

УДК 544.452

# СОКРАЩЕННЫЙ ХИМИКО-КИНЕТИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПЛАМЕНАХ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

Т. А. Большова<sup>1</sup>, А. А. Чернов<sup>1,2</sup>, А. Г. Шмаков<sup>1</sup><sup>1</sup>Институт химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского СО РАН, 630090 Новосибирск  
bolshova@kinetics.nsc.ru<sup>2</sup>Сибирский государственный университет геосистем и технологий, 630108 Новосибирск

Метилметакрилат (ММА) является основным продуктом пиролиза широко распространенного полимера полиметилметакрилата, поэтому для CFD-моделирования распространения пожара по данному полимеру представляет интерес компактный механизм окисления ММА. На основе детального химико-кинетического механизма реакций окисления ММА в пламенах разработан сокращенный механизм горения этого вещества, состоящий из 263 элементарных реакций для 66 компонентов. При его разработке использован программный комплекс Chemical Workbench. Проверка разработанного механизма выполнена путем сопоставления результатов расчета с полученными экспериментальными данными по скорости пламени предварительно перемешанных смесей ММА с воздухом в диапазоне коэффициента избытка горючего  $0.9 < \phi < 1.3$  и с данными по структуре пламени смеси ММА/O<sub>2</sub>/Ar ( $\phi = 1$ ), стабилизированного на плоской горелке при давлении 1 атм, взятыми из литературы. Предложенная сокращенная кинетическая модель ММА с удовлетворительной точностью описывает экспериментальные данные, а результаты моделирования по полному и сокращенному механизмам окисления ММА хорошо согласуются между собой как по концентрациям основных компонентов пламени, так и по концентрациям большинства промежуточных продуктов горения, включая водород, метан, этилен, ацетилен, пропан, ацетальдегид, метилакрилат и др.

Ключевые слова: сокращенный химико-кинетический механизм реакций, метилметакрилат, скорость пламени.

DOI 10.15372/FGV20210204

## ВВЕДЕНИЕ

Синтетические полимерные материалы находят всё большее применение в промышленности, строительстве, транспорте и в быту. В частности, полиметилметакрилат (ПММА) широко используется в архитектуре (перегородки, купола, остекление проемов), осветительной технике, наружной рекламе, торговом оборудовании (подставки, витрины), транспортных средствах (остекление самолетов, катеров, обтекатели), благодаря своей прозрачности, устойчивости к действию влаги и микроорганизмов, электроизоляционным свойствам. Кроме того, в последнее время ПММА также рассматривается в качестве топлива для твердотопливных прямоточных двигателей беспилотных летательных аппаратов [1]. Горение ПММА активно изучается уже многие годы [2–5]. Последние данные по кинетике

термического разложения ПММА при различных начальных температурах и темпах нагрева можно найти, например, в работе [2]. При температурах выше 200 °С ПММА деполимеризуется с образованием мономера — метилметакрилата (ММА, C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>), доля которого в продуктах пиролиза составляет около 95 % [3, 4], т. е. ММА является основным горючим веществом в газовой фазе при горении ПММА. Поэтому исследование детального механизма реакций при горении ММА имеет большое значение для понимания механизма распространения пламени по поверхности ПММА. С другой стороны, ММА — это сложный органический эфир, который является наиболее простым и удобным для использования в качестве модельного компонента биодизельного топлива, молекула которого содержит как двойную связь, так и разветвление углеводородной цепи. Непосредственно изучению механизма горения ММА посвящено мало работ, однако в последнее вре-

мя эти исследования ведутся более активно [6–9]. Структура пламен предварительно перемешанных смесей MMA/O<sub>2</sub>/Ar, стабилизированных на горелке при низком давлении, была изучена в работах [6–8]. Методом фотоионизационной масс-спектрометрии в [6] идентифицированы и измерены концентрации 42 веществ, включая промежуточные компоненты, образующиеся в пламени. Анализ полученных результатов показал, что при горении MMA образуются как продукты пиролиза MMA в кислороде (такие, как CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>C, C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O, C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O), так и продукты цепных реакций интермедиатов и свободных радикалов. В работе [7] установлено, что структура пламени смеси богатого состава MMA/O<sub>2</sub>/Ar (коэффициент избытка горючего  $\phi = 1.6$ ) сильно отличается от структуры пламени бедной смеси [6]. В то же время ряд зарегистрированных в богатом пламени интермедиатов совпадает с компонентами пламен других кислородсодержащих топлив. Однако, как указывают авторы, токсичных продуктов при горении MMA образуется меньше.

В работе [8] разработан детальный кинетический механизм окисления MMA на основе экспериментальных результатов по структуре его пламени. Предложенная авторами модель включает в себя несколько подмеханизмов горения. В качестве подмеханизма окисления малых углеводородов (C<sub>1</sub> ÷ C<sub>4</sub>) и водорода были взяты последние кинетические данные, опубликованные в [10]. В работе [8] также предложены и включены в модель новые реакционные пути превращения для MMA. Помимо этого, в модель были включены подмеханизмы окисления более мелких алкиловых эфиров, взятые из предыдущих работ авторов [11–13]. Разработанная кинетическая модель хорошо описывает структуру пламени MMA/O<sub>2</sub>/Ar при низком давлении.

В работе [9] на основе кинетической модели [8] разработан механизм горения MMA при атмосферном давлении, включающий в себя 1084 реакции и 88 компонентов пламени. В отличие от исходной модели, этот механизм хорошо описывает экспериментальные данные по структуре стехиометрического пламени MMA/O<sub>2</sub>/Ar и скорости распространения пламен смесей MMA/воздух, полученные авторами при атмосферном давлении. В [9] усовершенствован подмеханизм, описывающий горение легких углеводородов, так как исходная кинетическая модель [8] неудовлетворительно

описывала экспериментальные данные по ламинарной скорости горения метана и пропилена при атмосферном давлении. Этот недостаток удалось устранить путем включения блока реакций, описывающих окисление легких углеводородов, который был предложен в работе [14].

