Tomlin // *Proceedings of the Combustion Institute* – 2013. – Vol. 34. – № 1. – P. 159–176.
330. You, X. Optimization of combustion kinetic models on a feasible set / X. You, T. Russi, A. Packard, M. Frenklach // *Proceedings of the Combustion Institute* – 2011. – Vol. 33. – № 1. – P. 509–516.
331. Sheen, D.A. The method of uncertainty quantification and minimization using polynomial chaos expansions / D.A. Sheen, H. Wang // *Combustion and Flame* – 2011. – Vol. 158. – № 12. – P. 2358–2374.
332. Turányi, T. Determination of rate parameters based on both direct and indirect measurements / T. Turányi, T. Nagy, I.Gy. Zsély, M. Cserhádi, T. Varga, B.T. Szabó, I. Sedyó, P.T. Kiss, A. Zempléni, H.J. Curran // *International Journal of Chemical Kinetics* – 2012. – Vol. 44. – № 5. – P. 284–302.
333. Atabani, A.E. A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics / A.E. Atabani, A.S. Silitonga, I.A. Badruddin, T.M.I. Mahlia, H.H. Masjuki, S. Mekhilef // *Renewable and Sustainable Energy Reviews* – 2012. – Vol. 16. – № 4. – P. 2070–2093.
334. Sadeghinezhad, E. A comprehensive literature review of bio-fuel performance in internal combustion engine and relevant costs involvement / E. Sadeghinezhad, S.N. Kazi, F. Sadeghinejad, A. Badarudin, M. Mehrali, R. Sadri, M. Reza Safaei // *Renewable and Sustainable Energy Reviews* – 2014. – Vol. 30. – P. 29–44.
335. Kohse-Höinghaus, K. Biofuel Combustion Chemistry: From Ethanol to Biodiesel / K. Kohse-Höinghaus, P. Oßwald, T.A. Cool, T. Kasper, N. Hansen, F. Qi, C.K. Westbrook, P.R. Westmoreland // *Angewandte Chemie International Edition* – 2010. – Vol. 49. – № 21. – P. 3572–3597.
336. Graboski, M.S. Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines / M.S. Graboski, R.L. McCormick // *Progress in Energy and Combustion Science* – 1998. – Vol. 24. – № 2. – P. 125–164.
337. Lapuerta, M. Effect of biodiesel fuels on diesel engine emissions / M. Lapuerta, O. Armas, J. Rodríguez-Fernández // *Progress in Energy and Combustion Science* – 2008. – Vol. 34. – № 2. – P. 198–223.
338. Hoekman, S.K. Review of the effects of biodiesel on NO_x emissions / S.K. Hoekman, C. Robbins // *Fuel Processing Technology* – 2012. – Vol. 96. – P. 237–249.
339. Westbrook, C.K. Detailed chemical kinetic reaction mechanisms for soy and rapeseed biodiesel fuels / C.K. Westbrook, C.V. Naik, O. Herbinet, W.J. Pitz, M. Mehl, S.M. Sarathy, H.J. Curran // *Combustion and Flame* – 2011. – Vol. 158. – № 4. – P. 742–755.
340. Naik, C.V. Detailed chemical kinetic reaction mechanism for biodiesel components methyl stearate and methyl oleate / C.V. Naik, C.K. Westbrook, O. Herbinet, W.J. Pitz, M. Mehl // *Proceedings of the Combustion Institute* – 2011. – Vol. 33. – № 1. – P. 383–389.
341. Westbrook, C.K. Detailed chemical kinetic modeling of the effects of CC double bonds on the ignition of biodiesel fuels / C.K. Westbrook, W.J. Pitz, S.M. Sarathy, M. Mehl // *Proceedings of the Combustion Institute* – 2013. – Vol. 34. – № 2. – P. 3049–3056.
342. Dagaut, P. Rapeseed oil methyl ester oxidation over extended ranges of pressure, temperature, and equivalence ratio: Experimental and modeling kinetic study / P. Dagaut, S. Gai'l, M. Sahasrabudhe // *Proceedings of the Combustion Institute* – 2007. – Vol. 31. – № 2. – P. 2955–2961.
343. Bax, S. Experimental study of the oxidation of methyl oleate in a jet-stirred reactor / S. Bax, M.H. Hakka, P.-A. Glaude, O. Herbinet, F. Battin-Leclerc // *Combustion and Flame* – 2010. – Vol. 157. – № 6. – P. 1220–1229.
344. Hakka, M.H. Experimental study of the oxidation of large surrogates for diesel and biodiesel fuels / M.H. Hakka, P.-A. Glaude, O. Herbinet, F. Battin-Leclerc // *Combustion and Flame* – 2009. – Vol. 156. – № 11. – P. 2129–2144.
345. Herbinet, O. Modeling study of the low-temperature oxidation of large methyl esters from C11 to C19 / O. Herbinet, J. Biet, M.H. Hakka, V. Warth, P.-A. Glaude, A. Nicolle, F. Battin-Leclerc // *Proceedings of the Combustion Institute* – 2011. – Vol. 33. – № 1. – P. 391–398.
346. Campbell, M.F. Ignition delay times of methyl oleate and methyl linoleate behind reflected shock waves / M.F. Campbell, D.F. Davidson, R.K. Hanson, C.K. Westbrook // *Proceedings of the Combustion Institute* – 2013. – Vol. 34. – № 1. – P. 419–425.
347. Herbinet, O. Detailed chemical kinetic mechanism for the oxidation of biodiesel fuels blend surrogate / O. Herbinet, W.J. Pitz, C.K. Westbrook // *Combustion and Flame* – 2010. – Vol. 157. – № 5. – P. 893–908.
348. Herbinet, O. Detailed chemical kinetic oxidation mechanism for a biodiesel surrogate / O. Herbinet, W.J. Pitz, C.K. Westbrook // *Combustion and Flame* – 2008. – Vol. 154. – № 3. – P. 507–528.

349. Yang, B. Fuel-specific influences on the composition of reaction intermediates in premixed flames of three C₅H₁₀O₂ ester isomers / B. Yang, C.K. Westbrook, T.A. Cool, N. Hansen, K. Kohse-Höinghaus // *Physical Chemistry Chemical Physics* – 2011. – Vol. 13. – № 15. – P. 6901–6913.
350. Yang, B. Photoionization mass spectrometry and modeling study of premixed flames of three unsaturated C₅H₈O₂ esters / B. Yang, C.K. Westbrook, T.A. Cool, N. Hansen, K. Kohse-Höinghaus // *Proceedings of the Combustion Institute* – 2013. – Vol. 34. – № 1. – P. 443–451.
351. Diévar, P. A kinetic model for methyl decanoate combustion / P. Diévar, S.H. Won, S. Dooley, F.L. Dryer, Y. Ju // *Combustion and Flame* – 2012. – Vol. 159. – № 5. – P. 1793–1805.
352. Contino, F. Combustion and Emissions Characteristics of Valeric Biofuels in a Compression Ignition Engine / F. Contino, P. Dagaut, G. Dayma, F. Halter, F. Foucher, C. Mounaïm-Rousselle // *Journal of Energy Engineering* – 2014. – Vol. 140. – № 3. – P. A4014013.
353. Martínez Figueredo, K.G. Valeric Biofuels from Biomass-Derived γ -Valerolactone: A Critical Overview of Production Processes / K.G. Martínez Figueredo, F.A. Martínez, D.J. Segobia, N.M. Bertero // *ChemPlusChem* – 2023. – Vol. 88. – № 11. – P. e202300381.
354. Korobeinichev, O.P. An Experimental and Kinetic Modeling Study of Premixed Laminar Flames of Methyl Pentanoate and Methyl Hexanoate / O.P. Korobeinichev, I.E. Gerasimov, D.A. Knyazkov, A.G. Shmakov, T.A. Bolshova, N. Hansen, C.K. Westbrook, G. Dayma, B. Yang // *Zeitschrift für Physikalische Chemie* – 2015. – Vol. 229. – № 5. – P. 759–780.
355. Герасимов, И.Е. Исследование химии горения биотоплив на основе сложных метиловых эфиров : дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.14 / Ин-т химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН. – Новосибирск, 2015. – 110 с.
356. Gerasimov, I.E. Reduced Chemical Kinetic Mechanism for Methyl Pentanoate Combustion / I.E. Gerasimov, T.A. Bolshova, I.A. Zaev, A.V. Lebedev, B.V. Potapkin, A.G. Shmakov, O.P. Korobeinichev // *Energy & Fuels* – 2017. – Vol. 31. – № 12. – P. 14129–14137.
357. Oppong, F. Methyl pentanoate laminar burning characteristics: Experimental and numerical analysis / F. Oppong, L. Zhongyang, X. Li, Y. Song, C. Xu, A.L. Diaby // *Renewable Energy* – 2022. – Vol. 197. – P. 228–236.
358. A Hierarchical and Comparative Kinetic Modeling Study of C₁ – C₂ Hydrocarbon and Oxygenated Fuels - Metcalfe - 2013 - International Journal of Chemical Kinetics - Wiley Online Library.
