

УДК 536.46

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПЛАМЕНИ ПРЕДВАРИТЕЛЬНО ПЕРЕМЕШАННОЙ СМЕСИ МЕТИЛДЕКАНОАТ/КИСЛОРОД/АРГОН

И. Е. Герасимов¹, Д. А. Князьков^{1,2}, А. М. Дмитриев^{1,2}, Л. В. Куйбида^{1,2},
А. Г. Шмаков^{1,2}, О. П. Коробейничев¹

¹Институт химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского СО РАН, 630090 Новосибирск
gerasimov@kinetics.nsc.ru

²Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск

Методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии исследована структура пламени предварительно перемешанной смеси метилдеcanoат/кислород/аргон, стабилизированного на плоской горелке при атмосферном давлении. Результаты эксперимента сопоставлены с результатами численного моделирования, полученными с применением двух различных механизмов химических реакций, предложенных в литературе. Методом хромато-масс-спектрометрии идентифицированы основные промежуточные продукты горения метилдеcanoата. Путем анализа первичных стадий разложения метилдеcanoата показано, что определяющую роль в процессе его окисления играют реакции со свободными радикалами, что хорошо согласуется с результатами экспериментов.

Ключевые слова: метилдеcanoат, структура пламени, молекулярно-пучковая масс-спектрометрия.

DOI 10.15372/FGV20150301

ВВЕДЕНИЕ

Неуклонно возрастающее потребление энергии в мире стимулирует поиск новых возобновляемых видов топлива и источников энергии. Вопрос о замещении нефти стоит наиболее остро ввиду ограниченности доступных месторождений. Одним из возможных способов снижения потребления нефти на транспорте и в энергетике стало получение топлива из органического сырья. Чтобы избежать разработки и создания новых видов двигателей, наибольшее внимание уделяется соединениям, близким по своим физическим свойствам к компонентам традиционных топлив, получаемых из нефти. Биодизельное топливо на базе метиловых эфиров, получаемое из растительных масел путем трансэтерификации с метанолом [1], достаточно хорошо соответствует последнему условию, чтобы

рассматривать его как потенциальную замену дизельному топливу, получаемому перегонкой нефти [2]. Биодизель, производимый посредством трансэтерификации, как правило, представляет собой смесь нескольких тяжелых метиловых эфиров, имеющих $15 \div 18$ атомов углерода в алкильной цепи. Состав может варьироваться в зависимости от использованного сырья, но основными его компонентами являются метилстеарат, метилпальмитат, метилолеат, метиллинолеат и метиллиноленат [3]. В определенных условиях применение биодизеля позволяет существенно снизить образование сажи, CO и NO_x в выхлопных газах двигателей [4]. Таким образом, знание детальной кинетики горения метиловых эфиров позволит определить оптимальные составы биодизельного топлива либо его смесей с традиционным дизельным топливом для использования в различных областях, найти наиболее эффективные режимы сжигания, а также потребуются при проектировании новых двигателей и горелок.

Основные трудности при исследовании горения компонентов биодизеля вызывают относительно большая молекулярная масса и слож-

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 11-03-92503) и Американского фонда гражданских исследований и развития (проект № RUC2-7027-NO-11).

© Герасимов И. Е., Князьков Д. А., Дмитриев А. М., Куйбида Л. В., Шмаков А. Г., Коробейничев О. П., 2015.

ная структура молекул, что приводит к большому разнообразию продуктов их окисления и термического разложения, поэтому анализ такой сложной смеси веществ достаточно трудно выполнить с помощью большинства традиционных методов исследования. Кроме того, создаваемые различными исследователями механизмы горения тяжелых эфиров содержат большое количество реакций и соединений, что серьезно затрудняет их детальный анализ и последующее модифицирование. Несмотря на то, что горение и окисление компонентов биодизеля ранее исследовалось как экспериментально [5–9], так и численно [5, 9–12], существует заметный недостаток экспериментальных данных для верификации разрабатываемых моделей горения. В связи с этим многие исследователи изучают механизмы окисления более легких эфиров, чтобы в дальнейшем использовать полученную информацию при составлении механизмов окисления более тяжелых компонентов биодизельного топлива. Наиболее полный обзор работ, в которых изучали различные метиловые эфиры, можно найти в статьях [13, 14].