В настоящее время основная проблема моделирования методами вычислительной гидродинамики (CFD) процессов распространения пламени по полимерам связана с наличием оптимизированного химико-кинетического механизма окисления продуктов пиролиза полимера, поскольку модели газодинамики и турбулентного горения относительно хорошо развиты. Кроме того, несмотря на значительное увеличение мощности компьютеров, детальные механизмы реакций окисления тяжелых углеводородов и их смесей не позволяют полностью интегрировать их в программы для CFD-моделирования реальных систем. Необходимость разработки компактных химико-кинетических моделей горения топлив подчеркивается, например, в работах [15, 16], посвященных моделированию горения в твердотопливных реактивных двигателях.

Целью данной работы является разработка оптимизированного компактного химико-кинетического механизма окисления MMA при атмосферном давлении на основе литературных экспериментальных данных по структуре перемешанных пламен MMA/O<sub>2</sub>/Ar, результатов измерения скорости распространения пламени смесей MMA/воздух, а также анализа основных путей превращения MMA в пламени при давлении  $p = 1$  атм.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Скорость ламинарного пламени предварительно перемешанных смесей MMA/воздух при атмосферном давлении была измерена методом PIV (particle image velocimetry). На рис. 1 приведена схема экспериментальной установки. Пламя стабилизировалось на горелке Маха — Хебра, которая представляет собой стеклянную трубку с внутренним диаметром 2.4 см и длиной 27 см. В верхней части трубка горелки сужается до диаметра 1.05 см, форма сужения близка к профилю Витошинского. Общий расход горючей смеси выбирался таким, чтобы пламя имело правильную конусообразную форму, что уменьшает погрешность

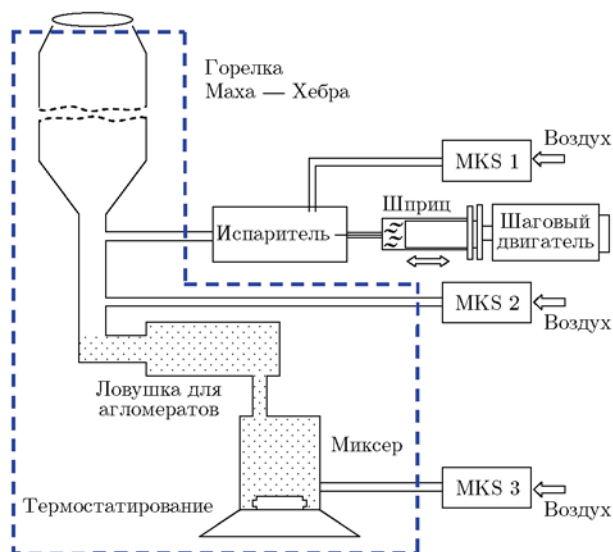


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

проводимых измерений. Это справедливо, если пламя образует конус с углом при вершине  $55 \div 65^\circ$ . Расход потоков регулировался с помощью регуляторов массового расхода газов, обеспечивающих точность  $\pm 0.3\%$ . Линии подачи газов и горелка термостатировались при температуре 358 К. Жидкий MMA подавался в испаритель с помощью шприца, шток которого приводился в движение шаговым двигателем со скоростью  $4 \div 7$  мг/с ( $\pm 0.23$  мг/с). Температура испарителя составляла 358 К и поддерживалась с помощью электрического нагревателя. Пары MMA вытеснялись из испарителя в камеру смешения потоком воздуха, подаваемого контроллером MKS 1. Для создания стробоскопических изображений один из потоков воздуха проходил через мешалку, где засеивался частицами  $\text{TiO}_2$ . Средний размер частиц, фиксируемых оптической системой PIV на выходе из сопла горелки, составлял  $\approx 0.6$  мкм. Размер частиц контролировался диффузионным аэрозольным счетчиком-спектрометром частиц АЗ-10 [17, 18].

Для регистрации стробоскопических изображений частиц использовались два импульсных Nd:YAG-лазера ( $\lambda = 532$  нм,  $\tau = 5$  нс,  $E = 50$  мДж). В области измерений с помощью оптической системы лучи лазеров были развернуты в вертикальный «нож» толщиной 100 мкм. Плоскость измерения проходила через ось симметрии потока. Размер кадра  $18.9 \times 14.1$  мм соответствовал оптическому

разрешению 13.8 мкм/пиксель. Более подробно экспериментальная методика описана и обоснована в [19, 20].

При измерении скорости пламени методом PIV сначала регистрировались двумерные поля скорости газа над горелкой со стабилизированным коническим пламенем. Затем по этим данным вычислялась локальная скорость распространения пламени (для определенной точки фронта пламени). Далее для учета эффекта растяжения на скорость пламени вычислялась локальная кривизна пламени (индивидуальная для каждой точки фронта пламени). Линейная экстраполяция полученных результатов зависимости скорости пламени от кривизны к нулевому ее значению позволяет найти значение нормальной скорости распространения пламени. Погрешность измерения скорости распространения пламени методом горелки Маха — Хебра составляет не более  $\pm 5\%$  для пламен, близких к стехиометрическому составу, и около  $\pm 15\%$  в бедных и богатых пламенах.