359. El-Nahas, A.M. Enthalpies of Formation, Bond Dissociation Energies and Reaction Paths for the Decomposition of Model Biofuels: Ethyl Propanoate and Methyl Butanoate / A.M. El-Nahas, M.V. Navarro, J.M. Simmie, J.W. Bozzelli, H.J. Curran, S. Dooley, W. Metcalfe // *The Journal of Physical Chemistry A* – 2007. – Vol. 111. – № 19. – P. 3727–3739.
360. Денисов, Е.Т. Физико-химические аспекты изомеризации свободных радикалов / Е.Т. Денисов, Т.Г. Денисова // *Успехи Химии* – 2004. – Vol. 73. – № 11. – P. 1181–1209.
361. Zhang, F. Effects of Olefin Group and Its Position on the Kinetics for Intramolecular H-Shift and HO₂ Elimination of Alkenyl Peroxy Radicals / F. Zhang, T.S. Dibble // *The Journal of Physical Chemistry A* – 2011. – Vol. 115. – № 5. – P. 655–663.
362. Farooq, A. An experimental and computational study of methyl ester decomposition pathways using shock tubes / A. Farooq, D.F. Davidson, R.K. Hanson, L.K. Huynh, A. Violi // *Proceedings of the Combustion Institute* – 2009. – Vol. 32. – № 1. – P. 247–253.
363. Glaude, P.A. Modeling of the oxidation of methyl esters—Validation for methyl hexanoate, methyl heptanoate, and methyl decanoate in a jet-stirred reactor / P.A. Glaude, O. Herbinet, S. Bax, J. Biet, V. Warth, F. Battin-Leclerc // *Combustion and Flame* – 2010. – Vol. 157. – № 11. – P. 2035–2050.
364. Pyl, S.P. A comprehensive study of methyl decanoate pyrolysis / S.P. Pyl, K.M. Van Geem, P. Puimège, M.K. Sabbe, M.-F. Reyniers, G.B. Marin // *Energy* – 2012. – Vol. 43. – № 1. – P. 146–160.
365. Wang, W. A shock tube study of methyl decanoate autoignition at elevated pressures / W. Wang, M.A. Oehlschlaeger // *Combustion and Flame* – 2012. – Vol. 159. – № 2. – P. 476–481.
366. Haylett, D.R. Ignition delay times of low-vapor-pressure fuels measured using an aerosol shock tube / D.R. Haylett, D.F. Davidson, R.K. Hanson // *Combustion and Flame* – 2012. – Vol. 159. – № 2. – P. 552–561.
367. Seshadri, K. Experimental and kinetic modeling study of extinction and ignition of methyl decanoate in laminar non-premixed flows / K. Seshadri, T. Lu, O. Herbinet, S. Humer, U. Niemann, W.J. Pitz, R. Seiser, C.K. Law // *Proceedings of the Combustion Institute* – 2009. – Vol. 32. – № 1. – P. 1067–1074.
368. Sarathy, S.M. An experimental and kinetic modeling study of methyl decanoate combustion / S.M. Sarathy, M.J. Thomson, W.J. Pitz, T. Lu // *Proceedings of the Combustion Institute* – 2011. – Vol. 33. – № 1. – P. 399–405.

369. Wang, Y.L. Studies of C4 and C10 methyl ester flames / Y.L. Wang, Q. Feng, F.N. Egolfopoulos, T.T. Tsotsis // *Combustion and Flame* – 2011. – Vol. 158. – № 8. – P. 1507–1519.
370. Diévert, P. A Comparative Study Of The Chemical Kinetic Characteristics Of Small Methyl Esters In Diffusion Flame Extinction / P. Diévert, S.H. Won, J. Gong, S. Dooley, Y. Ju // *Proc. Comb. Inst.* – 2013. – Vol. 34. – P. 821.
371. Grana, R. A wide range kinetic modeling study of pyrolysis and oxidation of methyl butanoate and methyl decanoate – Note II: Lumped kinetic model of decomposition and combustion of methyl esters up to methyl decanoate / R. Grana, A. Frassoldati, C. Saggese, T. Faravelli, E. Ranzi // *Combustion and Flame* – 2012. – Vol. 159. – № 7. – P. 2280–2294.
372. Al-Gharibeh, E. Oxidation kinetics of methyl decanoate in a motored engine / E. Al-Gharibeh, K. Kumar // *Fuel* – 2022. – Vol. 308. – P. 121912.
373. Luo, Z. A Reduced Mechanism for High-Temperature Oxidation of Biodiesel Surrogates / Z. Luo, T. Lu, M.J. Maciaszek, S. Som, D.E. Longman // *Energy & Fuels* – 2010. – Vol. 24. – № 12. – P. 6283–6293.
374. Gerasimov, I.E. Experimental and numerical study of the structure of a premixed methyl decanoate/oxygen/argon flame / I.E. Gerasimov, D.A. Knyazkov, A.M. Dmitriev, L.V. Kuibida, A.G. Shmakov, O.P. Korobeinichev // *Combustion, Explosion, and Shock Waves* – 2015. – Vol. 51. – № 3. – P. 285–292.
375. Fu, W. Laminar burning velocity of methyl decanoate at atmospheric pressure: experimental and reaction kinetics study / W. Fu, Y. Qian, X. Han, L. Feng, X. Duan, X. Lu, W. Fu, Y. Qian, X. Han, L. Feng, X. Duan, X. Lu // *Progress in Reaction Kinetics and Mechanism* – 2025. – Vol. 50. – № 1.
376. Seshadri, K. Structure and extinction of counterflow diffusion flames above condensed fuels: Comparison between poly(methyl methacrylate) and its liquid monomer, both burning in nitrogen–air mixtures / K. Seshadri, F.A. Williams // *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* – 1978. – Vol. 16. – № 7. – P. 1755–1778.
377. Yakush, S.E. A reduced kinetic scheme for methyl methacrylate gas-phase combustion / S.E. Yakush, O.P. Korobeinichev, A.G. Shmakov, T.A. Bolshova, S.A. Trubachev // *Combustion Theory and Modelling* – 2023. – Vol. 27. – № 2. – P. 139–152.
378. Trubachev, S.A. The effect of triphenyl phosphate inhibition on flame propagation over cast PMMA slabs / S.A. Trubachev, O.P. Korobeinichev, A.I. Karpov, A.A. Shaklein, R.K. Glaznev, M.B. Gonchikzhapov, A.A. Paletsky, A.G. Tereshchenko, A.G. Shmakov, A.S. Bupalova, H. Yuan, W. Xin, H. Weizhao // *Proceedings of the Combustion Institute* – 2021. – Vol. 38. – № 3. – P. 4635–4644.
379. Shaklein, A.A. Experimental and numerical study of PMMA combustion in counterflow configuration / A.A. Shaklein, S.A. Trubachev, G. Morar, E.A. Mitrukova, N.A. Balobanov, A.G. Shmakov, E.A. Sosnin // *Case Studies in Thermal Engineering* – 2024. – Vol. 54. – P. 104033.
380. Wang, T. Experimental Study of Laminar Lean Premixed Methylmethacrylate/Oxygen/Argon Flame at Low Pressure / T. Wang, S. Li, Z. Lin, D. Han, X. Han // *The Journal of Physical Chemistry A* – 2008. – Vol. 112. – № 6. – P. 1219–1227.
381. Lin, Z. Study of combustion intermediates in fuel-rich methyl methacrylate flame with tunable synchrotron vacuum ultraviolet photoionization mass spectrometry / Z. Lin, T. Wang, D. Han, X. Han, S. Li, Y. Li, Z. Tian // *Rapid Communications in Mass Spectrometry* – 2009. – Vol. 23. – № 1. – P. 85–92.
382. Dakshnamurthy, S. Experimental Study and a Short Kinetic Model for High-Temperature Oxidation of Methyl Methacrylate / S. Dakshnamurthy, D.A. Knyazkov, A.M. Dmitriev, O.P. Korobeinichev, E.J.K. Nilsson, A.A. Konnov, K. Narayanaswamy // *Combustion Science and Technology* – 2019. – Vol. 191. – № 10. – P. 1789–1814.
383. Nitiéma-Yefanova, S. Ethyl biodiesel production from non-edible oils of *Balanites aegyptiaca*, *Azadirachta indica*, and *Jatropha curcas* seeds – Laboratory scale development / S. Nitiéma-Yefanova, L. Coniglio, R. Schneider, R.H.C. Nébié, Y.L. Bonzi-Coulibaly // *Renewable Energy* – 2016. – Vol. 96. – P. 881–890.
384. Brunschwig, C. Use of bioethanol for biodiesel production / C. Brunschwig, W. Moussavou, J. Blin // *Progress in Energy and Combustion Science* – 2012. – Vol. 38. – № 2. – P. 283–301.
385. Makareviciene, V. Environmental effect of rapeseed oil ethyl ester / V. Makareviciene, P. Janulis // *Renewable Energy* – 2003. – Vol. 28. – № 15. – P. 2395–2403.