На данный момент наибольшее количество исследований посвящено кинетике окисления метилдеcanoата. Этот эфир значительно легче основных составляющих реального биодизельного топлива, что существенно облегчает работу с ним, но в то же время он имеет алкильную цепь достаточной длины, чтобы информация о его окислении могла эффективно использоваться для отработки механизмов горения биотоплива. Окисление метилдеcanoата исследовалось экспериментально в реакторах струйного перемешивания [15, 16], в проточном реакторе [17], в ударных трубах [18, 19] и в диффузионных пламенах [20–23]. На основании экспериментальных данных в работе [24] предложен детальный механизм реакций окисления метилдеcanoата, включающий как низкотемпературную, так и высокотемпературную кинетику. Его дальнейший анализ и улучшение проведены в работах [12, 15, 16, 20–23, 25, 26]. Необходимо остановиться на двух очень важных работах из указанных выше — [21, 25]. В них предложены новые варианты механизма горения метилдеcanoата и проведена их проверка на большом количестве экспериментальных данных, в том числе и по диффузионным пламенам. Кроме того, механизм из работы [25] оказался слишком большим (почти 2300 соединений), и авторы предложили так-

же два варианта сокращенного механизма, использование которых заметно снижает время численного расчета.

Поскольку пламена предварительно перемешанной смеси с метилдеcanoатом экспериментально ранее не исследовались, сопоставление результатов численного моделирования с данными по структуре пламен представляет существенный интерес. Целью данной работы является получение новых экспериментальных данных по тепловой и химической структуре такого пламени при атмосферном давлении, а также проверка доступных в литературе детальных механизмов его горения.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Исследовалось пламя предварительно перемешанной стехиометрической смеси (коэффициент избытка горючего $\phi = 1.0$) метилдеcanoат ($C_{11}H_{22}O_2$, MD)/кислород/аргон. Состав исходной горючей смеси (в молярных долях): MD/O₂/Ar = 0.01/0.157/0.833. Пламя стабилизировалось на плоской горелке Бота — Сполдинга при атмосферном давлении. Горелка представляла собой перфорированный латунный диск диаметром 16 мм и толщиной 3 мм (диаметр отверстий 0.5 мм, расстояние между их центрами 0.7 мм), который был закреплен в латунном корпусе, оснащенный теплообменником. Температура поверхности горелки поддерживалась 165 °С путем принудительной циркуляции рабочей жидкости (полиметилсилоксан, ПМС-100) через теплообменник с помощью лабораторного термостата. Горелка была заполнена стальными шариками диаметром 3 мм для обеспечения однородности скорости и температуры потока газовой смеси на выходе из нее. Потоки O₂ и Ar задавали с помощью регуляторов массового расхода газов (MKS System Inc.). Жидкий метилдеcanoат с помощью шприца и шагового двигателя подавался с заданным расходом через стальной капилляр в нагретый до 200 °С испаритель, выполненный из пирекса и заполненный стальными шариками для улучшения равномерности испарения. Пары метилдеcanoата из испарителя вместе с потоком аргона поступали в горелку через прогреваемую линию во избежание конденсации в ней. Хотя температура горелки была несколько ниже температуры испарителя, конденсации паров метилдеcanoата в ней не происходило, так как концентрация

эфира в горючей смеси была значительно ниже концентрации его насыщенных паров при этой температуре. Линейная скорость потока горючей смеси на выходе из горелки составляла $v_0 = 14.9$ см/с при стандартных условиях (1 бар, 25 °С).

Профили молярной концентрации различных соединений в исследуемом пламени получены методом зондовой молекулярно-пучковой масс-спектрометрии. Экспериментальная установка детально описана в [27, 28]. Отбор пробы из пламени проводили при помощи тонкостенного кварцевого зонда конической формы с внутренним углом 40°, диаметром отверстия при вершине 0.08 мм и толщиной стенки вблизи пробоотборного отверстия 0.08 мм. Центральная часть молекулярного пучка вырезалась при помощи скиммера из нержавеющей стали с отверстием диаметром 0.64 мм и поступала в ионный источник масс-спектрометра. Данная установка оборудована квадрупольным масс-спектрометром MS-7302 с мягкой ионизацией электронным ударом (разброс энергии ионизирующих электронов ± 0.25 эВ).

С тем чтобы минимизировать вклады от осколочных ионов различных соединений в сигналы пиков интересующих нас масс, для каждого пика массы выбирали наименьшую возможную энергию ионизирующих электронов, обеспечивающую удовлетворительное соотношение сигнал — шум. Нужно отметить, что для большинства промежуточных продуктов превращения метилдеcanoата в пламени не удалось достоверно измерить профили их молярной концентрации, поскольку эти продукты испытывают очень сильную фрагментацию даже при низких значениях ионизирующих электронов. Все представленные в работе профили концентрации соединений получены из профилей интенсивности пиков соответствующих материнских масс, за исключением метилдеcanoата, который измерялся по пику массы 143.

