

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ БЕНЗОЛА В ОДНОМЕРНЫХ ЛАМИНАРНЫХ ПЛАМЕНАХ ПРЕДВАРИТЕЛЬНО ПЕРЕМЕШАННЫХ СМЕСЕЙ ПРИ НИЗКОМ ДАВЛЕНИИ

В. Детилье, Ж. Вандорен

Лаборатория физики и химии горения, Католический университет г. Лувена, 1348 Лувен-ла-Нев, Бельгия
valery.detilleux@uclouvain.be

Изучены одномерные ламинарные пламена предварительно перемешанных смесей бензол/кислород/аргон с коэффициентами избытка горючего 2, 1 и 0.7, стабилизированные на плоской горелке при низком давлении (45 мбар). Отбор проб из пламен проводился коническим кварцевым пробоотборником на различных расстояниях от горелки. Анализ пробы осуществлялся методом газовой хроматографии. Результаты измерений дополняют имеющиеся в литературе экспериментальные данные по богатым и сажистым пламенам бензола и могут быть использованы для дальнейшего совершенствования механизмов окисления бензола. Сопоставление полученных экспериментальных данных с результатами моделирования по двум недавно разработанным кинетическим схемам показало, что обе модели неудовлетворительно описывают процесс горения стехиометрических и бедных смесей бензола.

Ключевые слова: бензол, ламинарное пламя.

ВВЕДЕНИЕ

В области исследований горения углеводородов большой интерес вызывает изучение процессов образования полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), представляющих серьезную угрозу здоровью населения [1, 2]. Эти тяжелые стабильные соединения, образующиеся в результате неполного окисления углеводородов в автомобильных двигателях и производственных процессах, канцерогенны. Предполагается также, что они являются промежуточными молекулярными соединениями при образовании сажи [3]. Основным прекурсором ПАУ считается простейшее ароматическое соединение — бензол.

Одним из наиболее эффективных методов исследования образования ПАУ является анализ структуры одномерных ламинарных пламен предварительно перемешанных смесей с бензолом при низком давлении, в которых не образуются соединения, содержащие хотя бы одно ароматическое кольцо. Такие пламена бензола ранее экспериментально изучались [4–8], однако в этих работах исследовались только

богатые пламена с коэффициентами избытка горючего 1.8 и 2. Результаты пионерской работы [4] были применены для разработки ряда детальных кинетических механизмов [9–16]. Следует отметить, что механизм [16] был создан на основе не только результатов работы [4], но и данных, полученных при исследовании одномерных ламинарных пламен предварительно перемешанных смесей этилена и ацетилена при низком давлении. Авторы [16] провели квантово-химический анализ в рамках модели Райса — Рамспергера — Касселя и определили зависящие от давления константы скоростей ряда химических реакций. Кинетическая модель [16] стала, в свою очередь, основой для разработки других кинетических механизмов [8, 17, 18].

Ввиду того, что при окислении бензола образуются ПАУ, например, через образование циклопентадиенила [19–21] или по НАСА-механизму [22], особую важность приобретает проверка кинетических моделей в условиях горения стехиометрических и бедных горючих смесей. Авторам настоящей работы не известны экспериментальные исследования одномерных ламинарных пламен предварительно перемешанных смесей с бензолом, проведенные в таких условиях.

V. Detilleux, J. Vandooren.
CSTR — Laboratoire de Physico-Chimie de la Combustion
University catholique de Louvain, 1348 Louvain-la-Neuve,
Belgium.

Процесс окисления бензола изучался не только в пламени, но и в турбулентных реакторах идеального перемешивания и идеального вытеснения [14, 15, 23–25]. В работе [15] была предложена кинетическая модель, описывающая как обширные экспериментальные результаты авторов по окислению бензола в проточном реакторе с перемешиванием, так и данные работы [4], полученные в богатых пламенах бензола. Несмотря на это, авторы [15] считают необходимым дальнейшее совершенствование своей модели, с тем чтобы удовлетворительно описывать концентрации промежуточных соединений, таких как диацетилен, циклопентадиенильный радикал, циклопентадиен и вирилацетилен.

Одной из целей настоящей работы является получение новых экспериментальных данных по окислению бензола в одномерных предварительно перемешанных ламинарных пламенах при низком давлении. Такие исследования являются ключевым элементом в понимании химии образования ПАУ. Другая цель работы — проверка применимости недавно разработанных кинетических схем, предложенных в [15] и [16], для описания полученных экспериментальных данных в широком интервале коэффициентов избытка горючего ($0.7 \div 2$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА

Исследование структуры пламен проводилось методом газовой хроматографии. Экспериментальная установка (рис. 1) включала каме-

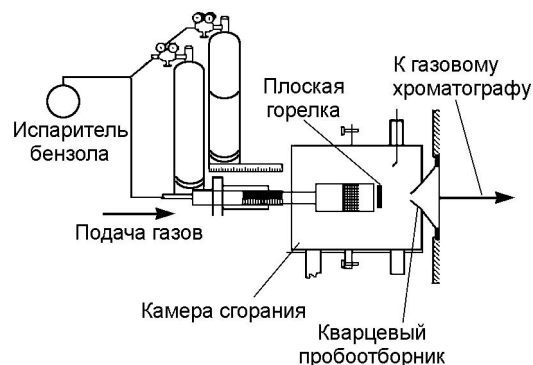


Рис. 1. Экспериментальная установка

ру сгорания, в которой поддерживалось давление 45 мбар, и помещенную внутрь этой камеры перемещаемую горелку диаметром 8 см. Перед горелкой располагался конический кварцевый пробоотборник с углом раствора 45° , высотой 2 см, с отверстием диаметром 0.2 мм. Пробоотборник и перемещаемая горелка позволяли осуществлять отбор проб из пламени на разных расстояниях от поверхности горелки.

В исследуемых пламенах бензола регистрировалось 15 соединений: основные стабильные соединения (O_2 , CO_2 , H_2O , CO , H_2) и 10 углеводородов (от C_1 до C_6). Перед введением в газовый хроматограф (Perkin-Elmer AutoSystem XL) отобранная из пламени проба подвергалась сжатию с целью увеличения концентрации ее компонентов (рис. 2). Хроматографическое разделение выполнялось с применением колонки MOLSIEVE 5A и колонки