## ПРОЦЕДУРА ПОСТРОЕНИЯ СОКРАЩЕННОГО МЕХАНИЗМА

Сокращенная кинетическая модель окисления MMA, представленная в данной работе, была разработана на основе механизма [9]. Авторы использовали его для моделирования структуры стабилизированного на плоской горелке пламени стехиометрической смеси  $\text{MMA}/\text{O}_2/\text{Ar}$  (0.029/0.171/0.8), а также скорости распространения пламени смесей  $\text{MMA}/\text{воздух}$  с различными коэффициентами избытка горючего ( $0.8 < \phi < 1.2$ ) при атмосферном давлении. Этот механизм показал хорошее согласие с экспериментальными данными авторов. Исходная кинетическая модель состояла из 1084 реакций для 88 соединений. Список веществ, включенных в механизм, состоит из углеводородов и кислородсодержащих соединений до  $\text{C}_8$  включительно, в том числе MMA и продукты его превращения.

Для построения сокращенного кинетического механизма реакций окисления MMA использовался интегрированный программный комплекс Chemical Workbench (ООО «Кинтех Лаб») [21]. В нем реализована возможность автоматического редуцирования кинетических моделей по заданным пользователем параметрам. Процесс сокращения механизма происходит итерационно. Программа сравнивает значения величин, заданных пользователем как

цели редуцирования механизма, полученные при расчете по полной и сокращенной кинетическим моделям, а затем изменяет сокращенную модель так, чтобы достичь заданного пользователем отклонения параметров для этих величин. Для редуцирования используются как методы, основанные на анализе потоков химических элементов (DRG, DRGEP), так и методы анализа характерных времен превращений веществ (CSP-based) и анализа чувствительности (PCA-, PCAF-based). Математические алгоритмы имеют параметры, которые определяют степень упрощения механизма, поэтому, выбирая необходимые значения параметров, можно задавать точность расчетов с использованием сокращенной кинетической модели.

При редуцировании механизма имеется возможность выбора физической модели расчета. Для сокращения механизма окисления MMA использовался реактор CBR (calorimetric bomb reactor), моделирующий процессы самовоспламенения. Применение его в качестве модели для редуцирования позволяет описать все стадии горения: реакции инициирования и разветвления цепей, реакции образовавшихся радикалов с молекулами топлива, реакции образования конечных продуктов горения. В качестве топлива использовали смесь MMA/O<sub>2</sub>/Ar с различными коэффициентами избытка горючего ( $0.8 < \phi < 1.2$ ). Значения начальной температуры изменялись в диапазоне  $T_0 = 800 \div 1600$  К. Программа позволяет задать несколько различных целей редуцирования. Под целями понимаются такие физические характеристики модели реактора, значения которых будут контролироваться в процессе сокращения кинетического механизма. В качестве первой цели редуцирования было задано значение температуры с опцией «масштабирование по аргументу». Эта опция означает, что профили температуры, полученные при моделировании по полной и редуцированной схемам, должны сравниваться друг с другом с использованием коэффициента масштабирования по времени. Максимальное различие при расчете по двум кинетическим схемам (сокращенная и полная модели) составляло 50 К. В качестве второй цели редуцирования устанавливалось время задержки самовоспламенения горючей смеси. Во время редуцирования контролировались максимальные концентрации радикалов H и OH, а также кон-

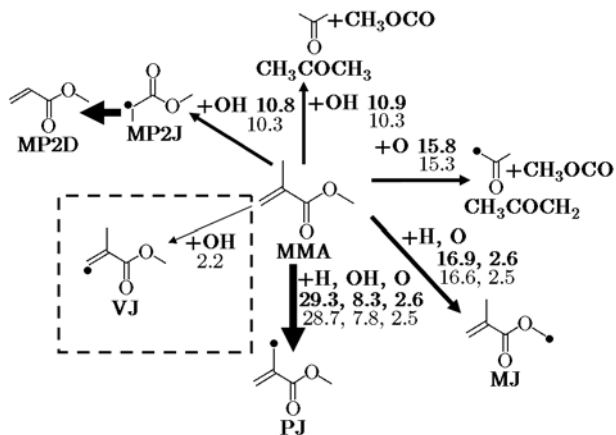


Рис. 2. Первичные стадии превращения MMA:

числа рядом со стрелками — относительный вклад пути превращения для сокращенного (жирный шрифт) и полного [9] (обычный шрифт) механизмов

центрации некоторых важных промежуточных соединений: MP2D (метилакрилат, C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>), ацетилен C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, этилен C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, метильный радикал CH<sub>3</sub>, формальдегид CH<sub>2</sub>O. Расшифровка сокращений промежуточных продуктов превращения MMA приведена на рис. 2. Выбор компонентов основывался на результатах экспериментального исследования структуры пламени, проведенного ранее [9]. Кинетические модели, полученные для разных смесей и условий, объединялись вместе, для того чтобы обеспечить адекватную работу сокращенного механизма во всем диапазоне заданных условий. В итоге редуцирования была получена кинетическая схема, описывающая горение MMA, которая состояла из 271 элементарной реакции для 68 компонентов пламени. Сравнение полной и сокращенной моделей показало, что кинетика превращений частиц, входящих в полную кинетическую модель: C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>H, C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>H, C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>, A1-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>8</sub>H<sub>2</sub>, HCCOH, *i*-C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>, *n*-C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>23</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-2, *p*-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>CHOCH<sub>2</sub>, *s*-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>CHO, CH<sub>3</sub>CHCHCHO, не влияет существенно на результаты моделирования в CBR-реакторе смесей MMA/O<sub>2</sub>/Ar. Исключение перечисленных частиц из механизма привело к сокращению кинетической модели на 112 реакций. Многие из этих частиц связаны между собой взаимными превращениями. Например, основной путь образования C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O связан с реакцией C<sub>4</sub>H<sub>7</sub> + HO<sub>2</sub> = C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O + OH и зависит от концентрации C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>.