Коэффициенты чувствительности масс-спектрометра для большинства соединений были определены прямой калибровкой по смесям известного состава, калибровочные смеси подавались к пробоотборнику через нагретую до 400 °С кварцевую трубку. Аналогичным способом было установлено, что при ионизирующих энергиях, использованных в работе, метилдеcanoат дает существенный вклад лишь в пики четырех масс: $m/z = 74, 75, 87, 143$. Молярные доли соединений O_2 , CO и H_2O были рассчита-

Соединения, идентифицированные в стехиометрическом пламени смеси MD/ O_2 /Ar, их потенциалы ионизации (ПИ) и использованная энергия ионизирующих электронов (ЭИЭ)

m/z	Соединение	Формула	ПИ, эВ	ЭИЭ, эВ
15	Метильный радикал	CH_3	9.84	14.35
16	Метан	CH_4	12.61	15.4
18	Вода	H_2O	12.62	14.35
26	Ацетилен	C_2H_2	11.4	12.3
28	Этилен	C_2H_4	10.51	12.3
28	Моноксид углерода	CO	14.01	15.4
32	Кислород	O_2	12.07	13.2
44	Углекислый газ	CO_2	13.78	15.4
186	Метилдеcanoат	$C_{11}H_{22}O_2$	—	20.0

ны из условия материального баланса для элементов С и О в связи с тем, что существует погрешность в определении коэффициентов чувствительности во время прямых калибровок из-за различия температур анализируемой газовой смеси. Кроме того, оценки показали, что погрешность, возникающая при расчете массового баланса в связи с невозможностью учесть все образующиеся продукты, меньше экспериментальной ошибки измерений молярных долей этих соединений. Для CH_3 коэффициент чувствительности рассчитан по методу отношения сечений ионизации, аналогично тому, как описано в работе [29]. В таблице представлены идентифицированные в исследуемом пламени соединения, а также соответствующие им потенциалы ионизации и использованные энергии ионизирующих электронов.

Для проведения независимого анализа состава промежуточных продуктов горения в зоне пламени пробу отбирали с помощью кварцевого пробоотборника, сочлененного со стеклянной колбой. Колбу перед экспериментом откачивали вакуумным насосом до давления ≈ 1 Торр, затем в отсеченную от линии откачки колбу через пробоотборник вводили пробу из пламени до достижения давления в колбе ≈ 400 Торр. В дальнейшем пробу дополнительно разбавляли аргоном и анализировали при помощи хромато-масс-спектрометра (Agilent HP6890/5973N). Соединения идентифицирова-

ли по стандартным базам масс-спектров соединений, измеренных при энергии ионизации 70 эВ. Хотя из-за частичной потери (конденсации) некоторых тяжелых соединений на стенках колбы не удалось получить точной количественной информации о составе первичных продуктов превращения метилдеcanoата в пламени, тем не менее в этих экспериментах качественно было идентифицировано большинство промежуточных продуктов.

Температурный профиль в исследованном пламени измеряли термопарой Pt/Pt + 10 % Rh толщиной 0.02 мм с антикаталитическим покрытием слоем SiO₂ для уменьшения рекомбинации радикалов на поверхности платины. Диаметр термопары вместе с покрытием составлял ≈0.03 мм, длина плеч — ≈3 мм. Радиационные потери тепла термопарой учитывали ранее описанным методом [30]. Для учета тепловых возмущений, вносимых пробоотборником в пламя, температурные профили измеряли в присутствии зонда на определенном расстоянии от его торца вверх по потоку. Ранее было установлено, что оптимальное расстояние зонд — термопара для атмосферных пламен около 0.2 мм [31].

Моделирование структуры пламени проводилось с помощью программы PREMIX из пакета CHEMKIN II. Использовались два варианта механизма горения метилдеcanoата. Первый механизм взят из работы [21] и содержит 649 соединений и 2998 реакций. Второй представляет собой сокращенный механизм превращения метилдеcanoата, предложенный в работе [25]. Он включает в себя 530

соединений и 2396 реакций. Для расчета профилей молярной концентрации веществ использовался температурный профиль, измеренный в пламени с помощью термопары в присутствии пробоотборника (рис. 1). Это позволило при сопоставлении моделирования с экспериментом учесть тепловые возмущения пламени зондом. Для учета аэродинамических возмущений измеренные профили молярной доли соединений дополнительно сдвигались на 0.2 мм по направлению к поверхности горелки, что позволило добиться соответствия по ширине зоны горения в эксперименте и при моделировании, аналогично тому, как это делают другие авторы [32].

РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 2 представлены экспериментальные профили молярной концентрации идентифицированных соединений в пламени, а также результаты расчета по двум детальным механизмам реакций метилдеcanoата. В целом оба механизма очень хорошо описывают экспериментальные результаты как для основных стабильных продуктов (CO, CO₂, H₂O) и реагентов (MD, O₂), так и для нескольких промежуточных соединений.