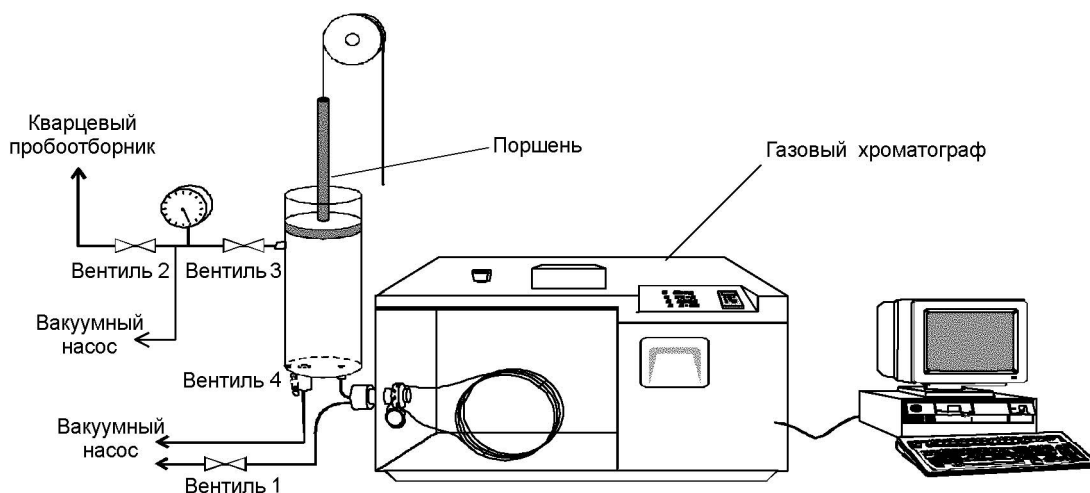


Рис. 2. Экспериментальная установка для сжатия пробы, отобранной из пламени с помощью кварцевого пробоотборника (см. рис. 1)

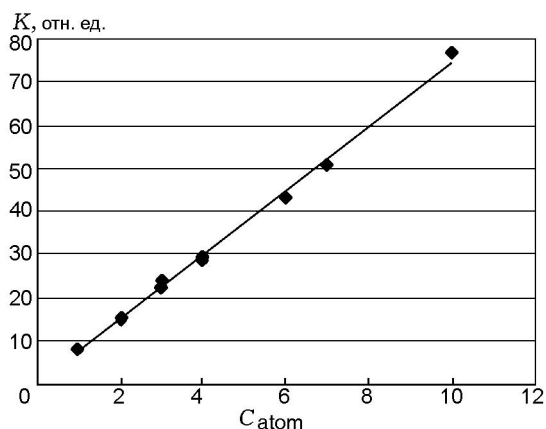


Рис. 3. Зависимость измеренных калибровочных коэффициентов пламеионизационного детектора от количества атомов углерода в регистрируемых соединениях

PORA PLOT Q (обе колонки производства компании «Varian Inc.»). Хроматограф оснащен кондуктометрическим и пламеионизационным детекторами, установленными последовательно. Калибровка детекторов проводилась практически по всем регистрируемым компонентам. Поскольку калибровочный коэффициент (K) пропорционален количеству атомов углерода в молекуле детектируемого соединения (рис. 3), для определения калибровочных коэффициентов нестабильных соединений, таких как C_5H_6 , C_4H_4 и C_4H_2 , была выполнена интерполяция.

Погрешность измерения профилей концентраций веществ главным образом определялась погрешностями калибровки. Ошибка измерения концентраций стабильных веществ, по которым проводилась прямая калибровка, составляла 10 %, нестабильных соединений — 20 %.

Для измерения температуры пламени на различных расстояниях от горелки использовалась Pt-Pt/10 % Rh термопара диаметром 0.1 мм, покрытая тонким слоем керамики

Y_2O_3 — BeO для предотвращения каталитического влияния платины на протекание химических реакций в пламени [26]. Учет потерь теплопары на излучение проводился с применением электрического компенсационного метода.

Наименование составов, коэффициенты избытка горючего ϕ , отношение C/O , массовый расход (G), общий расход (G_t) при $T = 198$ К и $p = 1$ атм, а также скорость потока горючих смесей (v) исследуемых пламен при тех же значениях T и p приведены в таблице.

МОДЕЛИРОВАНИЕ

Результаты измерений, полученные для пламен бензола FB07, FB10, FB20, были сопоставлены с данными моделирования по двум кинетическим механизмам. Один из них предложен в работе [15], другой — в [16]. Ниже эти кинетические модели будем называть соответственно модель 1 и модель 2. Профили концентраций веществ и скоростей реакций в пламенах рассчитывали с помощью программного обеспечения COSILAB [27]. Экспериментальные профили температуры использовались в качестве входных параметров.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментально измеренные профили температуры пламен FB07, FB10 и FB20 представлены на рис. 4. В пламени FB20 максимальная температура 1720 К достигается на расстоянии от поверхности горелки $H = 1.2$ см. В пламенах FB07 и FB10 максимальная температура ниже, чем в пламени FB20, из-за более сильного разбавления горючих смесей аргоном и составляет соответственно 1470 и 1500 К.

Экспериментальные данные и результаты моделирования для пламен FB20, FB10 и FB07 приведены на рис. 5–7.

Как видно на рис. 5, рассчитанные по моделям 1 и 2 профили молярных концентраций

Параметры исследуемых пламен

Пламя	ϕ	C/O	$G, 10^{-3} \text{ г} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	$v, \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$	$G_t, \text{ л/мин}$	Состав (молярные доли)		
						горючее	O_2	Ar
FB20	2.0	0.80	3.102	40.5	5.50	0.12	0.44	0.44
FB10	1.0	0.40	2.984			0.03	0.20	0.77
FB07	0.7	0.28	2.931			0.03	0.29	0.68

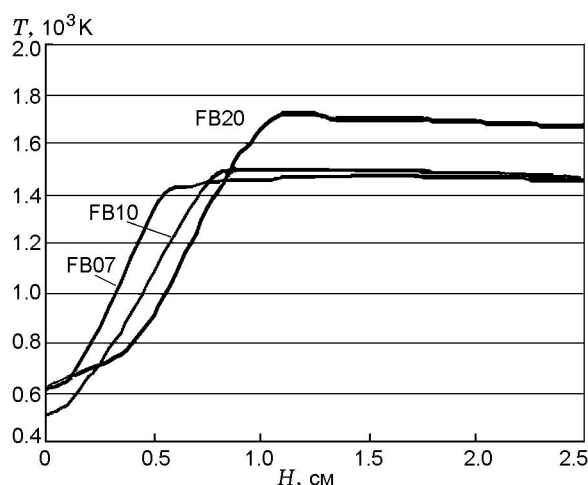
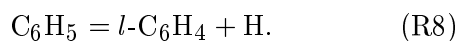
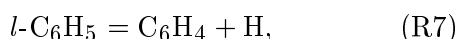
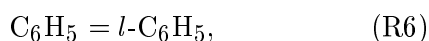
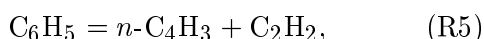
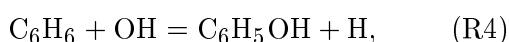
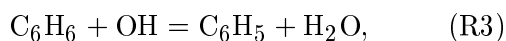
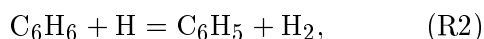
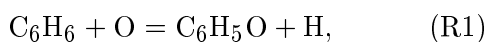


Рис. 4. Экспериментальные профили температуры в богатом (FB20), стехиометрическом (FB10) и бедном (FB07) пламенах бензола

основных соединений пламени FB20 (C_6H_6 , O_2 , H_2O , CO_2 , CO , H_2 и C_2H_2) в целом находятся в согласии с экспериментом, однако относительная важность реакций, ответственных за расходование C_6H_6 , в этих моделях в значительной степени различна. Кроме того, профили концентраций H_2O и C_2H_2 , полученные по одной модели, существенно отличаются от рассчитанных по другой модели. На рис. 8 и 9 приведены основные пути расходования бензола в пламени FB20 по моделям 1 и 2 соответственно (наиболее важные пути превращения показаны толстыми стрелками).