386. Metcalfe, W.K. Experimental and Modeling Study of C5H10O2 Ethyl and Methyl Esters / W.K. Metcalfe, S. Dooley, H.J. Curran, J.M. Simmie, A.M. El-Nahas, M.V. Navarro // *The Journal of Physical Chemistry A* – 2007. – Vol. 111. – № 19. – P. 4001–4014.
387. Hakka, M.H. Oxidation Of Methyl And Ethyl Butanoates / M.H. Hakka, H. Bennadji, J. Biet, M. Yahyaoui, B. Sirjean, V. Warth, L. Coniglio, O. Herbinet, P.A. Glaude, F. Billaud // *Int. J. Chem. Kinet.* – 2010. – Vol. 42. – P. 226.
388. Akih-Kumgeh, B. Experimental and modeling study of trends in the high-temperature ignition of methyl and ethyl esters / B. Akih-Kumgeh, J.M. Bergthorson // *Energy and Fuels* – 2011. – Vol. 25. – № 10. – P. 4345–4356.

389. Ren, W. Experimental and modeling study of the thermal decomposition of C3-C5 ethyl esters behind reflected shock waves / W. Ren, R. Mitchell Spearrin, D.F. Davidson, R.K. Hanson // *Journal of Physical Chemistry A* – 2014. – Vol. 118. – № 10. – P. 1785–1798.
390. Belloche, A. Increased complexity in interstellar chemistry: detection and chemical modeling of ethyl formate and n-propyl cyanide in Sagittarius B2(N) / A. Belloche, R.T. Garrod, H.S.P. Müller, K.M. Menten, C. Comito, P. Schilke // *Astronomy and Astrophysics* – 2009. – Vol. 499. – № 1. – P. 215–232.
391. Wang, Y.L. Oxidation of small alkyl esters in flames / Y.L. Wang, D.J. Lee, C.K. Westbrook, F.N. Egolfopoulos, T.T. Tsotsis // *Combustion and Flame* – 2014. – Vol. 161. – № 3. – P. 810–817.
392. Osswald, P. Isomer-specific fuel destruction pathways in rich flames of methyl acetate and ethyl formate and consequences for the combustion chemistry of esters / P. Osswald, U. Struckmeier, T. Kasper, K. Kohse-Höinghaus, J. Wang, T.A. Cool, N. Hansen, P.R. Westmoreland // *Journal of Physical Chemistry A* – 2007. – Vol. 111. – № 19. – P. 4093–4101.
393. Westbrook, C. A Detailed Chemical Kinetic Reaction Mechanism For Oxidation Of Four Small Alkyl Esters In Laminar Premixed Flames / C. Westbrook, W. Pitz, P. Westmoreland, F. Dryer, M. Chaos, P. Osswald, K. Kohse-Höinghaus, T. Cool, J. Wang, B. Yang // *Proc. Comb. Inst.* – 2009. – Vol. 32. – P. 221.
394. Ning, H. Combined Ab Initio, Kinetic Modeling, and Shock Tube Study of the Thermal Decomposition of Ethyl Formate / H. Ning, J. Wu, L. Ma, W. Ren, D.F. Davidson, R.K. Hanson // *Journal of Physical Chemistry A* – 2017. – Vol. 121. – № 35. – P. 6568–6579.
395. Dayma, G. Laminar burning velocities of C4-C7 ethyl esters in a spherical combustion chamber: Experimental and detailed kinetic modeling , 2012. – 6669–6677c.
396. Badawy, T. Laminar burning characteristics of ethyl propionate, ethyl butyrate, ethyl acetate, gasoline and ethanol fuels / T. Badawy, J. Williamson, H. Xu // *Fuel* – 2016. – Vol. 183. – P. 627–640.
397. Schwartz, W.R. Decomposition and hydrocarbon growth processes for esters in non-premixed flames / W.R. Schwartz, C.S. McEnally, L.D. Pfefferle // *Journal of Physical Chemistry A* – 2006. – Vol. 110. – № 21. – P. 6643–6648.
398. Gasnot, L. Ethyl acetate oxidation in flame condition: An experimental study / L. Gasnot, V. Decottignies, J.F. Pauwels // *Fuel* – 2004. – Vol. 83. – № 4–5. – P. 463–470.
399. Ahmed, A. Small ester combustion chemistry: Computational kinetics and experimental study of methyl acetate and ethyl acetate / A. Ahmed, W.J. Pitz, C. Cavallotti, M. Mehl, N. Lokachari, E.J.K. Nilsson, J.-Y. Wang, A.A. Konnov, S.W. Wagnon, B. Chen, Z. Wang, S. Kim, H.J. Curran, S.J. Klippenstein, W.L. Roberts, S.M. Sarathy // *Proceedings of the Combustion Institute* – 2019. – Vol. 37. – № 1. – P. 419–428.
400. Bennadji, H. Experimental and kinetic modeling study of ethyl butanoate oxidation in a laminar tubular plug flow reactor / H. Bennadji, P.A. Glaude, L. Coniglio, F. Billaud // *Fuel* – 2011. – Vol. 90. – № 11. – P. 3237–3253.
401. Dayma, G. Experimental and Detailed Kinetic Modeling Study of Ethyl Pentanoate (Ethyl Valerate) Oxidation in a Jet Stirred Reactor and Laminar Burning Velocities in a Spherical Combustion Chamber / G. Dayma, F. Halter, F. Foucher, C. Togbé, C. Mounaim-Rousselle, P. Dagaut // *Energy & Fuels* – 2012. – Vol. 26. – № 8. – P. 4735–4748.
402. Mbuyi Katshiatshia, H. Experimental and Numerical Study of Ethyl Valerate Flat Flames at Low Pressure / H. Mbuyi Katshiatshia, V. Dias, H. Jeanmart // *Combustion Science and Technology* – 2018. – Vol. 190. – № 4. – P. 632–662.
403. Dmitriev, A.M. Laminar flame structure of ethyl pentanoate at low and atmospheric-pressure: Experimental and kinetic modeling study / A.M. Dmitriev, K.N. Osipova, A.G. Shmakov, T.A. Bolshova, D.A. Knyazkov, P.A. Glaude // *Energy* – 2021. – Vol. 215. – P. 119115.
404. Ghosh, M.K. The combustion kinetics of the lignocellulosic biofuel, ethyl levulinate / M.K. Ghosh, M.S. Howard, Y. Zhang, K. Djebbi, G. Capriolo, A. Farooq, H.J. Curran, S. Dooley // *Combustion and Flame* – 2018. – Vol. 193. – P. 157–169.
405. Zhang, Y. Experimental study of the autoignition of C8H16O2 ethyl and methyl esters in a motored engine / Y. Zhang, A.L. Boehman // *Combustion and Flame* – 2010. – Vol. 157. – № 3. – P. 546–555.
406. Chu, S. Opportunities and challenges for a sustainable energy future / S. Chu, A. Majumdar // *Nature* – 2012. – Vol. 488. – № 7411. – P. 294–303.
407. Shafiee, S. When will fossil fuel reserves be diminished? / S. Shafiee, E. Topal // *Energy Policy* – 2009. – Vol. 37. – № 1. – P. 181–189.
408. Alam, F. Third Generation Biofuel from Algae / F. Alam, S. Mobin, H. Chowdhury // *The 6th BSME International Conference on Thermal Engineering* – 2015. – Vol. 105. – P. 763–768.
409. Nigam, P.S. Production of liquid biofuels from renewable resources / P.S. Nigam, A. Singh // *Progress in Energy and Combustion Science* – 2011. – Vol. 37. – № 1. – P. 52–68.

410. Ji, X. A review of the ecological and socioeconomic effects of biofuel and energy policy recommendations / X. Ji, X. Long // *Renewable and Sustainable Energy Reviews* – 2016. – Vol. 61. – P. 41–52.
411. Wang, Z. Exploring hydroperoxides in combustion: History, recent advances and perspectives / Z. Wang, O. Herbinet, N. Hansen, F. Battin-Leclerc // *Progress in Energy and Combustion Science* – 2019. – Vol. 73. – P. 132–181.
412. Dagaut, P. High Pressure Oxidation of Liquid Fuels From Low to High Temperature. 1. n-Heptane and iso-Octane. / P. Dagaut, M. Reuillon, M. Cathonnet // *Combustion Science and Technology* – 1993. – Vol. 95. – № 1–6. – P. 233–260.
413. Herrmann, F. Experimental and numerical low-temperature oxidation study of ethanol and dimethyl ether / F. Herrmann, B. Jochim, P. Oßwald, L. Cai, H. Pitsch, K. Kohse-Höinghaus // *Combustion and Flame* – 2014. – Vol. 161. – № 2. – P. 384–397.
414. Sarathy, S.M. Alcohol combustion chemistry / S.M. Sarathy, P. Oßwald, N. Hansen, K. Kohse-Höinghaus // *Progress in Energy and Combustion Science* – 2014. – Vol. 44. – P. 40–102.