Из рис. 2 видно, что расчет дает в два раза более высокую максимальную концентрацию CO по сравнению с измеренной величиной. Наиболее существенные расхождения наблюдаются для ацетилена: расчетные значения завышены почти в 4 раза. Молярные доли этилена также завышены в 1.5 и 2 раза в расчетах по различным механизмам по сравнению с измерениями. Все это может быть связано с недостаточно высокой точностью кинетических параметров реакций, заложенных в механизмы.

Проведенный хромато-масс-спектрометрический анализ продуктов горения метилдеcanoата показал, что основными промежуточными продуктами его превращения в пламени являются: бутадиен, изобутен, 1-бутен, изопентен, пентадиен, 1-пентен, 1-гексен, 1-гептен, 1-октен, 1-нонен, метилпропеноат, метилпропаноат, метил-3-бутеноат, метил-4-пентеноат, метил-5-гексеноат, метил-6-гептеноат, метил-7-октеноат и метил-8-ноненоат. Наличие в составе промежуточных продуктов горения метилдеcanoата множества разнообразных олефинов и непредельных эфиров указывает на то, что распад исходного горючего происходит по различным связям внутри молекулы с

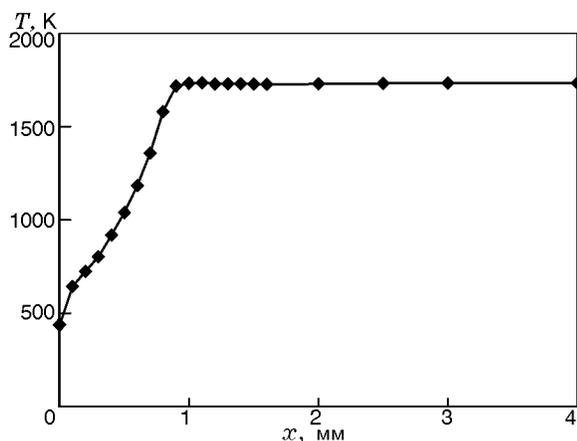


Рис. 1. Профиль температуры в исследуемом пламени метилдеcanoата

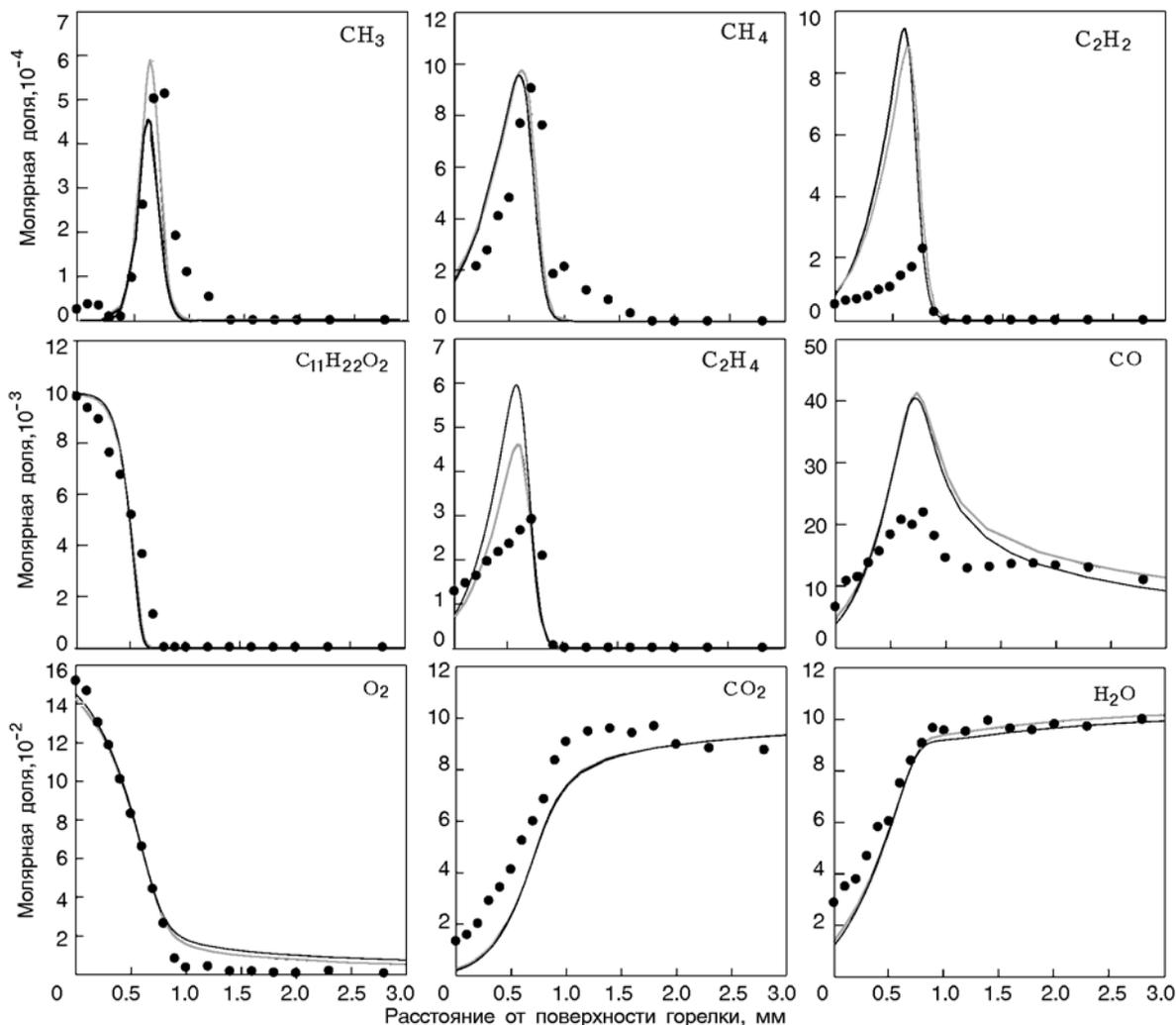


Рис. 2. Профили молярной концентрации соединений в исследуемом пламени метилдеcanoата: точки — эксперимент, черные линии — моделирование по механизму [25], серые линии — моделирование по механизму [21]

незначительным влиянием их энергии на процесс разложения. Такой процесс характерен для реакций с участием свободных радикалов, что позволяет предположить, что при горении метилдеcanoата эти реакции преобладают над реакциями мономолекулярного распада.

Анализ первичных путей превращения метилдеcanoата в пламени, проведенный на основе результатов моделирования и представленный на рис. 3, подтвердил это заключение. На схеме показан вклад отдельных путей реакций в полное расходование метилдеcanoата и его радикалов. Полное расходование соединения i в реакции j рассчитывалось аналогично тому, как это сделано в работе [33]:

$$\omega_{ij} = \int_0^{\infty} \omega'_{ij} dt = \int_0^{\infty} \frac{\omega'_{ij}}{v} dx,$$

где ω'_{ij} — мгновенная скорость химической реакции j , моль/(см³·с), v — локальная скорость газа, см/с, x — расстояние от поверхности горелки, см (интегрирование ведется по всей зоне пламени). Как видно из данной схемы, первичной стадией превращения молекулы метилдеcanoата являются реакции отщепления водорода в одном из 10 различных положений в результате взаимодействия молекулы метилдеcanoата с различными радикалами. С максимальной скоростью такие превращения происходят при взаимодействии с радикалами H и