Выпишем реакции:

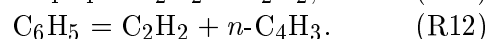
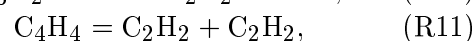
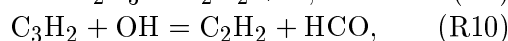
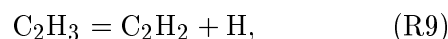


Согласно модели 1 (см. рис. 8) бензол в основном окисляется до фенокисильного радикала (C_6H_5O) по реакции R1. Одновременно с этим за счет отрыва атома H от молекулы бензола идет образование фенильного радикала по

реакциям C_6H_6 с атомом H (реакция R2) и с радикалом OH (реакция R3), а также образование фенола из бензола по реакции R4.

Согласно модели 2 бензол также расходуется по реакции R1, однако основной путь его превращения — реакции R2 и R3, продуктом которых является фенильный радикал. Незначительная часть бензола превращается в фенол по реакции R4 (см. рис. 9). По модели 1 фенильный радикал расходуется главным образом по реакции R5 с образованием $n-C_4H_3$ и C_2H_2 , в незначительных количествах из него образуются радикалы C_3H_3 , бензол и C_6H_5O (см. рис. 8). В модели 2 основная часть C_6H_5 преобразуется в линейную форму ($l-C_6H_5$) по реакции R6. Затем $l-C_6H_5$ по реакции R7 превращается в 3-гексен-1,5-диин ($l-C_6H_4$) (см. рис. 9). Наряду с этим двухстадийным превращением C_6H_5 в модель 2 включена реакция R8, кинетические параметры которой были рассчитаны в работе [28]. Таким образом, наличие в модели 2 реакций R6 и R7 в сочетании с реакцией R8 должно приводить к более интенсивному образованию $l-C_6H_4$ и основных продуктов разложения этого соединения: 1,3,5-гексатриина (C_6H_2), диацетилен (C_4H_2) и этинильного радикала (C_2H) (см. рис. 9).

Рассчитанные по модели 1 концентрации воды в пламени FB20 занижены, а концентрации ацетилена завышены по сравнению с данными экспериментов, тогда как расчет по модели 2 дает несколько завышенную концентрацию воды и более низкую максимальную концентрацию C_2H_2 по сравнению с экспериментально определенными (см. рис. 5). Поскольку ацетилен рассматривается как один из основных компонентов, участвующих в образовании ПАУ по НАСА-механизму, модель необходимо усовершенствовать таким образом, чтобы она правильно предсказывала концентрацию ацетилена в пламени. Пути образования C_2H_2 в моделях существенно различаются. В модели 1 ацетилен образуется в основном из винильного радикала (C_2H_3), пропаргилена в триплетном состоянии (C_3H_2), винилацетилена (C_4H_4) и фенильного радикала (C_6H_5) по следующим реакциям:



В модели 2 образование ацетилена пред-

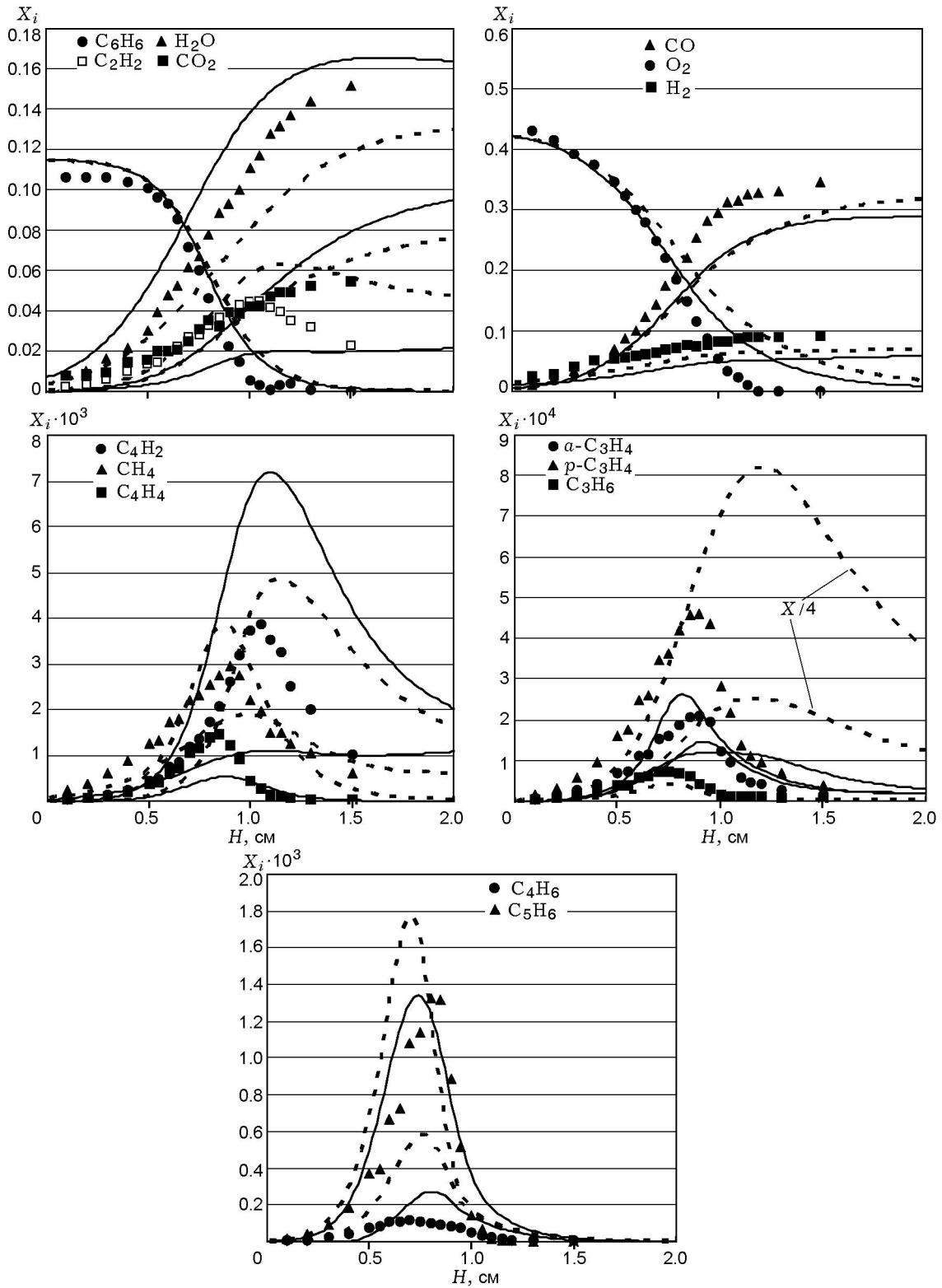


Рис. 5. Экспериментальные (точки) и рассчитанные (линии) профили молярной концентрации компонентов в пламени бензола с коэффициентом избытка горючего $\phi = 2$ (FB20): штриховые линии — расчет по модели 1 [15], сплошные — по модели 2 [16]