415. Sun, W. Probing fuel-specific reaction intermediates from laminar premixed flames fueled by two C5 ketones and model interpretations / W. Sun, T. Tao, H. Liao, N. Hansen, B. Yang // *Proceedings of the Combustion Institute* – 2019. – Vol. 37. – № 2. – P. 1699–1707.
416. Yang, B. Review of the Influence of Oxygenated Additives on the Combustion Chemistry of Hydrocarbons / B. Yang, W. Sun, K. Moshhammer, N. Hansen // *Energy & Fuels* – 2021. – Vol. 35. – № 17. – P. 13550–13568.
417. Drakon, A. PAH formation in the pyrolysis of benzene and dimethyl ether mixtures behind shock waves / A. Drakon, A. Eremin, M. Korshunova, E. Mikheyeva // *Combustion and Flame* – 2021. – Vol. 232. – P. 111548.
418. Drakon, A.V. Experimental Investigation of the Formation of Polyaromatic Hydrocarbons and Soot during the Pyrolysis of Ethylene with the Addition of Dimethyl and Diethyl Ethers and Dimethoxymethane / A.V. Drakon, A.V. Eremin, V.N. Zolotarev, M.R. Korshunova, E.Yu. Mikheeva // *Combustion, Explosion, and Shock Waves* – 2023. – Vol. 59. – № 2. – P. 185–198.
419. Frenklach, M. On the mechanism of soot nucleation / M. Frenklach, A.M. Mebel // *Physical Chemistry Chemical Physics* – 2020. – Vol. 22. – № 9. – P. 5314–5331.
420. Kaiser, R.I. An Aromatic Universe—A Physical Chemistry Perspective / R.I. Kaiser, N. Hansen // *The Journal of Physical Chemistry A* – 2021. – Vol. 125. – № 18. – P. 3826–3840.
421. Johansson, K.O. Resonance-stabilized hydrocarbon-radical chain reactions may explain soot inception and growth / K.O. Johansson, M.P. Head-Gordon, P.E. Schrader, K.R. Wilson, H.A. Michelsen // *Science* – 2018. – Vol. 361. – № 6406. – P. 997–1000.
422. Frenklach, M. Detailed modeling of soot particle nucleation and growth / M. Frenklach, H. Wang // *Symposium (International) on Combustion* – 1991. – Vol. 23. – № 1. – P. 1559–1566.
423. Крестинин, А.В. Кинетика образования сажевых частиц при пиролизе углеводов: Полииновая модель сажеобразования / А.В. Крестинин – 2000. – P. 128.
424. Власов, П.А. Кинетика образования кластеров и микрогетерогенных частиц конденсированной фазы в ударных волнах: дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.17 / Ин-т химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН. – М., 2004. – 439 с.
425. Vlasov, P.A. Experimental Studies and Simulation of Methane Pyrolysis and Oxidation in Reflected Shock Waves Accompanied by Soot Formation / P.A. Vlasov, A.R. Akhunyanov, V.N. Smirnov // *Kinetics and Catalysis* – 2022. – Vol. 63. – № 2. – P. 141–156.
426. Renard, C. Effect of dimethoxymethane addition on the experimental structure of a rich ethylene/oxygen/argon flame / C. Renard, P.J. Van Tiggelen, J. Vandooren // *Proceedings of the Combustion Institute* – 2002. – Vol. 29. – № 1. – P. 1277–1284.
427. Korobeinichev, O.P. A study of low-pressure premixed ethylene flame with and without ethanol using photoionization mass spectrometry and modeling / O.P. Korobeinichev, S.A. Yakimov, D.A. Knyazkov, T.A. Bolshova, A.G. Shmakov, J. Yang, F. Qi // *Proceedings of the Combustion Institute* – 2011. – Vol. 33. – № 1. – P. 569–576.
428. Wu, J. Reduction of PAH and soot in premixed ethylene–air flames by addition of ethanol / J. Wu, K.H. Song, T. Litzinger, S.-Y. Lee, R. Santoro, M. Linevsky, M. Colket, D. Liscinsky // *Combustion and Flame* – 2006. – Vol. 144. – № 4. – P. 675–687.
429. McNesby, K.L. Experimental and computational studies of oxidizer and fuel side addition of ethanol to opposed flow air/ethylene flames / K.L. McNesby, A.W. Miziolek, T. Nguyen, F.C. Delucia, R. Reed Skaggs, T.A. Litzinger // *Combustion and Flame* – 2005. – Vol. 142. – № 4. – P. 413–427.

430. Bennett, B.A.V. Computational and experimental study of the effects of adding dimethyl ether and ethanol to nonpremixed ethylene/air flames / B.A.V. Bennett, C.S. McEnally, L.D. Pfefferle, M.D. Smooke, M.B. Colket // *Combustion and Flame* – 2009. – Vol. 156. – № 6. – P. 1289–1302.
431. McEnally, C.S. The effects of dimethyl ether and ethanol on benzene and soot formation in ethylene nonpremixed flames / C.S. McEnally, L.D. Pfefferle // *Proceedings of the Combustion Institute* – 2007. – Vol. 31. – № 1. – P. 603–610.
432. Song, J. Experiment study of oxygenates impact on *n*-heptane flames with tunable synchrotron vacuum UV photoionization / J. Song, C. Yao, S. Liu, Z. Tian, J. Wang // *Fuel* – 2009. – Vol. 88. – № 11. – P. 2297–2302.
433. Inal, F. Effects of oxygenate concentration on species mole fractions in premixed *n*-heptane flames / F. Inal, S.M. Senkan // *Fuel* – 2005. – Vol. 84. – № 5. – P. 495–503.
434. Yao, C. The Effects of MTBE/Ethanol Additives on Toxic Species Concentration in Gasoline Flame / C. Yao, X. Yang, R. Roy Raine, C. Cheng, Z. Tian, Y. Li // *Energy & Fuels* – 2009. – Vol. 23. – № 7. – P. 3543–3548.
435. Bierkandt, T. Flame structure of a low-pressure laminar premixed and lightly sooting acetylene flame and the effect of ethanol addition / T. Bierkandt, T. Kasper, E. Akyildiz, A. Lucassen, P. Oßwald, M. Köhler, P. Hemberger // *Proceedings of the Combustion Institute* – 2015. – Vol. 35. – № 1. – P. 803–811.
436. Dias, V. The influence of ethanol addition on a rich premixed benzene flame at low pressure / V. Dias, H.M. Katshiatshia, H. Jeanmart // *Combustion and Flame* – 2014. – Vol. 161. – № 9. – P. 2297–2304.
437. Hoon Song, K. Effects of oxygenated additives on aromatic species in fuel-rich, premixed ethane combustion: a modeling study / K. Hoon Song, P. Nag, T.A. Litzinger, D.C. Haworth // *Combustion and Flame* – 2003. – Vol. 135. – № 3. – P. 341–349.
438. Frassoldati, A. Kinetic modeling study of ethanol and dimethyl ether addition to premixed low-pressure propene–oxygen–argon flames / A. Frassoldati, T. Faravelli, E. Ranzi, K. Kohse-Höinghaus, P.R. Westmoreland // *Combustion and Flame* – 2011. – Vol. 158. – № 7. – P. 1264–1276.
439. Xu, H. Experimental and modelling studies of the effects of methanol and ethanol addition on the laminar premixed low-pressure *n*-heptane/toluene flames / H. Xu, C. Yao, G. Xu, Z. Wang, H. Jin // *Combustion and Flame* – 2013. – Vol. 160. – № 8. – P. 1333–1344.
440. Tran, L.-S. Influence of the biofuel isomers diethyl ether and *n*-butanol on flame structure and pollutant formation in premixed *n*-butane flames / L.-S. Tran, J. Pieper, M. Zeng, Y. Li, X. Zhang, W. Li, I. Graf, F. Qi, K. Kohse-Höinghaus // *Combustion and Flame* – 2017. – Vol. 175. – P. 47–59.
441. Miyamoto, N. Smokeless, Low NO_x, High Thermal Efficiency, and Low Noise Diesel Combustion with Oxygenated Agents as Main Fuel / N. Miyamoto, H. Ogawa, N.Md. Nurun, K. Obata, T. Arima // *SAE Transactions* – 1998. – Vol. 107. – P. 171–177.
442. Sun, W. Exploring the high-temperature kinetics of diethyl carbonate (DEC) under pyrolysis and flame conditions / W. Sun, C. Huang, T. Tao, F. Zhang, W. Li, N. Hansen, B. Yang // *Combustion and Flame* – 2017. – Vol. 181. – P. 71–81.
443. Salamanca, M. An experimental laminar flame investigation of dual-fuel mixtures of C₄ methyl esters with C₂–C₄ hydrocarbon base fuels / M. Salamanca, J. Wullenkord, I. Graf, S. Schmitt, L. Ruwe, K. Kohse-Höinghaus // *Proceedings of the Combustion Institute* – 2019. – Vol. 37. – № 2. – P. 1725–1732.