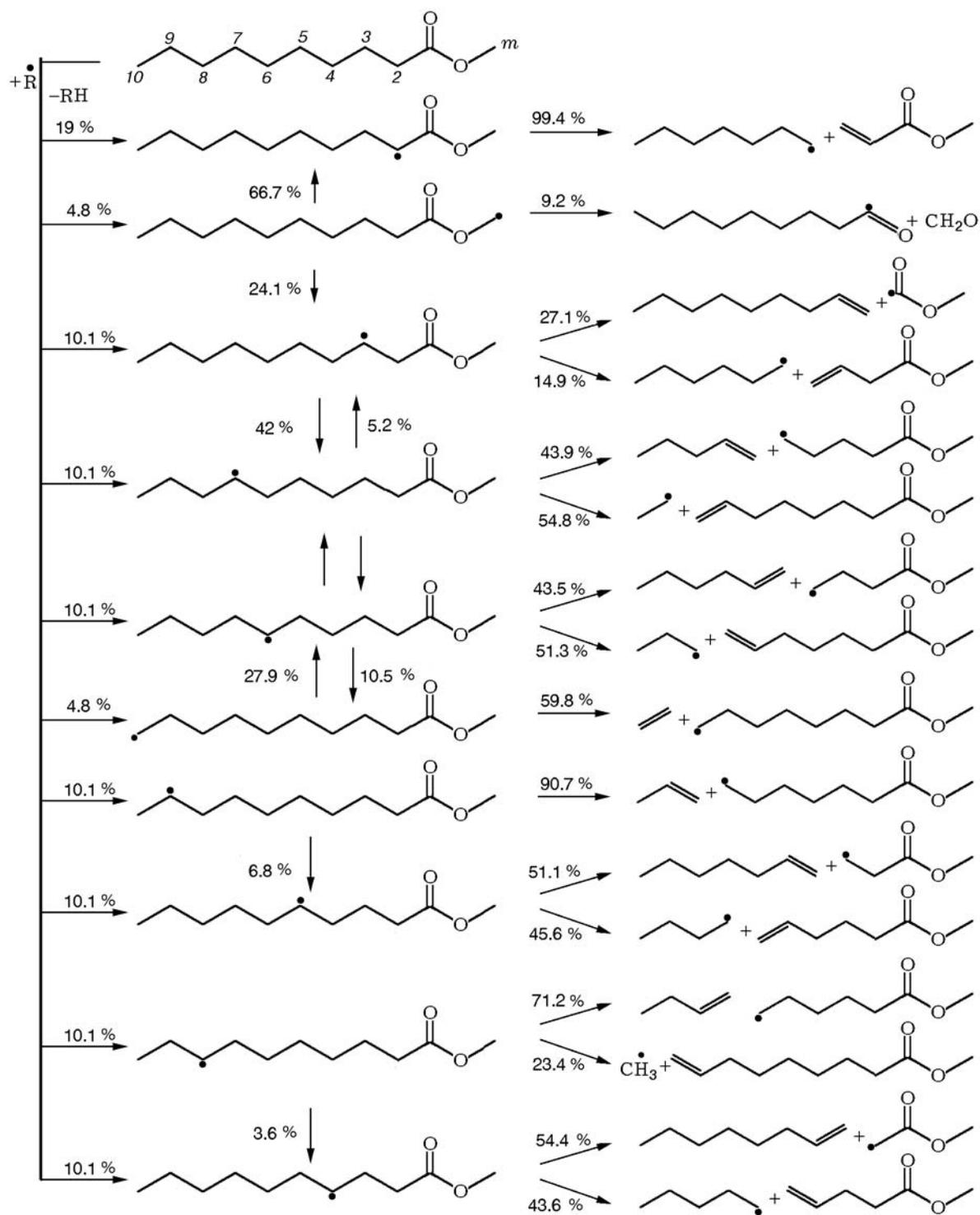


Рис. 3. Схема расхождения метилдеcanoата и первичных продуктов его разложения, рассчитанная путем интегрирования скоростей реакций по всей зоне горения (построена на основе результатов моделирования с использованием механизма [21])

ОН с образованием H_2 и H_2O соответственно. В используемых механизмах эти положения пронумерованы от 2 до 10 по номеру атома углерода в алкильной цепи, отсчет ведется от эфирной группы, как показано на рис. 3 сверху. Положение водорода, соответствующее метильной группе, обозначено *m*. Далее получившийся радикал MD* распадается через разрыв по β -связи с образованием радикала и непредельного эфира либо алкена, как показано на рис. 3. Из результатов анализа путей первичных реакций видно, что наиболее вероятным путем разложения метилдеcanoата является отщепление атома H из положения 2. Энергия связи C—H в этом положении существенно ниже, чем в других, поэтому скорость превращения по реакциям отщепления H из положения 2 примерно в два раза выше, чем из положений 3–9. Наиболее высокая энергия связи у атома H в концевых положениях в молекуле метилдеcanoата — в конце алифатической цепи и в эфирной метильной группе (положения 10 и *m*), в связи с чем скорость реакций отщепления H из этих положений примерно в два раза ниже по сравнению со скоростью из положений 3–9, которые по энергии связи C—H практически идентичны между собой.

Приведенная схема первичных стадий превращения метилдеcanoата находится в согласии с результатами определения состава промежуточных продуктов его горения, проведенного с помощью хромато-масс-спектрометра. Так, согласно схеме, в результате превращения по основному пути образуется метилпропеноат. Это же соединение идентифицировано в продуктах горения и имеет одну из наибольших концентраций среди идентифицированных промежуточных продуктов. Образование других промежуточных продуктов горения MD, наблюдаемых в эксперименте, в частности таких, как 1-бутен, 1-пентен, 1-гексен, 1-гептен, 1-октен, 1-нонен, метил пропеноат, метил пропаноат, метил-3-бутеноат, метил-4-пентеноат, метил-5-гексеноат, метил-6-гептеноат, метил-7-октеноат и метил-8-ноненоат, на качественном уровне также хорошо описывается представленной схемой превращения.