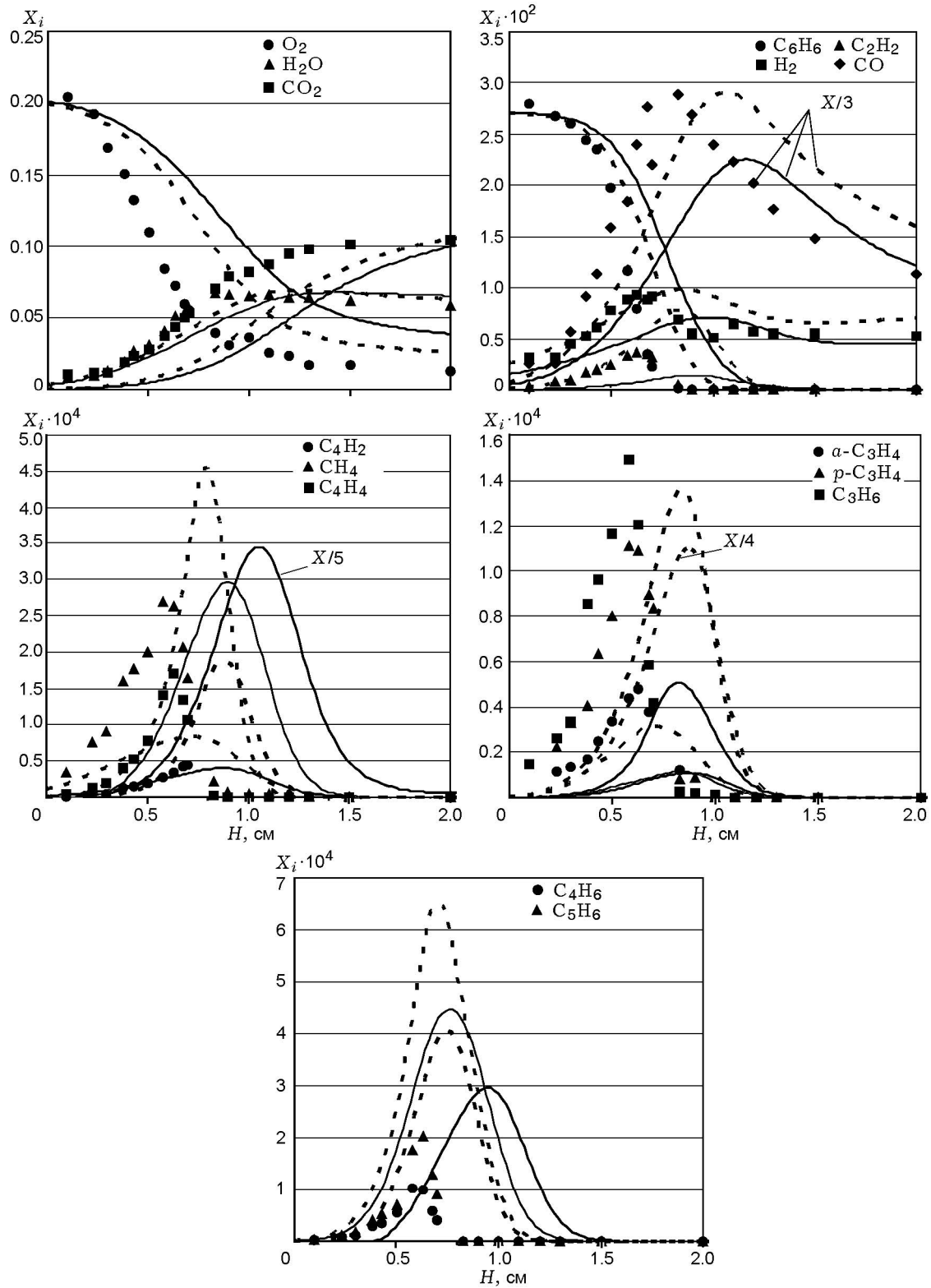


Рис. 6. Экспериментальные (точки) и рассчитанные (линии) профили молярной концентрации компонентов в пламени бензола с коэффициентом избытка горючего $\phi = 1$ (FB10):

штриховые линии — расчет по модели 1 [15], сплошные — по модели 2 [16]