Но скорость реакции  $C_4H_6 + H = C_4H_7$ , по которой идет основное образование  $C_4H_7$ , мала, это приводит к тому, что молярная доля  $C_4H_7$  и  $C_4H_7O$  составляет всего  $\approx 3 \cdot 10^{-9}$ , что дает основание исключить их из полной кинетической модели. Дальнейшее сокращение механизма связано с уменьшением числа реакций для оставшихся компонентов пламени. Так, если превращение радикала  $s\text{-}CH_2$  в полной модели описывается 24 реакциями, то в сокращенном механизме осталось только 9 реакций. В то же время из подмеханизма горения самого ММА были исключены только 2 реакции его первичного превращения:  $MMA + C_2H_3 = MJ + C_2H_4$  и  $MMA + C_2H_5 = MJ + C_2H_6$ , связанные с образованием радикала MJ.

Известно, что превращения тяжелых топливных молекул в пламени идут через образование соответствующих топливных радикалов [22–25]. В случае ММА это VJ, PJ, MJ, MP2J. Анализ путей реакций превращения ММА показал, что в результате автоматического редуцирования в сокращенном механизме оставлен путь превращения  $MMA \rightarrow VJ$ , вклад которого по данным [9] составляет около  $\approx 3\%$  от полной скорости расходования ММА в стехиометрическом атмосферном пламени. Основная реакция, по которой происходит дальнейшее превращение VJ, это реакция мономолекулярного распада:  $VJ \rightarrow p\text{-}C_3H_4 + CH_3CO$ . Так как этот путь не является основным в образовании частиц  $p\text{-}C_3H_4$  и  $CH_3CO$ , т. е. его исключение существенно не повлияет на скорость их образования, то этот топливный радикал и 8 соответствующих реакций с его участием были исключены из сокращенной модели. Последний вариант предложенной кинетической модели состоит из 263 элементарных реакций и 66 компонентов пламени (включая газы-разбавители  $N_2$  и Ar), в котором 30 реакций описывают первичные стадии окисления ММА и продуктов его разложения (табл. 1). В табл. 2 приведены реакции и их константы скорости, описывающие превращения углеводородов  $C_3 \div C_4$ , включенных в сокращенную модель. Табл. 3 содержит обозначения веществ, вошедших в механизм, формулы и термодинамические данные для них. Представленные в таблицах кинетические и термодинамические данные позволяют использовать их в качестве самостоятельных подмеханизмов горения ММА до углеводородов  $C_3 \div C_4$ . Полная версия разработанной сокра-

щенной кинетической модели горения ММА при атмосферном давлении, включая термодинамические и транспортные данные в формате CHEMKIN, доступна на сайте лаборатории кинетики процессов горения ИХКиГ СО РАН [http://str.kinetics.nsc.ru/kcp/Mechanisms/MMA\\_mech.rar](http://str.kinetics.nsc.ru/kcp/Mechanisms/MMA_mech.rar).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Верификация полученной кинетической модели выполнена по данным о структуре пламени, скорости его распространения и задержке самовоспламенения. Численное моделирование скорости распространения и структуры пламени смесей ММА/воздух и ММА/ $O_2$ /Ar проводилось с использованием программ PREMIX и SENKIN из пакета CHEMKIN-II [26]. С помощью программы PREMIX рассчитывались скорость и структура пламени путем решения уравнения Навье — Стокса для ламинарного пламени предварительно перемешанных смесей. С помощью программы SENKIN рассчитывалась задержка самовоспламенения в приближении адиабатического реактора постоянного объема. Для сравнения кинетических механизмов расчеты проводились при одинаковых условиях с использованием полной кинетической модели [9] и разработанного сокращенного механизма.

### Структура пламени

Данные по структуре пламени смеси ММА/ $O_2$ /Ar, полученные методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии при атмосферном давлении [9], послужили основой для построения сокращенной кинетической модели. Основные промежуточные компоненты, обнаруженные экспериментально, стали целями при редуцировании. Для сравнения кинетических моделей выполнены расчеты структуры стабилизированного на горелке пламени стехиометрической смеси ММА/ $O_2$ /Ar (0.029/0.171/0.8) ( $\phi = 1.0$ ) при  $p = 1$  атм и  $T_0 = 368$  К. Расчеты проведены по фиксированному профилю температуры, экспериментально измеренному ранее в работе [9].

Чтобы убедиться, что путь превращения  $MMA \rightarrow VJ$  не является важным в суммарной скорости расходования ММА, на основе результатов моделирования структуры стабилизированного на горелке пламени вычислены инте-

Таблица 1

Химические реакции и их константы скорости  $k = AT^n \exp(-E/RT)$ ,  
описывающие окисление ММА и превращение его первичных продуктов