444. Gerasimov, I.E. Inhibition of hydrogen-oxygen flames by iron pentacarbonyl at atmospheric pressure / I.E. Gerasimov, D.A. Knyazkov, A.G. Shmakov, A.A. Paletsky, V.M. Shvartsberg, T.A. Bolshova, O.P. Korobeinichev // *Proceedings of the Combustion Institute* – 2011. – Vol. 33. – № 2. – P. 2523–2529.
445. Heimann, P.A. Performance of the vacuum ultraviolet high-resolution and high-flux beamline for chemical dynamics studies at the Advanced Light Source / P.A. Heimann, M. Koike, C.W. Hsu, D. Blank, X.M. Yang, A.G. Suits, Y.T. Lee, M. Evans, C.Y. Ng, C. Flaim, H.A. Padmore // *Review of Scientific Instruments* – 1997. – Vol. 68. – № 5. – P. 1945–1951.
446. Suits, A.G. A differentially pumped harmonic filter on the Chemical Dynamics Beamline at the Advanced Light Source / A.G. Suits, P. Heimann, X. Yang, M. Evans, C. Hsu, K. Lu, Y.T. Lee, A.H. Kung // *Review of Scientific Instruments* – 1995. – Vol. 66. – № 10. – P. 4841–4844.
447. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69 [Электронный ресурс] / редакторы Р.Л. Линдстром, У.Г. Маллард ; National Institute of Standards and Technology (NIST). – Гейтсбург (Мэриленд). – URL: <https://webbook.nist.gov/> (дата обращения: 09.09.2025).
448. База данных сечений фотоионизации (Photolionization Cross Section Database), версия 2.0 [Электронный ресурс] / разработчики Цзючжун Ян (JiuZhong Yang) и коллектив по горению ; Национальная лаборатория синхротронного излучения (NSRL), Китайский университет науки и технологий (USTC). – URL: <http://flame.nslr.ustc.edu.cn/database/> (дата обращения: 09.09.2025).

449. Sharma, P.K. Species enrichment due to Mach-number focusing in a molecular-beam mass-spectrometer sampling system / P.K. Sharma, E.L. Knuth, W.S. Young // *The Journal of Chemical Physics* – 1976. – Vol. 64. – № 11. – P. 4345–4351.
450. Kasper, T. Structure of a stoichiometric propanal flame at low pressure / T. Kasper, U. Struckmeier, P. Oßwald, K. Kohse-Höinghaus // *Proceedings of the Combustion Institute* – 2009. – Vol. 32. – № 1. – P. 1285–1292.
451. He, X. A detailed uncertainty analysis of EI-MBMS data from combustion experiments / X. He, M. Giese, L. Ruwe, A. Lucassen, K. Moshhammer // *Combustion and Flame* – 2022. – Vol. 243. – P. 112012.
452. Fitch, W.L. Calculation of relative electron impact total ionization cross sections for organic molecules / W.L. Fitch, A.D. Sauter // *Analytical Chemistry* – 1983. – Vol. 55. – № 6. – P. 832–835.
453. Andrews, G.E. Hot wire anemometer calibration for measurements of small gas velocities / G.E. Andrews, D. Bradley, G.F. Hundy // *International Journal of Heat and Mass Transfer* – 1972. – Vol. 15. – № 10. – P. 1765–1786.
454. Kaskan, W.E. The dependence of flame temperature on mass burning velocity / W.E. Kaskan // *Symposium (International) on Combustion* – 1957. – Vol. 6. – № 1. – P. 134–143.
455. Hayhurst, A.N. Mass spectrometric sampling of ions from atmospheric pressure flames—I: Characteristics and calibration of the sampling system / A.N. Hayhurst, N.R. Telford // *Combustion and Flame* – 1977. – Vol. 28. – P. 67–80.
456. Held, T.J. A comprehensive mechanism for methanol oxidation / T.J. Held, F.L. Dryer // *International Journal of Chemical Kinetics* – 1998. – Vol. 30. – № 11. – P. 805–830.
457. Сковородко, П.А. Исследование возмущений, вносимых в пламя пробоотборным зондом. I. Возмущения газодинамической структуры течения / П.А. Сковородко, А.Г. Терещенко, О.П. Коробейничев, Д.А. Князьков, А.Г. Шмаков // *Химическая Физика* – 2006. – Т. 25. – № 10. – С. 23–32.
458. Сковородко, П.А. Исследование возмущений, вносимых в пламя пробоотборным зондом. II. Возмущения распределения концентраций компонентов / П.А. Сковородко, А.Г. Терещенко, О.П. Коробейничев, Д.А. Князьков, А.Г. Шмаков // *Химическая Физика* – 2006. – Vol. 25. – № 10. – P. 33–41.
459. ANSYS Fluent 2019 R3 (Academic Research), Release 19.5.0 [Электронный ресурс] : система компьютерного моделирования гидрогазодинамики и тепло-массопереноса / ANSYS, Inc. – Кэннсбург (Пенсильвания), 2019. – URL: <http://www.ansys.com/products/fluids/ansys-fluent> (дата обращения: 09.09.2025). – Доступ по академической лицензии.
460. Boyd, I.D. Predicting failure of the continuum fluid equations in transitional hypersonic flows / I.D. Boyd, G. Chen, G.V. Candler // *Physics of Fluids* – 1995. – Vol. 7. – № 1. – P. 210–219.
461. Burke, M.P. Comprehensive H₂/O₂ kinetic model for high-pressure combustion / M.P. Burke, M. Chaos, Y. Ju, F.L. Dryer, S.J. Klippenstein // *International Journal of Chemical Kinetics* – 2012. – Vol. 44. – № 7. – P. 444–474.
462. Davis, S.G. An optimized kinetic model of H₂/CO combustion / S.G. Davis, A.V. Joshi, H. Wang, F. Egolfopoulos // *Proceedings of the Combustion Institute* – 2005. – Vol. 30. – № 1. – P. 1283–1292.
463. Bol'shova, T.A. Reduced kinetic mechanism for combustion of synthesis gas at elevated temperatures and pressures / T.A. Bol'shova, A.G. Shmakov, S.A. Yakimov, D.A. Knyaz'kov, O.P. Korobeinichev // *Combustion, Explosion and Shock Waves*. – 2012. – Vol. 48, No. 5. – P. 590–601.
464. Химия горения: сборник статей / под ред. У. Гардинера-мл. ; пер. с англ. Е.В. Можухина, М.Б. Прохорова. – М. : Мир, 1988. – 488 с. – Пер. изд.: *Combustion chemistry* / ed. by W.C. Gardiner, Jr. – New York, 1984.
465. Варнатц, Ю. Горение : физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ / Ю. Варнатц, У. Маас, Р. Диббл ; пер. с англ. Г. Л. Агафонова ; под ред. П. А. Власова. — Москва : ФИЗМАТЛИТ, 2006. — 351 с.
466. Demirbas, A. Fuel Properties of Hydrogen, Liquefied Petroleum Gas (LPG) , and Compressed Natural Gas (CNG) for Transportation / A. Demirbas.
467. Thompson, S.M. Liquefied Petroleum Gas [Электронный ресурс] / S.M. Thompson, G. Robertson, R. Myers, A. Schütze // *Handbook of Fuels* / ed. by B. Elvers. – 2nd ed. – Weinheim : Wiley-VCH, 2021. – P. 101–117.
468. High-pressure kinetic mechanism for syngas and C1-C2 hydrocarbons with EGR effects [Электронный ресурс] : механизм для H₂, CO, CH₂O, CH₄, CH₃OH, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆ с учетом рециркуляции CO₂ и H₂O и реакций распада HCO / Princeton Engine Group, Mechanical and Aerospace Engineering, Princeton University. – Принстон (Нью-Джерси). – URL: <https://engine.princeton.edu/mechanisms/> (дата обращения: 10.10.2025).
469. Matynia, A. Measurement of OH concentration profiles by laser diagnostics and modeling in high-pressure counterflow premixed methane/air and biogas/air flames / A. Matynia, J. Molet, C. Roche, M. Idir, S. de Persis, L. Pillier // *Combustion and Flame* – 2012. – Vol. 159. – № 11. – P. 3300–3311.

470. Figura, L. Structure of incipiently sooting ethylene–nitrogen counterflow diffusion flames at high pressures / L. Figura, A. Gomez // *Combustion and Flame* – 2014. – Vol. 161. – № 6. – P. 1587–1603.
471. Abhinavam Kailasanathan, R.K. Effect of diluents on soot precursor formation and temperature in ethylene laminar diffusion flames / R.K. Abhinavam Kailasanathan, T.L.B. Yelverton, T. Fang, W.L. Roberts // *Combustion and Flame* – 2013. – Vol. 160. – № 3. – P. 656–670.
472. Zhang, X. Experimental and kinetic modeling investigation on laminar flame propagation of CH₄/CO mixtures at various pressures: Insight into the transition from CH₄-related chemistry to CO-related chemistry / X. Zhang, B. Mei, S. Ma, H. Pan, H. Wang, Y. Li // *Combustion and Flame* – 2019. – Vol. 209. – P. 481–492.