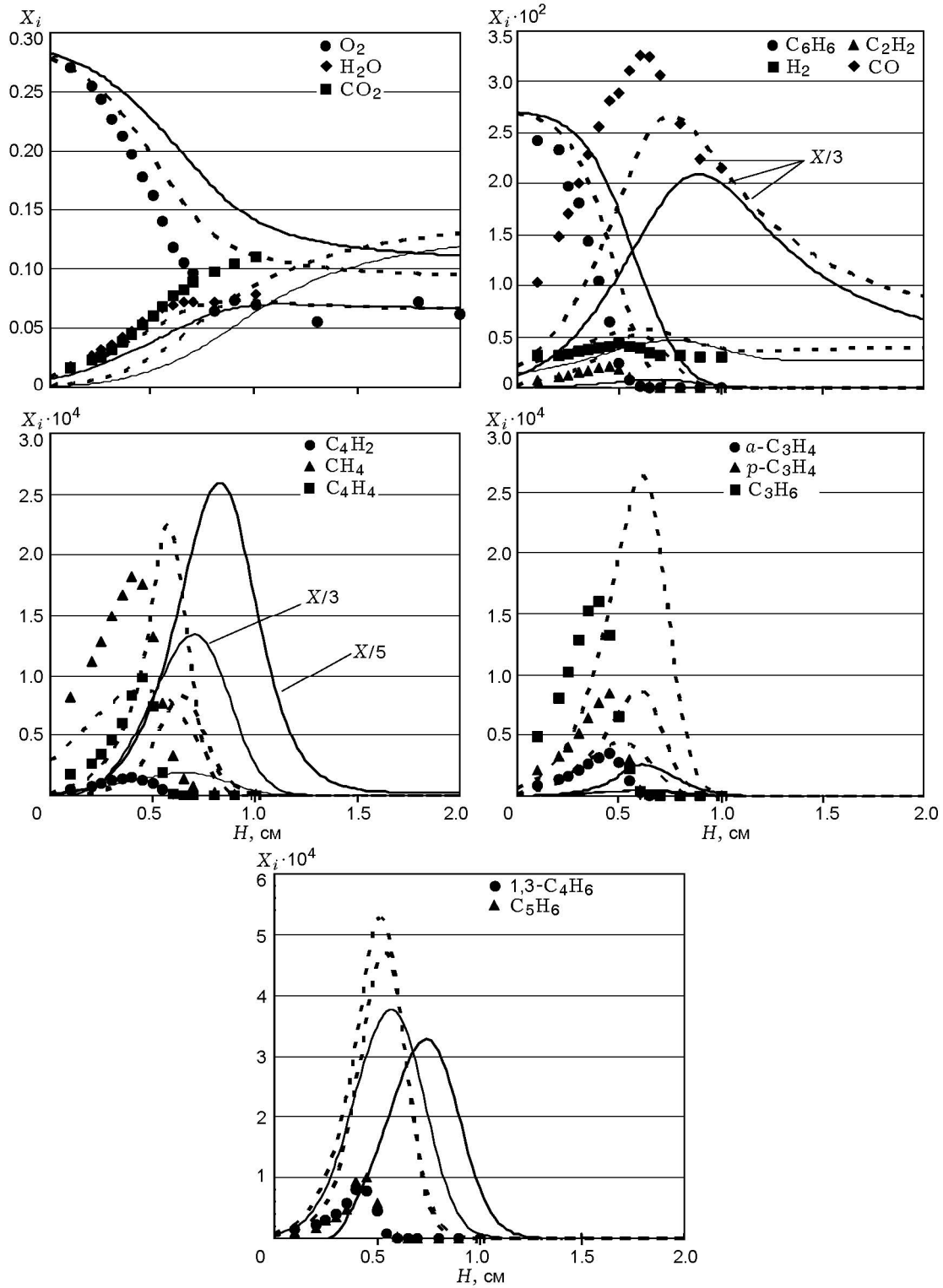


Рис. 7. Экспериментальные (точки) и рассчитанные (линии) профили молярной концентрации компонентов в пламени бензола с коэффициентом избытка горючего $\phi = 0.7$ (FB07): штриховые линии — расчет по модели 1 [15], сплошные — по модели 2 [16]

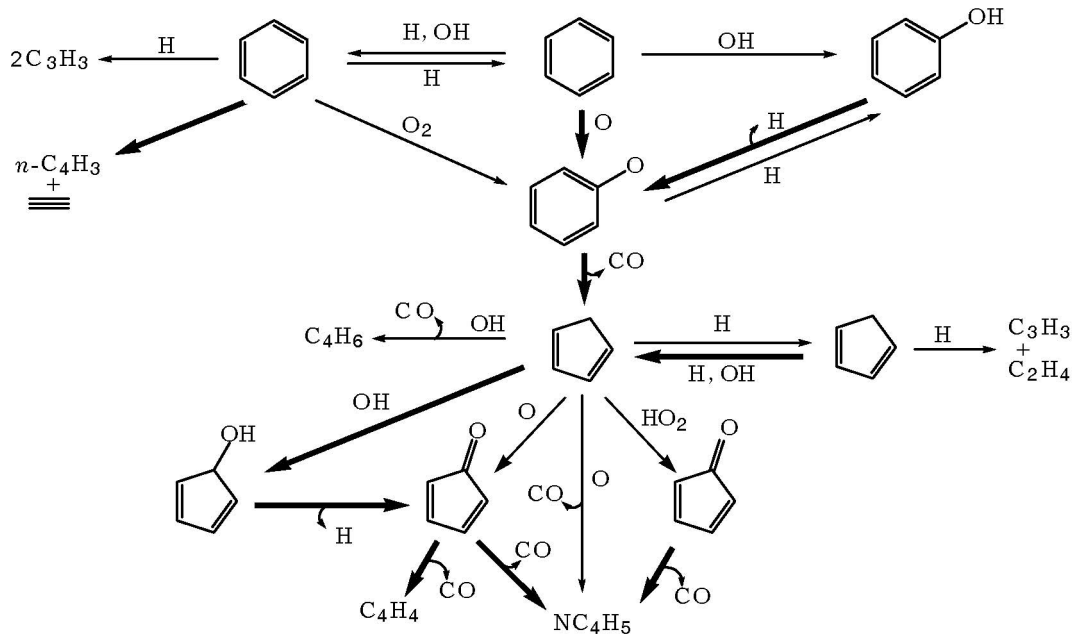


Рис. 8. Основные пути превращения бензола в богатом пламени (FB20) по модели 1 [15]: толстые стрелки — основные пути превращения соединений

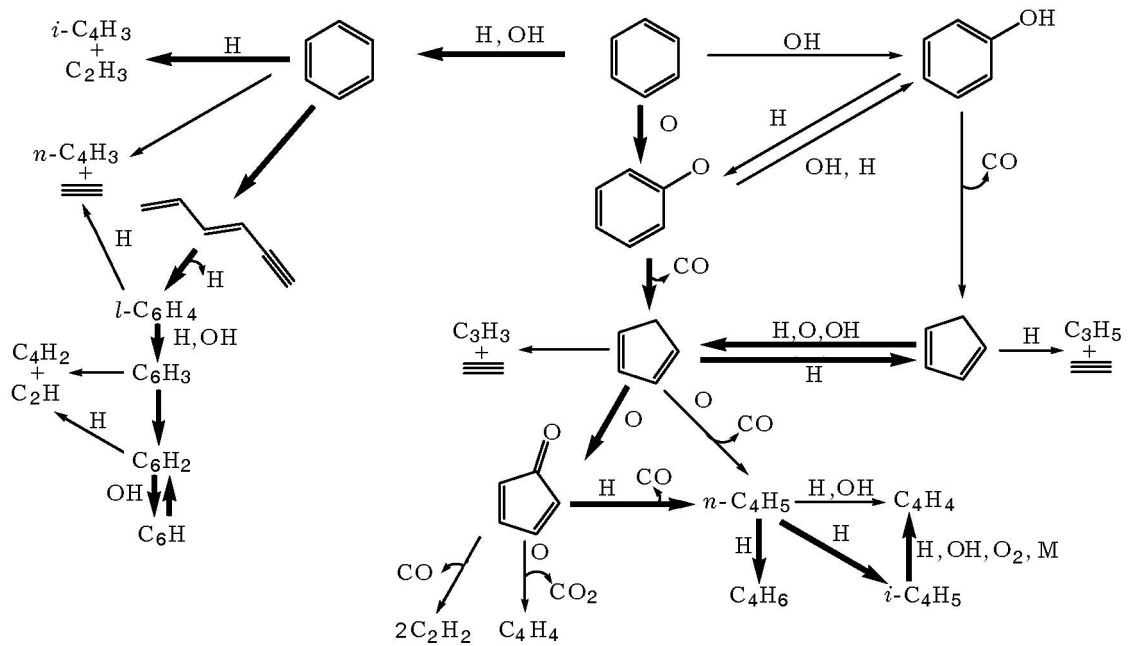
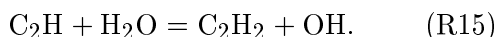
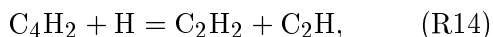
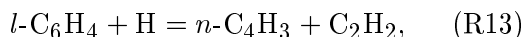


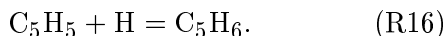
Рис. 9. Основные пути превращения бензола в богатом пламени (FB20) по модели 2 [16]: толстые стрелки — основные пути превращения соединений

полагается главным образом из 3-гексен-1,5-диина ($l\text{-C}_6\text{H}_4$), диацетилен (C_4H_2) и этильного радикала (C_2H) по следующим реакциям:



Важность реакций R13, R14 и R15 в модели 2, в отличие от модели 1, может быть объяснена более высокой скоростью образования C_6H_5 и более интенсивным образованием $l\text{-C}_6\text{H}_4$, C_4H_2 и C_2H .