№ п/п	Реакция	A, моль, см	n	E, кал/моль
1	$\text{MMA} + \text{O} \rightarrow \text{MJ} + \text{OH}$	$9.65 \cdot 10^4$	2.6	3 746.2
2	$\text{MMA} + \text{H} = \text{MJ} + \text{H}_2$	$1.92 \cdot 10^7$	2.1	7 428.3
3	$\text{MMA} + \text{HO}_2 = \text{PJ} + \text{H}_2\text{O}_2$	$2.38 \cdot 10^4$	2.5	16 490
4	$\text{MMA} + \text{O}_2 = \text{MJ} + \text{HO}_2$	$3.00 \cdot 10^{13}$	0	52 289.9
5	$\text{MMA} + \text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{PJ} + \text{CH}_3\text{OH}$	$2.17 \cdot 10^{11}$	0	6 457.9
6	$\text{MMA} + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{MJ} + \text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$	$2.38 \cdot 10^4$	2.5	16 490
7	$\text{MMA} + \text{HO}_2 = \text{MJ} + \text{H}_2\text{O}_2$	$2.38 \cdot 10^4$	2.5	16 490
8	$\text{MMA} + \text{H} = \text{PJ} + \text{H}_2$	$1.86 \cdot 10^5$	2.5	2 786.8
9	$\text{MMA} + \text{CH}_3 = \text{MJ} + \text{CH}_4$	$1.00 \cdot 10^{12}$	0	7 299.2
10	$\text{MMA} + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{PJ} + \text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$	$2.38 \cdot 10^4$	2.5	16 490
11	$\text{MMA} + \text{OH} = \text{PJ} + \text{H}_2\text{O}$	$6.98 \cdot 10^6$	1.8	136.6
12	$\text{MMA} + \text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_2 + \text{CH}_3\text{OCO}$	$5.01 \cdot 10^7$	1.8	75.8
13	$\text{MMA} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{CH}_3\text{OCO}$	$1.37 \cdot 10^{12}$	0	-1 039.7
14	$\text{MMA} + \text{O} \rightarrow \text{PJ} + \text{OH}$	$1.75 \cdot 10^{11}$	0.7	5 884.3
15	$\text{MMA} = i\text{-C}_3\text{H}_5\text{CO} + \text{CH}_3\text{O}$	$9.55 \cdot 10^{14}$	-0.4	88 197.9
16	$\text{MMA} = t\text{-C}_3\text{H}_5 + \text{CH}_3\text{OCO}$	$6.42 \cdot 10^{15}$	-0.4	83 800.2
17	$\text{MMA} + \text{C}_2\text{H}_3 = \text{PJ} + \text{C}_2\text{H}_4$	$3.02 \cdot 10^2$	3.3	10 500
18	$\text{MMA} + \text{OH} = \text{MJ} + \text{H}_2\text{O}$	$6.11 \cdot 10^{-3}$	4.3	-3 420.9
19	$\text{MMA} + \text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{MJ} + \text{CH}_3\text{OH}$	$2.17 \cdot 10^{11}$	0	6 457.9
20	$\text{MMA} + \text{CH}_3 = \text{PJ} + \text{CH}_4$	$4.53 \cdot 10^{-1}$	3.6	7 153.9
21	$\text{MMA} + \text{OH} \rightarrow \text{MP2J} + \text{CH}_2\text{O}$	$1.37 \cdot 10^{12}$	0	-1 027.7
22	$\text{HO}_2 + \text{PJ} \rightarrow \text{O}_2 + \text{MMA}$	$3.30 \cdot 10^{10}$	0.3	-110.9
23	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{PJ} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{MMA}$	$3.34 \cdot 10^{-1}$	3.8	9 066
24	$\text{PJ} \rightarrow \text{A-C}_3\text{H}_4 + \text{CH}_3\text{OCO}$	$1.00 \cdot 10^{13}$	0	51 000
25	$\text{MJ} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + i\text{-C}_3\text{H}_5\text{CO}$	$1.23 \cdot 10^{13}$	0.4	36 713.7
26	$\text{H} + \text{MP2D} = \text{MP2J}$	$1.00 \cdot 10^{13}$	0	2 900.1
27	$\text{MP2D} = \text{C}_2\text{H}_3 + \text{CO} + \text{CH}_3\text{O}$	$1.00 \cdot 10^{16}$	0	71 000
28	$\text{H} + \text{MP2D} = \text{MP3J}$	$1.00 \cdot 10^{13}$	0	2 900.1
29	$\text{MP3J} \rightarrow \text{CH}_3\text{OCO} + \text{C}_2\text{H}_4$	$3.03 \cdot 10^{13}$	0.3	34 889.3
30	$\text{MP2J} \rightarrow \text{MP3J}$	$5.48 \cdot 10^8$	1.6	38 760

гральные скорости расходования ММА, аналогично тому, как это было сделано в работах [22–24]:

$$\omega_i = \int_0^\infty \omega'_i dt = \int_0^\infty \frac{\omega'_i}{v} dx,$$

где  $\omega'_i$  — мгновенная скорость химической ре-

Таблица 2

Химические реакции и их константы скорости  $k = AT^n \exp(-E/RT)$ ,  
описывающие превращение углеводородов  $C_3 \div C_4$