Таким образом, на основании проведенного сопоставления результатов измерения профилей молярной концентрации различных стабильных соединений и промежуточных веществ с результатами численного моделирова-

ния по двум механизмам превращения метилдеcanoата в пламени можно заключить, что использованные механизмы адекватно описывают структуру пламени, а также удовлетворительно предсказывают образование различных промежуточных продуктов превращения метилдеcanoата в зоне пламени.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены новые экспериментальные данные по структуре ламинарного пламени предварительно перемешанной смеси метилдеcanoат/кислород/аргон, полученные при помощи методов молекулярно-пучковой масс-спектрометрии и хромато-масс-спектрометрии. Проведено численное моделирование структуры данного пламени при использовании двух детальных механизмов химических реакций. Проанализированы основные первичные стадии разложения метилдеcanoата. Сопоставление результатов эксперимента и моделирования показало в целом хорошее согласие между ними, а также подтвердило состоятельность схем разложения метилдеcanoата, использованных в обсуждаемых механизмах химических реакций.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Bozbas K.** Biodiesel as an alternative motor fuel: Production and policies in the European Union // Renewable and Sustainable Energy Rev. — 2008. — V. 12, N 2. — P. 542–552.
2. **Agarwal A. K.** Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines // Prog. Energy Combust. Sci. — 2007. — V. 33, N 3. — P. 233–271.
3. **Van Gerpen J., Shanks B., Pruszko R., Clements D., Knothe G.** Biodiesel production technology // National Renewable Energy Laboratory. Subcontractor Rep. NREL/SR-510-36244. — 2004.
4. **Lapuerta M., Armas O., Rodríguez-Fernández J.** Effect of biodiesel fuels on diesel engine emissions // Prog. Energy Combust. Sci. — 2008. — V. 34, N 2. — P. 198–223.
5. **Dagaut P., Gaïl S., Sahasrabudhe M.** Rapeed oil methyl ester oxidation over extended ranges of pressure, temperature, and equivalence ratio: Experimental and modeling kinetic study // Proc. Combust. Inst. — 2007. — V. 31. — P. 2955–2961.
6. **Hakka M. H., Glaude P.-A., Herbinet O., Battin-Leclerc F.** Experimental study of the oxidation of large surrogates for diesel and biodiesel fuels // Combust. Flame. — 2009. — V. 156, N 11. — P. 2129–2144.