На рис. 5 приведены экспериментальные и рассчитанные профили концентрации циклопентадиена (C_5H_6) и 1,3-бутадиена ($1,3\text{-C}_4\text{H}_6$) в пламени FB20. Максимальные концентрации циклопентадиена, рассчитанные по обеим моделям, хорошо согласуются с результатами измерений. Образование C_5H_6 в обеих моделях идет за счет рекомбинации циклопентадиенильного радикала (C_5H_5) с атомом H:



Тот факт, что в модели 1 реакция R16 обеспечивает некоторый второстепенный канал для C_5H_5 , а в модели 2 она является одним из основных путей расходования C_5H_5 , может объяснить близкие значения максимальной концентрации C_5H_6 , рассчитанные по обеим моделям, несмотря на то, что в модели 2 скорость окисления бензола занижена, что уже обсуждалось выше (см. рис. 8, 9).

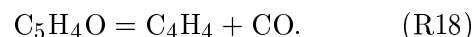
В пламени FB20 расчет концентрации 1,3-бутадиена по модели 1 дает значения в шесть раз выше, а по модели 2 — почти в два раза выше, чем наблюдалось в экспериментах (см. рис. 5). Каналы образования $1,3\text{-C}_4\text{H}_6$ в обеих моделях существенно различаются. Если $1,3\text{-C}_4\text{H}_6$ в модели 1 образуется непосредственно из C_5H_5 (см. рис. 8) по реакции



то в модели 2 он образуется из $n\text{-C}_4\text{H}_5$ (см. рис. 9).

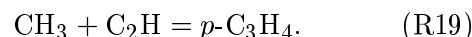
На рис. 5 представлены экспериментальные и рассчитанные профили концентраций вирилацилена (C_4H_4), диацетилен (C_4H_2) и метана (CH_4) в пламени FB20. В целом модель 1 хорошо описывает экспериментальные

профили CH_4 и C_4H_2 , однако дает завышенные концентрации C_4H_4 по сравнению с измеренными. В этой модели C_4H_4 образуется при разложении циклопентадиенона ($\text{C}_5\text{H}_4\text{O}$) (см. рис. 8) по реакции

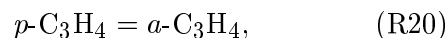


Модель 2 дает заниженные по сравнению с измеренными максимальные концентрации C_4H_4 и CH_4 , но при этом предсказывает почти в два раза более высокую максимальную концентрацию C_4H_2 . Это можно объяснить тем, что в модели предполагается завышенная скорость образования фенильного радикала, что приводит к снижению скорости окисления бензола по пути реакций с образованием C_4H_4 . Избыток C_6H_5 приводит к образованию C_4H_2 в реакциях, идущих с образованием $l\text{-C}_6\text{H}_4$ (см. рис. 9).

На рис. 5 приведены экспериментальные и рассчитанные профили концентраций аллена ($a\text{-C}_3\text{H}_4$), пропина ($p\text{-C}_3\text{H}_4$) и пропилен (C_3H_6) в пламени FB20. Модель 1 дает значительно завышенные максимальные концентрации аллена и пропина в сравнении с экспериментальными. Основным путем образования $p\text{-C}_3\text{H}_4$ в модели 1 обеспечивается рекомбинацией метильного и этильного радикалов по реакции



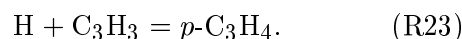
Аллен $a\text{-C}_3\text{H}_4$ образуется главным образом за счет изомеризации $p\text{-C}_3\text{H}_4$ и реакции C_4H_4 с атомом кислорода:



Согласно модели 2 пропин образуется из аллена, тогда как по модели 1, наоборот, из пропина образуется аллен. Образование $a\text{-C}_3\text{H}_4$ происходит за счет распада аллильного радикала (C_3H_5), который, в свою очередь, образуется при распаде C_5H_5 (см. рис. 9). Расходование $a\text{-C}_3\text{H}_4$ происходит в основном с образованием C_3H_3 и циклического C_3H_4 ($c\text{-C}_3\text{H}_4$). Последнее соединение по реакции



превращается в пропин. Другим каналом образования $p\text{-C}_3\text{H}_4$ в модели 2 является реакция пропаргильного радикала с атомом H:



В пламени FB20 модель 2 удовлетворительно описывает максимальную концентрацию аллена, однако значительно занижает максимальную концентрацию пропина (см. рис. 5). Обе модели дают более низкую, чем в экспериментах, максимальную концентрацию C_3H_6 . Согласно модели 1 пропилен образуется при рекомбинации винильного и метильного радикалов, в то время как по модели 2 C_3H_6 (и C_2H) образуется в реакции 1-бутина с радикалом СН.

На рис. 10, 11 показаны основные пути расходования бензола соответственно по моделям 1 и 2 в пламени FB07. Экспериментальные и рассчитанные профили молярных концентраций соединений в пламенах FB10 и FB07 представлены соответственно на рис. 6 и 7. Пламена FB10 и FB07 имеют более высокую степень разбавления инертном, чем пламя FB20, поэтому в них выше максимальные концентрации промежуточных соединений. В отличие от пламени FB20 кислород в пламенах FB10 и FB07 расходуется не полностью, в частности, на расстоянии 2 см от поверхности горелки в пламени FB10 молярная доля O_2 составляет $1.3 \cdot 10^{-2}$, а в пламени FB07 — $6.2 \cdot 10^{-2}$.

Из рис. 6 и 7 видно, что обе модели не описывают корректно измеренные профили концентраций реагентов. Рассчитанные профили концентраций основных компонентов и промежуточных веществ сдвинуты относительно соответствующих экспериментальных профилей в сторону продуктов сгорания.

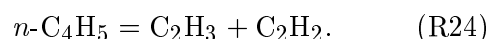
Согласно модели 1 в пламенах FB10 и FB07, так же как и в FB20, расходование бензола идет в основном по реакции R1 с образованием C_6H_5O . Расходование бензола в реакциях R2 и R3, в которых происходит отрыв атома Н от молекулы бензола (рис. 10), сопровождается образованием фенильного радикала. Более высокая концентрация радикалов ОН в пламенах FB10 и FB07 по сравнению с пламенем FB20 способствует отрыву атома Н от молекулы бензола за счет реакции с гидроксидом.