№ п/п	Реакция	A, моль, см	n	E, кал/моль
1	$C_2H_4 + CH_3(+M) = n-C_3H_7(+M)$	$2.55 \cdot 10^6$	1.6	5 700.3
2	$C_3H_8(+M) = C_2H_5 + CH_3(+M)$	$1.29 \cdot 10^{37}$	-5.8	97 387.7
3	$C_3H_8 + OH = n-C_3H_7 + H_2O$	$5.36 \cdot 10^6$	2	365.7
4	$C_2H_2 + s-CH_2 = C_3H_3 + H$	$1.90 \cdot 10^{14}$	0	0
5	$p-C_3H_4 + H = C_2H_2 + CH_3$	$3.46 \cdot 10^{12}$	0.4	5 463.7
6	$A-C_3H_4 + H = C_2H_2 + CH_3$	$8.95 \cdot 10^{13}$	0	11 250
7	$C_3H_6 = C_2H_3 + CH_3$	$4.04 \cdot 10^{42}$	-7.7	111 831
8	$C_2H_3 + CH_3 = A-C_3H_5 + H$	$1.93 \cdot 10^{18}$	-1.2	7 669.7
9	$A-C_3H_5 + H = C_3H_6$	$5.93 \cdot 10^{54}$	-11.8	23 549.2
10	$C_3H_2O + H = C_2H_2 + HCO$	$3.46 \cdot 10^{12}$	0.4	5 463.7
11	$C_3H_2O + OH \rightarrow C_2H + CO + H_2O$	$2.34 \cdot 10^{10}$	0.7	-1 113.8
12	$C_3H_2O + CH_3 \rightarrow C_2H + CO + CH_4$	$2.72 \cdot 10^6$	1.8	5 920.2
13	$C_3H_3 + H = p-C_3H_4$	$7.94 \cdot 10^{29}$	-5.1	4 861.4
14	$C_3H_3 + H = A-C_3H_4$	$3.16 \cdot 10^{29}$	-5	4 710.8
15	$C_3H_3 + O = C_3H_2O + H$	$1.38 \cdot 10^{14}$	0	0
16	$C_3H_3 + O_2 = CH_2CO + HCO$	$1.70 \cdot 10^5$	1.7	1 501
17	$C_3H_3 + HO_2 = OH + CO + C_2H_3$	$8.00 \cdot 10^{11}$	0	0
18	$C_3H_3 + HO_2 = A-C_3H_4 + O_2$	$3.00 \cdot 10^{11}$	0	0
19	$C_3H_3 + HO_2 = p-C_3H_4 + O_2$	$3.00 \cdot 10^{11}$	0	0
20	$p-C_3H_4 + O_2 = CH_3 + HCO + CO$	$4.00 \cdot 10^{14}$	0	41 928.8
21	$C_3H_3 + HCO = A-C_3H_4 + CO$	$2.50 \cdot 10^{13}$	0	0
22	$C_3H_3 + HCO = p-C_3H_4 + CO$	$2.50 \cdot 10^{13}$	0	0
23	$CH_2CHO(+M) = CH_2CO + H(+M)$	$1.43 \cdot 10^{15}$	-0.1	45 599.9
24	$A-C_3H_4 = p-C_3H_4$	$7.76 \cdot 10^{39}$	-7.8	78 446.5
25	$A-C_3H_4 + H = p-C_3H_4 + H$	$2.47 \cdot 10^{15}$	-0.3	6 436.4
26	$A-C_3H_4 + H = A-C_3H_5$	$2.01 \cdot 10^{49}$	-10.8	19 622.4
27	$p-C_3H_4 + H = t-C_3H_5$	$8.83 \cdot 10^{52}$	-12.4	16 446
28	$p-C_3H_4 + H = C_3H_3 + H_2$	$8.50 \cdot 10^4$	2.7	5 740.9
29	$p-C_3H_4 + O = C_3H_3 + OH$	$4.49 \cdot 10^7$	1.9	5 690.7
30	$p-C_3H_4 + OH = C_3H_3 + H_2O$	$7.83 \cdot 10^2$	3	-1 139.8
31	$p-C_3H_4 + CH_3 = C_3H_3 + CH_4$	$4.22 \cdot 10^{14}$	0	22 256.2
32	$p-C_3H_4 + HO_2 = C_3H_3 + H_2O_2$	$1.30 \cdot 10^2$	3.4	15 913
33	$A-C_3H_4 + H = C_3H_3 + H_2$	$1.33 \cdot 10^6$	2.5	12 239.5
34	$A-C_3H_4 + OH = C_3H_3 + H_2O$	$5.12 \cdot 10^2$	3	-2 295.9

Продолжение таблицы 2

№ п/п	Реакция	A, моль, см	n	E, кал/моль
35	$A-C_3H_4 + OH \rightarrow CH_2CO + CH_3$	$3.12 \cdot 10^{12}$	0	-397
36	$A-C_3H_4 + CH_3 = C_3H_3 + CH_4$	$2.27 \cdot 10^5$	2	9 199.3
37	$A-C_3H_4 + O = CH_2CO + t-CH_2$	$9.63 \cdot 10^6$	2	179.2
38	$p-C_3H_4 + O = HCCO + CH_3$	$4.05 \cdot 10^6$	2	1 900.1
39	$p-C_3H_4 + O = C_2H_4 + CO$	$6.25 \cdot 10^6$	2	1 900.1
40	$p-C_3H_4 + OH = C_2H_5 + CO$	$1.28 \cdot 10^9$	0.7	2 578.9
41	$C_2H_3CHO + OH \rightarrow C_2H_3 + CO + H_2O$	$2.89 \cdot 10^8$	1.4	-1 572.7
42	$C_2H_3CHO + CH_3 \rightarrow C_2H_3 + CO + CH_4$	$3.49 \cdot 10^{-8}$	6.2	1 630
43	$A-C_3H_4 + HO_2 \rightarrow CH_2CO + t-CH_2 + OH$	$4.00 \cdot 10^{12}$	0	19 000
44	$A-C_3H_5 + HCO = C_3H_6 + CO$	$6.00 \cdot 10^{13}$	0	0
45	$A-C_3H_5 + HO_2 = C_3H_6 + O_2$	$2.66 \cdot 10^{12}$	0	0
46	$A-C_3H_5 + HO_2 = C_3H_5O + OH$	$1.06 \cdot 10^{16}$	-0.9	2 523.9
47	$t-C_3H_5 + HO_2 = CH_3 + CH_2CO + OH$	$2.00 \cdot 10^{13}$	0	0
48	$t-C_3H_5 + HCO = C_3H_6 + CO$	$9.00 \cdot 10^{13}$	0	0
49	$t-C_3H_5 + O_2 = p-C_3H_4 + HO_2$	$1.34 \cdot 10^6$	1.6	-384.8
50	$t-C_3H_5 + O_2 \rightarrow CH_2CO + CH_3 + O$	$3.03 \cdot 10^{11}$	0.3	11.9
51	$t-C_3H_5 + O_2 \rightarrow CH_3 + CO + CH_2O$	$4.58 \cdot 10^{16}$	-1.4	1 015.8
52	$t-C_3H_5 + O_2 = A-C_3H_4 + HO_2$	$1.92 \cdot 10^7$	1	-2 033.9
53	$C_3H_5O = C_2H_3CHO + H$	$1.00 \cdot 10^{14}$	0	29 098.9
54	$C_3H_5O \rightarrow C_2H_3 + CH_2O$	$2.03 \cdot 10^{12}$	0.1	23 561.2
55	$C_3H_6 + H = A-C_3H_5 + H_2$	$6.60 \cdot 10^5$	2.5	6 756.7
56	$C_3H_6 + OH = A-C_3H_5 + H_2O$	$2.00 \cdot 10^8$	1.5	537.8
57	$C_3H_6 + OH = s-C_3H_5 + H_2O$	$6.55 \cdot 10^{-2}$	4.2	-860.4
58	$H_2C_2 + C_2H_4 = C_4H_6$	$1.00 \cdot 10^{12}$	0	0
59	$H_2C_2 + C_2H_2 = C_4H_4$	$1.90 \cdot 10^{14}$	0	0
60	$C_2H_3 + C_2H_2 = n-C_4H_5$	$1.32 \cdot 10^{12}$	0.2	8 312.6
61	$C_3H_3 + CH_3(+M) = C_4H_6(+M)$	$1.50 \cdot 10^{12}$	0	0
62	$C_4H_6 = C_4H_4 + H_2$	$2.50 \cdot 10^{15}$	0	94 698.9
63	$p-C_3H_4 + CH_3 = C_4H_6 + H$	$8.94 \cdot 10^7$	1.1	12 380.5
64	$A-C_3H_4 + CH_3 = C_4H_6 + H$	$2.83 \cdot 10^8$	1.1	11 161.6
65	$C_4H_6 + H = n-C_4H_5 + H_2$	$1.33 \cdot 10^6$	2.5	12 239.5
66	$C_4H_6 + H = i-C_4H_5 + H_2$	$6.65 \cdot 10^5$	2.5	9 240
67	$C_4H_6 + OH = n-C_4H_5 + H_2O$	$6.20 \cdot 10^6$	2	3 429.7