473. Burke, M.P. Ephemeral collision complexes mediate chemically termolecular transformations that affect system chemistry / M.P. Burke, S.J. Klippenstein // *Nature Chemistry* – 2017. – Vol. 9. – № 11. – P. 1078–1082.
474. Joshi, A.V. Master equation modeling of wide range temperature and pressure dependence of CO + OH → products / A.V. Joshi, H. Wang // *International Journal of Chemical Kinetics* – 2006. – Vol. 38. – № 1. – P. 57–73.
475. Balucani, N. Crossed Molecular Beams and Quasiclassical Trajectory Surface Hopping Studies of the Multichannel Nonadiabatic O(3P) + Ethylene Reaction at High Collision Energy / N. Balucani, F. Leonori, P. Casavecchia, B. Fu, J.M. Bowman // *The Journal of Physical Chemistry A* – 2015. – Vol. 119. – № 50. – P. 12498–12511.
476. Fu, B. Intersystem crossing and dynamics in O(3P) + C₂H₄ multichannel reaction: Experiment validates theory / B. Fu, Y.-C. Han, J.M. Bowman, L. Angelucci, N. Balucani, F. Leonori, P. Casavecchia // *Proceedings of the National Academy of Sciences* – 2012. – Vol. 109. – № 25. – P. 9733–9738.
477. Wang, K. Experimental and kinetic modeling study of butene isomer pyrolysis: Part I. 1- and 2-Butene / K. Wang, S.M. Villano, A.M. Dean // *Combustion and Flame* – 2016. – Vol. 173. – P. 347–369.
478. Goldsmith, C.F. Temperature and Pressure-Dependent Rate Coefficients for the Reaction of Vinyl Radical with Molecular Oxygen / C.F. Goldsmith, L.B. Harding, Y. Georgievskii, J.A. Miller, S.J. Klippenstein // *The Journal of Physical Chemistry A* – 2015. – Vol. 119. – № 28. – P. 7766–7779.
479. Nguyen, T.L. Quantum Chemical and Theoretical Kinetics Study of the O(3P) + C₂H₂ Reaction: A Multistate Process / T.L. Nguyen, L. Vereecken, J. Peeters // *The Journal of Physical Chemistry A* – 2006. – Vol. 110. – № 21. – P. 6696–6706.
480. Senosiain, J.P. The Reaction of Acetylene with Hydroxyl Radicals / J.P. Senosiain, S.J. Klippenstein, J.A. Miller // *The Journal of Physical Chemistry A* – 2005. – Vol. 109. – № 27. – P. 6045–6055.
481. Ma, S. Revisit laminar premixed ethylene flames at elevated pressures: A mass spectrometric and laminar flame propagation study / S. Ma, X. Zhang, A. Dmitriev, A. Shmakov, O. Korobeinichev, B. Mei, Y. Li, D. Knyazkov // *Combustion and Flame* – 2021. – Vol. 230. – P. 111422.
482. Huo, J. Extrapolation of Laminar Ethylene/Air Flame Speeds at Elevated Pressures with Flame Chemistry Analysis / J. Huo, T. Shu, Z. Ren, C.K. Law // *Journal of Propulsion and Power* – 2019. – Vol. 35. – № 2. – P. 424–431.
483. Li, W. Experimental and kinetic modeling investigation on pyrolysis and combustion of *n*-butane and *i*-butane at various pressures / W. Li, G. Wang, Y. Li, T. Li, Y. Zhang, C. Cao, J. Zou, C.K. Law // *Combustion and Flame* – 2018. – Vol. 191. – P. 126–141.
484. Mei, B. Revisit flame chemistry of propene at elevated pressures: Insight into pressure effects on chemical structure and laminar flame propagation / B. Mei, J. Zhang, S. Ma, W. Li, A. Dmitriev, A. Shmakov, T. Bolshova, D. Knyazkov, Y. Li // *Combustion and Flame* – 2023. – Vol. 251. – P. 112725.
485. Wang, K. Fundamentally-based kinetic model for propene pyrolysis / K. Wang, S.M. Villano, A.M. Dean // *Combustion and Flame* – 2015. – Vol. 162. – № 12. – P. 4456–4470.
486. Nagaraja, S.S. A hierarchical single-pulse shock tube pyrolysis study of C₂–C₆ 1-alkenes / S.S. Nagaraja, J. Liang, S. Dong, S. Panigrahy, A. Sahu, G. Kukkadapu, S.W. Wagnon, W.J. Pitz, H.J. Curran // *Combustion and Flame* – 2020. – Vol. 219. – P. 456–466.
487. Miller, J.A. Dissociation of Propyl Radicals and Other Reactions on a C₃H₇ Potential / J.A. Miller, S.J. Klippenstein // *The Journal of Physical Chemistry A* – 2013. – Vol. 117. – № 13. – P. 2718–2727.
488. Bedjanian, Y. Reaction of O(3P) with C₃H₆: Yield of the Reaction Products as a Function of Temperature / Y. Bedjanian, J. Morin // *The Journal of Physical Chemistry A* – 2017. – Vol. 121. – № 8. – P. 1553–1562.
489. Laskin, A. Detailed kinetic modeling of 1,3-butadiene oxidation at high temperatures / A. Laskin, H. Wang, C.K. Law // *International Journal of Chemical Kinetics* – 2000. – Vol. 32. – № 10. – P. 589–614.
490. Yang, X. The Dissociation of Diacetyl: A Shock Tube and Theoretical Study / X. Yang, A.W. Jasper, J.H. Kiefer, R.S. Tranter // *The Journal of Physical Chemistry A* – 2009. – Vol. 113. – № 29. – P. 8318–8326.

491. Jasper, A.W. Collision efficiency of water in the unimolecular reaction $\text{CH}_4 (+\text{H}_2\text{O}) \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{H} (+\text{H}_2\text{O})$: One-Dimensional and Two-Dimensional Solutions of the Low-Pressure-Limit Master Equation / A.W. Jasper, J.A. Miller, S.J. Klippenstein // *Journal of Physical Chemistry A* – 2013. – Vol. 117. – № 47. – P. 12243–12255.
492. Labbe, N.J. Weakly Bound Free Radicals in Combustion: “Prompt” Dissociation of Formyl Radicals and Its Effect on Laminar Flame Speeds / N.J. Labbe, R. Sivaramakrishnan, C.F. Goldsmith, Y. Georgievskii, J.A. Miller, S.J. Klippenstein // *The Journal of Physical Chemistry Letters* – 2016. – Vol. 7. – № 1. – P. 85–89.
493. CRECK Modeling Group: Kinetics Section [Электронный ресурс]: база данных кинетических механизмов и программного обеспечения для моделирования процессов горения и пиролиза / CRECK Modeling Group, Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica "Giulio Natta", Politecnico di Milano. – Милан, Италия, 20---. – URL: <http://creckmodeling.chem.polimi.it/menu-kinetics> (дата обращения: 18.07.2023).
494. Porras, S. An experimental and modeling study on the reactivity of extremely fuel-rich methane/dimethyl ether mixtures / S. Porras, D. Kaczmarek, J. Herzler, S. Drost, M. Werler, T. Kasper, M. Fikri, R. Schießl, B. Atakan, C. Schulz, U. Maas // *Combustion and Flame* – 2020. – Vol. 212. – P. 107–122.
495. Liu, Y. Detailed Chemistry Modeling of Partial Combustion of Natural Gas for Coproducing Acetylene and Syngas / Y. Liu, Q. Zhang, T. Wang // *Combustion Science and Technology* – 2017. – Vol. 189. – № 5. – P. 908–922.
496. Luo, Y.-R. Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies / Y.-R. Luo – Boca Raton: CRC Press, 2007. – 1688c.
497. Zhang, J. Unraveling Pressure Effects in Laminar Flame Propagation of Ammonia: A Comparative Study with Hydrogen, Methane, and Ammonia/Hydrogen / J. Zhang, B. Mei, W. Li, J. Fang, Y. Zhang, C. Cao, Y. Li // *Energy & Fuels* – 2022. – Vol. 36. – № 15. – P. 8528–8537.
498. Hori, M. An experimental and kinetic calculation of the promotion effect of hydrocarbons on the NO-NO₂ conversion in a flow reactor / M. Hori, N. Matsunaga, N. Marinov, P. William, W. Charles // *Symposium (International) on Combustion* – 1998. – Vol. 27. – № 1. – P. 389–396.
499. Ferrières, S. de Experimental and numerical investigation of low-pressure laminar premixed synthetic natural gas/O₂/N₂ and natural gas/H₂/O₂/N₂ flames / S. de Ferrières, A. El Bakali, B. Lefort, M. Montero, J.F. Pauwels // *Combustion and Flame* – 2008. – Vol. 154. – № 3. – P. 601–623.
500. Ferrières, S. de Kinetic effect of hydrogen addition on natural gas premixed flames / S. de Ferrières, A. El Bakali, L. Gasnot, M. Montero, J.F. Pauwels // *Fuel* – 2013. – Vol. 106. – P. 88–97.