В модели 2 одним из основных каналов расходования C_6H_6 является путь, в результате которого образуется феноксильный радикал, однако в пламени FB10, как и в FB20, имеется также канал, по которому бензол превращается в фенильный радикал. В случае пламени FB07 путь расходования бензола с образованием феноксильного радикала более важен, чем путь с образованием фенильного радикала. В

пламени FB20 реакции R2 и R3 примерно одинаково важны, а в пламенах FB10 и FB07 реакция R2, в результате которой атом Н отрывается от молекулы бензола, играет малозначительную роль (рис. 11).

Согласно модели 1 в пламенах FB10 и FB07 расходование фенильного радикала приводит главным образом к образованию C_6H_6 за счет рекомбинации с атомом Н, тогда как в пламени FB20 из фенильного радикала образуются $n-C_4H_3$ и C_2H_2 (см. рис. 10), а также в незначительных количествах радикалы C_3H_3 и C_6H_5O . По модели 2 в пламенах FB07 (см. рис. 11) и FB10 путь превращения фенильного радикала в $i-C_4H_3 + C_2H_3$ приблизительно так же важен, как и путь его изомеризации в линейную форму $l-C_6H_5$.

Аналогично, как и в пламени FB20, в пламенах FB10 и FB07 модель 1 дает завышенное значение максимальной концентрации C_2H_2 по сравнению с экспериментом, а модель 2 — заниженное. Согласно модели 2 в стехиометрическом и бедном пламенах бензола ацетилен образуется по тем же каналам, что и в пламени FB20, а по модели 1 в пламенах FB10 и FB07 ацетилен образуется в основном за счет распада C_2H_3 по реакции R9 и распада $n-C_4H_5$ по следующей реакции:

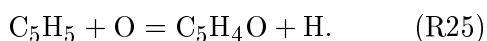


Рассчитанные значения максимальной концентрации циклопентадиена с использованием обеих моделей в пламенах FB10 и FB07 (см. рис. 6, 7) завышены по сравнению с измеренной величиной. В модели 1 путь, в котором рекомбинация C_5H_5 и Н приводит к образованию C_5H_6 , является второстепенным каналом расходования C_5H_5 для пламени FB20, однако он становится основным для пламен FB10 и FB07 (см. рис. 10).

Рассчитанные значения максимальной концентрации 1,3- C_4H_6 с использованием моделей 1 и 2 в пламенах FB10 и FB07 (см. рис. 6, 7) завышены по сравнению с измеренной величиной. В этих пламенах пути образования 1,3- C_4H_6 аналогичны тем, что имеют место в пламени FB20.

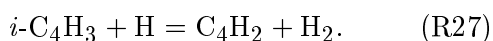
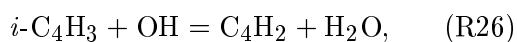
Модели 1 и 2 дают завышенные значения максимальной концентрации винилацетилена (C_4H_4) в пламенах FB10 и FB07 (см. рис. 6, 7). В этих пламенах, как и в FB20, образование C_4H_4 в модели 1 идет по реакции R18 в стехиометрическом и бедном пламенах (см. рис. 10).

По модели 2 в пламенах FB10 и FB07 винилацетилен образуется из циклопентадиенона через форму $n\text{-C}_4\text{H}_5$ (см. рис. 11). В пламени FB20 циклопентадиенон образуется по реакции



Этот канал так же важен, как и образование C_5H_6 по реакции R16 (см. рис. 9). Однако для пламени FB07 реакция R25 является основной в расходовании циклопентадиенила, что объясняет интенсивное образование C_4H_4 , наблюдаемое при использовании модели 2 (см. рис. 6).

В пламенах FB10 и FB07 основные пути образования C_4H_2 по модели 1 аналогичны тем, что имеют место в модели 2:



Но несмотря на это, модели 1, 2 предсказывают существенно различающиеся максимальные концентрации C_4H_2 : в пламени FB10 результаты расчетов превышают экспериментальное значение соответственно в 4 и 35 раз (см. рис. 6), а в пламени FB07 — соответственно в 4 и 63 раза (см. рис. 7). Такое сильное различие можно объяснить тем, что в модели 2 заложена намного более высокая скорость образования фенильного радикала, чем в модели 1, что приводит к более высокой скорости образования $i\text{-C}_4\text{H}_3$ по модели 2 в пламенах FB10 и FB07 (см. рис. 11).

В пламенах FB10 и FB07 (см. рис. 6, 7), как и в пламени FB20, расчет по модели 1 дает более высокие максимальные концентрации изомеров $p\text{-C}_3\text{H}_4$ и $a\text{-C}_3\text{H}_4$ (пропина и аллена) по сравнению с измеренными, а расчет по модели 2 правильно предсказывает максимальную концентрацию аллена, но занижает максимальную концентрацию пропина. По модели 1 в пламенах FB07 и FB10 образование $p\text{-C}_3\text{H}_4$, так же как и в пламени FB20, идет главным образом по реакции R19, а образование $a\text{-C}_3\text{H}_4$ — в основном по реакции R21. По модели 2 $a\text{-C}_3\text{H}_4$ образуется в пламенах FB07 и FB10 из аллильного радикала (C_3H_5), т. е. так же, как и в пламени FB20, но в отличие от FB20 в этих пламенах из аллена не образуется $s\text{-C}_3\text{H}_4$. Основным путем расходования $a\text{-C}_3\text{H}_4$ является образование пропаргила $p\text{-C}_3\text{H}_4$ за счет отрыва атома H

в реакции рекомбинации радикалов C_3H_3 с атомами H. Обе модели дают более низкие значения максимальной концентрации C_3H_6 в пламенах FB10 и FB07 (см. рис. 6, 7) по сравнению с измеренной величиной, при этом основные пути образования C_3H_6 аналогичны тем, что имеют место в пламени FB20.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены новые экспериментальные данные по окислению бензола в одномерных ламинарных пламенах предварительно перемешанных смесей при низком давлении. Методами зондового пробоотбора и газохроматографического анализа пробы измерены профили концентраций 15 веществ, включая реагенты, продукты и основные промежуточные соединения, образующиеся при горении бензола, в богатом ($\phi = 2$), стехиометрическом и бедном ($\phi = 0.7$) пламенах бензола.

Полученные экспериментальные данные по структуре пламен были сопоставлены с результатами расчета с использованием кинетических моделей [15] и [16]. Оба кинетических механизма в целом хорошо описывают экспериментальные результаты для богатого пламени бензола, однако не воспроизводят данные, полученные для стехиометрического и бедного пламен. Наиболее сильное расхождение между результатами моделирования и данными эксперимента наблюдалось для профилей концентраций реагентов в стехиометрическом и бедном пламенах: расчеты показали значительно более широкую зону расходования реагентов, чем наблюдалось в экспериментах.

Используемые кинетические механизмы существенно отличаются друг от друга, главным образом тем, что в них заложены различные скорости образования фенильного радикала и различающиеся пути его превращения в линейную форму C_6H_5 . В механизме [16] предполагается высокая скорость образования линейной формы C_6H_5 . В результате эта модель дает завышенную по сравнению с измеренной концентрацию диацетилена.