Продолжение таблицы 2

№ п/п	Реакция	$A$ , моль, см	$n$	$E$ , кал/моль
68	$C_4H_6 + OH = i-C_4H_5 + H_2O$	$3.10 \cdot 10^6$	2	430.2
69	$C_4H_6 + CH_3 = n-C_4H_5 + CH_4$	$2.00 \cdot 10^{14}$	0	22 834.6
70	$C_4H_6 + CH_3 = i-C_4H_5 + CH_4$	$1.00 \cdot 10^{14}$	0	19 799.2
71	$C_4H_6 + O = p-C_3H_4 + CH_2O$	$7.15 \cdot 10^4$	2.5	929.7
72	$C_4H_4 + H = i-C_4H_5$	$4.90 \cdot 10^{51}$	-11.9	17 700.8
73	$C_4H_6 + OH \rightarrow C_2H_5 + CH_2CO$	$1.00 \cdot 10^{12}$	0	0
74	$i-C_3H_7 \rightarrow C_3H_6 + H$	$9.88 \cdot 10^{18}$	-1.6	40 348.9
75	$C_2H_4 + CH_3 \rightarrow i-C_3H_7$	$4.10 \cdot 10^{11}$	0	7 203.6
76	$A-C_3H_4 + O \rightarrow C_2H_2 + CH_2O$	$3.00 \cdot 10^{-2}$	4.6	-4 243.1
77	$C_3H_6 + O \rightarrow CH_3CHCO + 2H$	$2.50 \cdot 10^7$	1.8	76
78	$CH_3COCH_2 \rightarrow CH_2CO + CH_3$	$1.00 \cdot 10^{14}$	0	31 000
79	$t-C_3H_5 + O_2 \rightarrow CH_3COCH_2 + O$	$3.81 \cdot 10^{17}$	-1.4	5 580.1
80	$CH_3COCH_3 + CH_3 \rightarrow CH_3COCH_2 + CH_4$	$3.96 \cdot 10^{11}$	0	9 783.9
81	$CH_3COCH_3 \rightarrow CH_3CO + CH_3$	$1.31 \cdot 10^{42}$	-7.7	94 660.6
82	$CH_3COCH_3 + OH \rightarrow CH_3COCH_2 + H_2O$	$1.25 \cdot 10^5$	2.5	445
83	$CH_3COCH_3 + HO_2 \rightarrow CH_3COCH_2 + H_2O_2$	$1.70 \cdot 10^{13}$	0	20 460.1
84	$CH_3COCH_3 + H \rightarrow CH_3COCH_2 + H_2$	$9.80 \cdot 10^5$	2.4	5 159.9
85	$C_4H_6 + O \rightarrow C_2H_3CHCHO + H$	$4.50 \cdot 10^8$	1.4	-859.9
86	$C_4H_6 + H = C_2H_4 + C_2H_3$	$1.46 \cdot 10^{30}$	-4.3	21 647
87	$i-C_3H_5CO = t-C_3H_5 + CO$	$1.28 \cdot 10^{20}$	-1.9	34 460.1

Таблица 3

Термодинамические данные для ММА и первичных продуктов его разложения

№ п/п	Обозначение в механизме	Молекулярная масса	Формула	$H_f^0(298)$ , ккал/моль	$S^0(298)$ , кал/(моль · К)
1	ММА	100.12	$C_5H_8O_2$	-80.84	94.02
2	МЈ	99.11	$C_5H_7O_2$	-31.83	97.44
3	РЈ	99.11	$C_5H_7O_2$	-31.83	97.44
4	МР2Ј	87.1	$C_4H_7O_2$	-60.73	84.38
5	МР3Ј	87.1	$C_4H_7O_2$	-53.79	87.92
6	МР2D	86.09	$C_4H_6O_2$	-73.72	85.21