501. Zhao, Z. Thermal decomposition reaction and a comprehensive kinetic model of dimethyl ether / Z. Zhao, M. Chaos, A. Kazakov, F.L. Dryer // *International Journal of Chemical Kinetics* – 2008. – Vol. 40. – № 1. – P. 1–18.
502. Lebedev, A.V. Systematic procedure for reduction of kinetic mechanisms of complex chemical processes and its software implementation / A.V. Lebedev, M.V. Okun, V.A. Chorkov, P.M. Tokar, M. Strelkova // *Journal of Mathematical Chemistry* – 2013. – Vol. 51. – № 1. – P. 73–107.
503. Samu, V. Investigation of ethane pyrolysis and oxidation at high pressures using global optimization based on shock tube data / V. Samu, T. Varga, K. Brezinsky, T. Turányi // *Proceedings of the Combustion Institute* – 2017. – Vol. 36. – № 1. – P. 691–698.
504. Rouhi, M. Amoco, Haldor Topsoe Develop Dimethyl Ether As Alternative Diesel Fuel / M. Rouhi // *Chemical & Engineering News Archive* – 1995. – Vol. 73. – № 22. – P. 37–39.
505. Davis, S.G. Propyne Pyrolysis in a Flow Reactor: An Experimental, RRKM, and Detailed Kinetic Modeling Study / S.G. Davis, C.K. Law, H. Wang // *The Journal of Physical Chemistry A* – 1999. – Vol. 103. – № 30. – P. 5889–5899.
506. Jin, H. Kinetic modeling study of benzene and PAH formation in laminar methane flames / H. Jin, A. Frassoldati, Y. Wang, X. Zhang, M. Zeng, Y. Li, F. Qi, A. Cuoci, T. Faravelli // *Combustion and Flame* – 2015. – Vol. 162. – № 5. – P. 1692–1711.
507. Hansen, N. Exploring formation pathways of aromatic compounds in laboratory-based model flames of aliphatic fuels / N. Hansen, J.A. Miller, S.J. Klippenstein, P.R. Westmoreland, K. Kohse-Höinghaus // *Combustion, Explosion, and Shock Waves* – 2012. – Vol. 48. – № 5. – P. 508–515.
508. Hansen, N. Benzene formation in premixed fuel-rich 1,3-butadiene flames / N. Hansen, J.A. Miller, T. Kasper, K. Kohse-Höinghaus, P.R. Westmoreland, J. Wang, T.A. Cool // *Proceedings of the Combustion Institute* – 2009. – Vol. 32. – № 1. – P. 623–630.
509. Daly, C.A. Burning velocities of dimethyl ether and air / C.A. Daly, J.M. Simmie, J. Würmel, N. Djebaïli, C. Paillard // *Combustion and Flame* – 2001. – Vol. 125. – № 4. – P. 1329–1340.
510. Zhao, Z. Measurements of dimethyl ether/air mixture burning velocities by using particle image velocimetry / Z. Zhao, A. Kazakov, F.L. Dryer // *Combustion and Flame* – 2004. – Vol. 139. – № 1. – P. 52–60.

511. Qin, X. Measurements of burning velocities of dimethyl ether and air premixed flames at elevated pressures / X. Qin, Y. Ju // *Proceedings of the Combustion Institute* – 2005. – Vol. 30. – № 1. – P. 233–240.
512. Zhang, B. An experimental investigation of the explosion characteristics of dimethyl ether-air mixtures / B. Zhang, H.D. Ng // *Energy* – 2016. – Vol. 107. – P. 1–8.
513. Capriolo, G. An experimental and kinetic study of propanal oxidation / G. Capriolo, V.A. Alekseev, A.A. Konnov // *Combustion and Flame* – 2018. – Vol. 197. – P. 11–21.
514. Lin, K.C. Skeletal Mechanism of Ethyl Propionate Oxidation for CFD Modeling to Predict Experimental Profiles of Unsaturated Products in a Nonpremixed Flame / K.C. Lin, T.-W. Lee // *Energy & Fuels* – 2018. – Vol. 32. – № 1. – P. 855–866.
515. Pio, G. Comparison and Validation of Detailed Kinetic Models for the Oxidation of Light Alkenes / G. Pio, V. Palma, E. Salzano // *Industrial & Engineering Chemistry Research* – 2018. – Vol. 57. – № 21. – P. 7130–7135.
516. Christensen, M. Laminar burning velocity of diacetyl + air flames. Further assessment of combustion chemistry of ketene / M. Christensen, A.A. Konnov // *Combustion and Flame* – 2017. – Vol. 178. – P. 97–110.
517. Savchenkova, A.S. Revisiting diacetyl and acetic acid flames: The role of the ketene + OH reaction / A.S. Savchenkova, A.S. Semikhin, I.V. Chechet, S.G. Matveev, A.M. Mebel, A.A. Konnov // *Combustion and Flame* – 2020. – Vol. 218. – P. 28–41.
518. Lin, K. Improving the Predictive Accuracy for Ketene in Diacetyl Laminar Premixed Flames: Experiment and Model Analysis / K. Lin, A.M. Dmitriev, W. Sun, A.G. Shmakov, D.A. Knyazkov, B. Yang // *Journal of Physical Chemistry A* – 2022. – Vol. 126. – № 50. – P. 9475–9484.
519. Соболев, И.М. Глобальные показатели чувствительности для изучения нелинейных математических моделей / И.М. Соболев // *Математическое моделирование* – 2005. – Т. 17. – № 9. – С. 43–52.
520. Lin, K. Dimensionality reduction for surrogate model construction for global sensitivity analysis: Comparison between active subspace and local sensitivity analysis / K. Lin, Z. Zhou, C.K. Law, B. Yang // *Combustion and Flame* – 2021. – Vol. 232. – P. 111501.
521. Wang, J. Facilitating Bayesian analysis of combustion kinetic models with artificial neural network / J. Wang, Z. Zhou, K. Lin, C.K. Law, B. Yang // *Combustion and Flame* – 2020. – Vol. 213. – P. 87–97.
522. Braman, K. Bayesian analysis of syngas chemistry models / K. Braman, T.A. Oliver, V. Raman // *Combustion Theory and Modelling* – 2013. – Vol. 17. – № 5. – P. 858–887.
523. Egolfopoulos, F.N. Advances and challenges in laminar flame experiments and implications for combustion chemistry / F.N. Egolfopoulos, N. Hansen, Y. Ju, K. Kohse-Höinghaus, C.K. Law, F. Qi // *Progress in Energy and Combustion Science* – 2014. – Vol. 43. – P. 36–67.
524. Mendes, J. Theoretical Study of the Rate Constants for the Hydrogen Atom Abstraction Reactions of Esters with •OH Radicals / J. Mendes, C.-W. Zhou, H.J. Curran // *The Journal of Physical Chemistry A* – 2014. – Vol. 118. – № 27. – P. 4889–4899.
525. Tan, T. Ab initio kinetics studies of hydrogen atom abstraction from methyl propanoate / T. Tan, X. Yang, Y. Ju, E.A. Carter // *Physical Chemistry Chemical Physics* – 2016. – Vol. 18. – № 6. – P. 4594–4607.
526. Korobeinichev, O.P. An Experimental and Kinetic Modeling Study of Premixed Laminar Flames of Methyl Pentanoate and Methyl Hexanoate / O.P. Korobeinichev, I.E. Gerasimov, D.A. Knyazkov, A.G. Shmakov, T.A. Bolshova, N. Hansen, C.K. Westbrook, G. Dayma, B. Yang // *Zeitschrift für Physikalische Chemie* – 2015. – Vol. 229. – № 5. – P. 759–780.
527. Namysl, S. A first evaluation of butanoic and pentanoic acid oxidation kinetics / S. Namysl, M. Pelucchi, O. Herbinet, A. Frassoldati, T. Faravelli, F. Battin-Leclerc // *Chemical Engineering Journal* – 2019. – Vol. 373. – P. 973–984.
528. Cavallotti, C. Analysis of acetic acid gas phase reactivity: Rate constant estimation and kinetic simulations / C. Cavallotti, M. Pelucchi, A. Frassoldati // *Proceedings of the Combustion Institute* – 2019. – Vol. 37. – № 1. – P. 539–546.
529. Pepiot, Perrine. Automatic strategies to model transportation fuel surrogates: Ph.D. Dissertation in Mechanical Engineering / Perrine Pepiot ; Department of Mechanical Engineering, Stanford University. – Stanford, California, 2008. – 187 p. – UMI Number: 3313638.
530. Narayanaswamy, K. A component library framework for deriving kinetic mechanisms for multi-component fuel surrogates: Application for jet fuel surrogates / K. Narayanaswamy, H. Pitsch, P. Pepiot // *Combustion and Flame* – 2016. – Vol. 165. – P. 288–309.
531. Wang, Q.-D. An application of the reaction class transition state theory to the kinetics of hydrogen abstraction reactions of hydrogen with methyl esters at the methoxy group / Q.-D. Wang, X.-J. Wang, G.-J. Kang // *Computational and Theoretical Chemistry* – 2014. – Vol. 1027. – P. 103–111.