7. **Raghavan V., Rajesh S., Parag S., Avinash V.** Investigation of combustion characteristics of biodiesel and its blends // *Combust. Sci. Technol.* — 2009. — V. 181, N 6. — P. 877–891.
8. **Bax S., Hakka M. H., Glaude P.-A., Herbinet O., Battin-Leclerc F.** Experimental study of the oxidation of methyl oleate in a jet-stirred reactor // *Combust. Flame.* — 2010. — V. 157, N 6. — P. 1220–1229.
9. **Marchese A. J., Vaughn T. L., Kroenlein K., Dryer F. L.** Ignition delay of fatty acid methyl ester fuel droplets: Microgravity experiments and detailed numerical modeling // *Proc. Combust. Inst.* — 2011. — V. 33. — P. 2021–2030.
10. **Westbrook C. K., Naik C. V., Herbinet O., Pitz W. J., Mehl M., Sarathy S. M., Curran H. J.** Detailed chemical kinetic reaction mechanisms for soy and rapeseed biodiesel fuels // *Combust. Flame.* — 2011. — V. 158, N 4. — P. 742–755.
11. **Naik C. V., Westbrook C. K., Herbinet O., Pitz W. J., Mehl M.** Detailed chemical kinetic reaction mechanism for biodiesel components methyl stearate and methyl oleate // *Proc. Combust. Inst.* — 2011. — V. 33. — P. 383–389.
12. **Herbinet O., Biet J., Hakka M. H., Warth V., Glaude P.-A., Nicolle A., Battin-Leclerc F.** Modeling study of the low-temperature oxidation of large methyl esters from C₁₁ to C₁₉ // *Proc. Combust. Inst.* — 2011. — V. 33. — P. 391–398.
13. **Lai J. Y. W., Lin K. C., Violi A.** Biodiesel combustion: Advances in chemical kinetic modeling // *Prog. Energy Combust. Sci.* — 2011. — V. 37, N 1. — P. 1–14.
14. **Coniglio L., Bennadji H., Glaude P.-A., Herbinet O., Billaud F.** Combustion chemical kinetics of biodiesel and related compounds (methyl and ethyl esters): Experiments and modeling — advances and future refinements // *Prog. Energy Combust. Sci.* — 2013. — V. 39, N 4. — P. 340–382.
15. **Glaude P.-A., Herbinet O., Bax S., Biet J., Warth V., Battin-Leclerc F.** Modeling of the oxidation of methyl esters — Validation for methyl hexanoate, methyl heptanoate, and methyl decanoate in a jet-stirred reactor // *Combust. Flame.* — 2010. — V. 157, N 11. — P. 2035–2050.
16. **Herbinet O., Glaude P.-A., Warth V., Battin-Leclerc F.** Experimental and modeling study of the thermal decomposition of methyl decanoate // *Combust. Flame.* — 2011. — V. 158, N 7. — P. 1288–1300.
17. **Pyl S. P., Van Geem K. M., Puimège P., Sabbe M. K., Reyniers M.-F., Marin G. B.** A comprehensive study of methyl decanoate pyrolysis // *Energy.* — 2012. — V. 43, N 1. — P. 146–160.
18. **Wang W., Oehlschlaeger M. A.** A shock tube study of methyl decanoate autoignition at elevated pressures // *Combust. Flame.* — 2012. — V. 159, N 2. — P. 476–481.
19. **Haylett D. R., Davidson D. F., Hanson R. K.** Ignition delay times of low-vapor-pressure fuels measured using an aerosol shock tube // *Combust. Flame.* — 2012. — V. 159, N 2. — P. 552–561.
20. **Seshadri K., Lu T., Herbinet O., Humer S., Niemann U., Pitz W. J., Seiser R., Law C. K.** Experimental and kinetic modeling study of extinction and ignition of methyl decanoate in laminar non-premixed flows // *Proc. Combust. Inst.* — 2009. — V. 32. — P. 1067–1074.