Представленные экспериментальные данные могут быть использованы для дальнейшего совершенствования кинетических моделей окисления бензола в пламенах. Поскольку такие основные компоненты, участвующие в образовании ПАУ, как циклопентадиенильные радикалы и ацетилен, образуются при окислении бензола, совершенствование кинетических

моделей следует начать с модификации их таким образом, чтобы получать по ним корректные описания концентраций этих соединений.

В. Детилье выражает благодарность Фонду подготовки научных исследований в промышленности и сельском хозяйстве (FRIA, Fonds pour la formation à la Recherche dans l'Industrie et dans l'Agriculture) за финансовую поддержку.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dockery D. W., Pope C. A., Xu X., Spengler J. D., Ware J. H., Fay M. E., Ferris B. G., Speizer F. E. An association between air pollution and mortality in six U.S. cities // *New Engl. J. Med.* — 1993. — V. 329. — P. 1753–1759.
2. Siegmann K., Siegmann H. C. Current problems in condensed matter. — New York: Plenum Press, 1998. — P. 143–160.
3. McEnally C. S., Pfefferle L. D., Atakan B., Kohse-Höinghaus K. Studies of aromatic hydrocarbon formation mechanisms in flames: Progress towards closing the fuel gap // *Prog. Energy Combust. Sci.* — 2006. — V. 32. — P. 247–294.
4. Bittner J. D., Howard J. B. Composition profiles and reaction mechanisms in a near sooting premixed benzene/oxygen/argon flame // *Proc. Combust. Inst.* — 1981. — V. 18. — P. 1105–1116.
5. Bittner J. D. A molecular beam mass spectrometry study of fuel-rich and sooting benzene-oxygen flames: PhD Thesis / Dept of Chemical Engineering, Massachusetts Institute of Technology.
6. Defoeux F., Dias V., Renard C., Van Tiggelen P. J., Vandooren J. Experimental investigation of the structure of a sooting premixed benzene/oxygen/argon flame burning at low pressure // *Proc. Combust. Inst.* — 2005. — V. 30. — P. 1407–1415.
7. Yang B., Li Y., Wei L., Huang C., Wang J., Tian Z., Yang R., Sheng L., Zhang Y., Qi F. An experimental study of the premixed benzene/oxygen/argon flame with tunable synchrotron photoionization // *Combust. Flame.* — 2007. — V. 31. — P. 555–563.
8. Detilleux V., Vandooren J. Molecular beam mass spectrometry analysis of PAH production pathways in $C_6H_6/O_2/Ar$ and $C_6H_6/C_2H_2/O_2/Ar$ flames // *Combust. Sci. Technol.* — 2008. — V. 180. — P. 1347–1369.
9. Bittker D. A. Detailed mechanism of oxidation of benzene // *Combust. Sci. Technol.* — 1991. — V. 79. — P. 49–72.
10. Emdee J. L., Brezinsky K., Glassman I. A kinetic model for the oxidation of toluene near 1200 K // *J. Phys. Chem.* — 1992. — V. 96. — P. 2151–2161.
11. Lindstedt R. P., Skevis G. Detailed kinetic modeling of premixed benzene flames // *Combust. Flame.* — 1994. — V. 99. — P. 551–561.
12. Zhang H.-Y., McKinnon J. T. Elementary reaction modeling of high-temperature benzene combustion // *Combust. Sci. Technol.* — 1995. — V. 107. — P. 261–300.
13. Tan Y., Frank P. A detailed comprehensive kinetic model for benzene oxidation using recent kinetic results // *Proc. Combust. Inst.* — 1996. — V. 26. — P. 677–684.
14. Alzueta M. U., Glarborg P., Dam-Johansen K. Experimental and kinetic study of the oxidation of benzene // *Intern. J. Chem. Kinet.* — 2000. — V. 32. — P. 498–522.
15. Ristori A., Dagaut P., El Bakali A., Pengloan G., Cathonnet M. Benzene oxidation: Experimental results in a JDR and comprehensive kinetic modeling in JSR, shock-tube and flame // *Combust. Sci. Technol.* — 2001. — V. 167. — P. 223–256.
16. Richter H., Howard J. B. Formation and consumption of single-ring aromatic hydrocarbons and their precursors in premixed acetylene, ethylene and benzene flames // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2002. — V. 4. — P. 2038–2055.
17. Kuniishi N., Komori S., Fukutani S. Numerical analysis of the effect of acetylene and benzene addition to low-pressure benzene-rich flat flames on polycyclic aromatic hydrocarbons formation // *Combust. Flame.* — 2006. — V. 147. — P. 1–10.
18. Agafonov G. L., Naydenova I., Vlasov P. A., Warnatz J. Detailed kinetic modeling of soot formation in shock tube pyrolysis and oxidation of toluene and *n*-heptane // *Proc. Combust. Inst.* — 2007. — V. 31. — P. 575–583.
19. Marinov N. M., Pitz W. J., Westbrook C. K., Castaldi M. J., Senkan S. M. Modeling of aromatic and polycyclic aromatic hydrocarbon formation in premixed methane and ethane flames // *Combust. Sci. Technol.* — 1996. — V. 116. — P. 211–287.
20. Castaldi M. J., Marinov N. M., Melius C. F., Senkan S. M., Pitz W. J., Westbrook C. K. Experimental and modeling investigation of aromatic and polycyclic aromatic hydrocarbon formation in a premixed ethylene flame // *Proc. Combust. Inst.* — 1996. — V. 26. — P. 693–702.
21. Melius C. F., Colvin M. E., Marinov N. M., Pitz W. J., Senkan S. M. Reaction mechanisms in aromatic hydrocarbon formation involving cyclopentadienyl moiety // *Proc. Combust. Inst.* — 1996. — V. 26. — P. 685–692.
22. Frenklach M. Reaction mechanism of soot formation in flames // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2002. — V. 4. — P. 2028–2037.
23. Venkat C., Brezinsky K., Glassman I. High temperature oxidation of aromatic hydrocarbons // *Proc. Combust. Inst.* — 1982. — V. 19. — P. 143–152.

24. **Bermudez G., Pfefferle L. D.** Laser ionisation time-of-flight mass spectrometry combined with residual gas analysis for the investigation of moderate temperature benzene oxidation // *Combust. Flame.* — 1995. — V. 100. — P. 41–51.
25. **Chai Y., Pfefferle L. D.** An experimental study of benzene oxidation at fuel-lean and stoichiometric equivalence ratio conditions // *Fuel.* — 1998. — V. 77. — P. 313–320.
26. **Kent J. H.** A noncatalytic coating for platinum-rhodium thermocouples // *Combust. Flame.* — 1970. — V. 14. — P. 279–281.
27. **COSILABR®**, The Combustion Simulation Laboratory Version 2.0.8. 2007. Rotexo GmbH & Co. KG. Haan (Germany). — www.SoftPredict.com.
28. **Madden L. K., Moskaleva L. V., Kristyan S., Lin M. C.** Ab initio MO study of the unimolecular decomposition of the phenyl radical // *J. Phys. Chem. A.* — 1997. — V. 101. — P. 6790–6797.

*Поступила в редакцию 25/X 2008 г.,
в окончательном варианте — 11/I 2009 г.*