532. Wang, Q.-D. Influence of the double bond on the hydrogen abstraction reactions of methyl esters with hydrogen radical: an ab initio and chemical kinetic study / Q.-D. Wang, W. Zhang // *RSC Advances* – 2015. – Vol. 5. – № 84. – P. 68314–68325.
533. Khaled, F. A high-temperature shock tube kinetic study for the branching ratios of isobutene + OH reaction / F. Khaled, B.R. Giri, A. Farooq // *Proceedings of the Combustion Institute* – 2017. – Vol. 36. – № 1. – P. 265–272.
534. Huynh, L.K. Thermal Decomposition of Methyl Butanoate: Ab Initio Study of a Biodiesel Fuel Surrogate / L.K. Huynh, A. Violi // *The Journal of Organic Chemistry* – 2008. – Vol. 73. – № 1. – P. 94–101.
535. Fisher, E.M. Detailed chemical kinetic mechanisms for combustion of oxygenated fuels / E.M. Fisher, W.J. Pitz, H.J. Curran, C.K. Westbrook // *Proceedings of the Combustion Institute* – 2000. – Vol. 28. – № 2. – P. 1579–1586.
536. Gaïl, S. Experimental and chemical kinetic modeling study of small methyl esters oxidation: Methyl (E)-2-butenate and methyl butanoate / S. Gaïl, S.M. Sarathy, M.J. Thomson, P. Diévert, P. Dagaut // *Combustion and Flame* – 2008. – Vol. 155. – № 4. – P. 635–650.
537. Fenard, Y. Experimental and Modeling Study of the Oxidation of 1-Butene and cis-2-Butene in a Jet-Stirred Reactor and a Combustion Vessel / Y. Fenard, G. Dayma, F. Halter, F. Foucher, Z. Serinyel, P. Dagaut // *Energy & Fuels* – 2015. – Vol. 29. – № 2. – P. 1107–1118.
538. Akbar Ali, M. Reaction Pathways for the Thermal Decomposition of Methyl Butanoate / M. Akbar Ali, A. Violi // *The Journal of Organic Chemistry* – 2013. – Vol. 78. – № 12. – P. 5898–5908.
539. Yasunaga, K. Shock tube and modeling study of isobutene pyrolysis and oxidation / K. Yasunaga, Y. Kuraguchi, R. Ikeuchi, H. Masaoka, O. Takahashi, T. Koike, Y. Hidaka // *Proceedings of the Combustion Institute* – 2009. – Vol. 32. – № 1. – P. 453–460.
540. Blanksby, S.J. Bond Dissociation Energies of Organic Molecules / S.J. Blanksby, G.B. Ellison // *Accounts of Chemical Research* – 2003. – Vol. 36. – № 4. – P. 255–263.
541. Farooq, A. A comparative study of the chemical kinetics of methyl and ethyl propanoate / A. Farooq, D.F. Davidson, R.K. Hanson, C.K. Westbrook // *Fuel* – 2014. – Vol. 134. – P. 26–38.
542. Awad, O.I. Overview of the oxygenated fuels in spark ignition engine: Environmental and performance / O.I. Awad, R. Mamat, T.K. Ibrahim, A.T. Hammid, I.M. Yusri, M.A. Hamidi, A.M. Humada, A.F. Yusop // *Renewable and Sustainable Energy Reviews* – 2018. – Vol. 91. – P. 394–408.
543. Westbrook, C.K. Chemical Kinetic Modeling Study of the Effects of Oxygenated Hydrocarbons on Soot Emissions from Diesel Engines / C.K. Westbrook, W.J. Pitz, H.J. Curran // *The Journal of Physical Chemistry A* – 2006. – Vol. 110. – № 21. – P. 6912–6922.
544. Pepiot-Desjardins, P. Structural group analysis for soot reduction tendency of oxygenated fuels / P. Pepiot-Desjardins, H. Pitsch, R. Malhotra, S.R. Kirby, A.L. Boehman // *Combustion and Flame* – 2008. – Vol. 154. – № 1. – P. 191–205.
545. Graziano, B. Development of a Modified Joback–Reid Group Contribution Method to Predict the Sooting Tendency of Oxygenated Fuels / B. Graziano, P. Burkardt, M. Neumann, H. Pitsch, S. Pischinger // *Energy & Fuels* – 2021.
546. Lemaire, R. Predicting the propensity to soot of hydrocarbons and oxygenated molecules by means of structural group contribution factors derived from the processing of unified sooting indexes / R. Lemaire, G. Le Corre, M. Nakouri // *Fuel* – 2021. – Vol. 302. – P. 121104.
547. Xu, L. Effects of oxygenated biofuel additives on soot formation: A comprehensive review of laboratory-scale studies / L. Xu, Y. Wang, D. Liu // *Fuel* – 2021. – P. 122635.
548. Wang, H. A detailed kinetic modeling study of aromatics formation in laminar premixed acetylene and ethylene flames / H. Wang, M. Frenklach // *Combustion and Flame* – 1997. – Vol. 110. – № 1. – P. 173–221.
549. Marinov, N.M. A detailed chemical kinetic model for high temperature ethanol oxidation / N.M. Marinov // *International Journal of Chemical Kinetics* – 1999. – Vol. 31. – № 3. – P. 183–220.
550. Gerasimov, I.E. Structure of atmospheric-pressure fuel-rich premixed ethylene flame with and without ethanol / I.E. Gerasimov, D.A. Knyazkov, S.A. Yakimov, T.A. Bolshova, A.G. Shmakov, O.P. Korobeinichev // *Combustion and Flame* – 2012. – Vol. 159. – № 5. – P. 1840–1850.
551. Konnov, A.A. Implementation of the NCN pathway of prompt-NO formation in the detailed reaction mechanism / A.A. Konnov // *Combustion and Flame* – 2009. – Vol. 156. – № 11. – P. 2093–2105.
552. Dirrenberger, P. Laminar burning velocity of gasolines with addition of ethanol / P. Dirrenberger, P.A. Glaude, R. Bounaceur, H. Le Gall, A.P. da Cruz, A.A. Konnov, F. Battin-Leclerc // *Fuel* – 2014. – Vol. 115. – P. 162–169.

553. Dmitriev, A.M. The effect of methyl pentanoate addition on the structure of premixed fuel-rich n-heptane/toluene flame at atmospheric pressure / A.M. Dmitriev, D.A. Knyazkov, T.A. Bolshova, A.G. Shmakov, O.P. Korobeinichev // *Combustion and Flame* – 2015. – Vol. 162. – № 5. – P. 1964–1975.
554. Golea, D. Reduction of PAH and Soot Precursors in Benzene Flames by Addition of Ethanol / D. Golea, Y. Rezgui, M. Guemini, S. Hamdane // *The Journal of Physical Chemistry A* – 2012. – Vol. 116. – № 14. – P. 3625–3642.
555. Dean, A.M. Detailed kinetic modeling of autocatalysis in methane pyrolysis / A.M. Dean // *The Journal of Physical Chemistry* – 1990. – Vol. 94. – № 4. – P. 1432–1439.
556. Robinson, R.K. On the chemical kinetics of cyclopentadiene oxidation / R.K. Robinson, R.P. Lindstedt // *Combustion and Flame* – 2011. – Vol. 158. – № 4. – P. 666–686.
557. Денисов, Е.Т. Химическая кинетика: учебник для вузов / Е.Т. Денисов, О.М. Саркисов, Г.И. Лихтенштейн. – М.: Химия, 2000. – 566 с. – ISBN 5-7245-1062-6.
558. Reizer, E. Formation and growth mechanisms of polycyclic aromatic hydrocarbons: A mini-review / E. Reizer, B. Viskolcz, B. Fiser // *Chemosphere* – 2022. – Vol. 291. – P. 132793.
559. Georganta, E. Growth of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by methyl radicals: Pyrene formation from phenanthrene / E. Georganta, R.K. Rahman, A. Raj, S. Sinha // *Combustion and Flame* – 2017. – Vol. 185. – P. 129–141.
560. Mehl, M. Kinetic modeling of gasoline surrogate components and mixtures under engine conditions / M. Mehl, W.J. Pitz, C.K. Westbrook, H.J. Curran // *Proceedings of the Combustion Institute* – 2011. – Vol. 33. – № 1. – P. 193–200.
561. Venkatesh, P.K. Parameterization of pressure- and temperature-dependent kinetics in multiple well reactions / P.K. Venkatesh, A.Y. Chang, A.M. Dean, M.H. Cohen, R.W. Carr // *AIChE Journal* – 1997. – Vol. 43. – № 5. – P. 1331–1340.
562. Miller, J.A. The $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_2 (+\text{M}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_3 (+\text{M})$ and $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_2 (+\text{M}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5 (+\text{M})$ reactions: Electronic structure, variational transition-state theory, and solutions to a two-dimensional master equation / J.A. Miller, S.J. Klippenstein // *Physical Chemistry Chemical Physics* – 2004. – Vol. 6. – № 6. – P. 1192–1202.