21. **Sarathy S. M., Thomson M. J., Pitz W. J., Lu T.** An experimental and kinetic modeling study of methyl decanoate combustion // *Proc. Combust. Inst.* — 2011. — V. 33. — P. 399–405.
22. **Wang Y. L., Feng Q., Egolfopoulos F. N., Tsotsis T. T.** Studies of C₄ and C₁₀ methyl ester flames // *Combust. Flame.* — 2011. — V. 158, N 8. — P. 1507–1519.
23. **Diévar P., Won S. H., Gong J., Dooley S., Ju Y.** A comparative study of the chemical kinetic characteristics of small methyl esters in diffusion flame extinction // *Proc. Combust. Inst.* — 2013. — V. 34. — P. 821–829.
24. **Herbinet O., Pitz W. J., Westbrook C. K.** Detailed chemical kinetic oxidation mechanism for a biodiesel surrogate // *Combust. Flame.* — 2008. — V. 154, N 3. — P. 507–528.
25. **Diévar P., Won S. H., Dooley S., Dryer F. L., Ju Y.** A kinetic model for methyl decanoate combustion // *Combust. Flame.* — 2012. — V. 159, N 5. — P. 1793–1805.
26. **Grana R., Frassoldati A., Saggese C., Faravelli T., Ranzi E.** 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 // *Combust. Flame.* — 2012. — V. 159, N 7. — P. 2280–2294.
27. **Korobeinichev O. P., Ilyin S. B., Mokrushin V. V., Shmakov A. G.** Destruction chemistry of dimethyl methylphosphonate in H₂/O₂/Ar flame studied by molecular beam mass spectrometry // *Combust. Sci. Technol.* — 1996. — V. 116–117, N 1–6. — P. 51–67.
28. **Korobeinichev O. P., Ilyin S. B., Shvartsberg V. M., Chernov A. A.** The destruction chemistry of organophosphorus compounds in flames — I: Quantitative determination of final phosphorus-containing species in hydrogen-oxygen flames // *Combust. Flame.* — 1999. — V. 118, N 4. — P. 718–732.
29. **Gerasimov I. E., Knyazkov D. A., Yakimov S. A., Bolshova T. A., Shmakov A. G., Korobeinichev O. P.** Structure of atmospheric-pressure fuel-rich premixed ethylene flame with and without ethanol // *Combust. Flame.* — 2012. — V. 159, N 5. — P. 1840–1850.

30. **Kaskan W. E.** The dependence of flame temperature on mass burning velocity // Proc. Combust. Inst. — 1957. — V. 6. — P. 134–141.
31. **Shmakov A. G., Korobeinichev O. P., Rybitskaya I. V., Chernov A. A., Knyazkov D. A., Bolshova T. A., Konnov A. A.** Formation and consumption of NO in $H_2 + O_2 + N_2$ flames doped with NO or NH_3 at atmospheric pressure // Combust. Flame. — 2010. — V. 157, N 3. — P. 556–565.
32. **Hansen N., Cool T. A., Westmoreland P. R., Kohse-Höinghaus K.** Recent contributions of flame-sampling molecular-beam mass spectrometry to a fundamental understanding of combustion chemistry // Prog. Energy Combust. Sci. — 2009. — V. 35, N 2. — P. 168–191.
33. **Xu H., Yao C., Xu G., Wang Z., Jin H.** Experimental and modeling studies of the effects of methanol and ethanol addition on the laminar premixed low-pressure *n*-heptane/toluene flames // Combust. Flame. — 2013. — V. 160, N 8. — P. 1333–1344.

Поступила в редакцию 29/1 2014 г.