акции  $i$ , моль/(см<sup>3</sup> · с);  $v$  — локальная скорость газа, см/с;  $x$  — расстояние от поверхности горелки (интегрирование ведется по всей области расчета). Полученные значения нормировались на сумму интегральных скоростей расходования ММА во всех реакциях. На рис. 2 приве-

дена схема превращения ММА с указанием относительной скорости расходования (в процентах) для основных реакций расходования ММА в механизме. Толщина стрелок на схеме отражает суммарную скорость реакций, приводящих к образованию данного продукта. Вид-

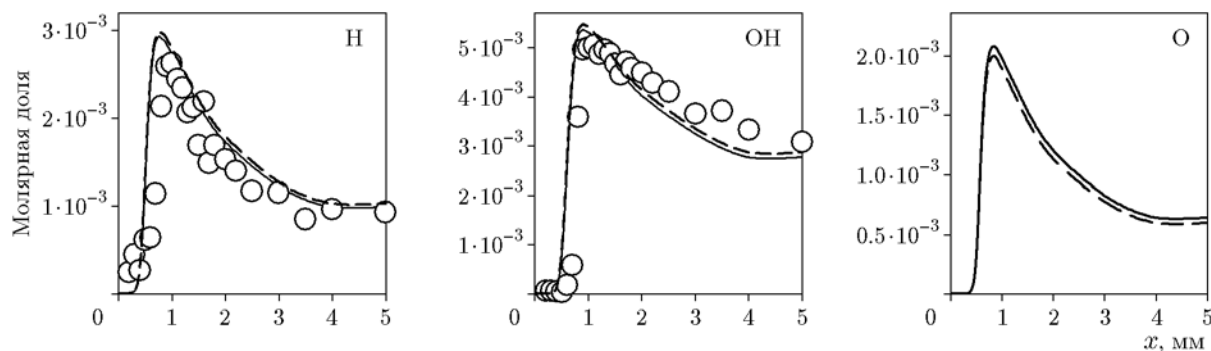


Рис. 3. Профили концентрации радикалов в пламени смеси MMA/O<sub>2</sub>/Ar ( $\phi = 1.0$ ):

точки — эксперимент [9], сплошные линии — моделирование с сокращенным механизмом, штриховые — с механизмом [9];  $T_0 = 368$  K,  $p = 1$  атм

но, что основными путями расходования MMA являются реакции с легкими атомами и радикалами, идущие с отрывом атома водорода от молекулы MMA и образованием топливных радикалов. Около 40 % MMA расходуется с образованием радикала PJ. На схеме представлены данные как для полной, так и для сокращенной кинетической модели. Сравнение путей превращения MMA показывает, что сокращенная схема аналогична полной кинетической модели, различие скоростей расходования MMA составляет не более 2 %. Исключение пути  $MMA \rightarrow VJ$  существенно не меняет значений скоростей реакций, и соотношения между путями превращения MMA сохраняются.

Сравнение профилей концентрации основных компонентов пламени, вычисленных с использованием полной и сокращенной кинетических моделей, показало, что они практически полностью совпадают, и поэтому в целях экономии места не приводятся в этой работе.

На рис. 3 и 4 представлены профили концентраций легких радикалов и промежуточных компонентов пламени соответственно. Можно было ожидать, что основные различия результатов расчетов по полной и сокращенной моделям горения MMA будут связаны с этими компонентами. Видно, что для большинства приведенных на рисунках компонентов пламени результаты моделирования по сокращенному механизму хорошо согласуются как с экспериментом, так и с расчетом по полному кинетическому механизму, включая форму профилей концентрации и абсолютное значение максимальной концентрации этих веществ. Следует отметить, что обе кинетические модели предсказывают заниженные максимальные концен-

трации этилена ( $C_2H_4$ ) и этана ( $C_2H_6$ ) по сравнению с экспериментальными данными, но хорошо согласуются между собой.

Максимальные различия в моделях наблюдаются для метилакрилата ( $C_4H_6O_2$ ) и пропана ( $C_3H_8$ ), для которых сокращенная модель предсказывает более высокие максимальные концентрации, чем полная кинетическая модель. Это связано с тем, что при построении сокращенной модели в процессе редуцирования был исключен ряд реакций расходования этих веществ. Для метилакрилата это его реакции с радикалами —  $C_4H_6O_2 + HO_2$  и  $C_4H_6O_2 + O$ , а также реакция его мономолекулярного распада —  $C_4H_6O_2 = C_2H_3 + CO + CH_3O$ , скорость которой низка по сравнению с полной скоростью расходования  $C_4H_6O_2$ . Превращение пропана  $C_3H_8$  в сокращенной модели описывается двумя реакциями (см. табл. 2). Его образование происходит в тримолекулярной реакции  $C_2H_5 + CH_3 + M = C_3H_8 + M$ , а расходование — по реакции  $C_3H_8 + OH = NC_3H_7 + H_2O$ . Из сокращенной модели были исключены реакции взаимодействия пропана  $C_3H_8$  с радикалами O,  $HO_2$ ,  $CH_3$  и атомом H. Исключение вышеуказанных реакций расходования приводит к изменению соотношения между скоростями образования и расходования компонентов в сторону образования и, как результат, к увеличению концентрации веществ.

### Скорость распространения смесей MMA/воздух

Одной из основных характеристик процесса горения является скорость распространения пламени. Для проверки сокращенного механизма проведено моделирование скорости пламени смесей MMA/воздух при  $p = 1$  атм и на-

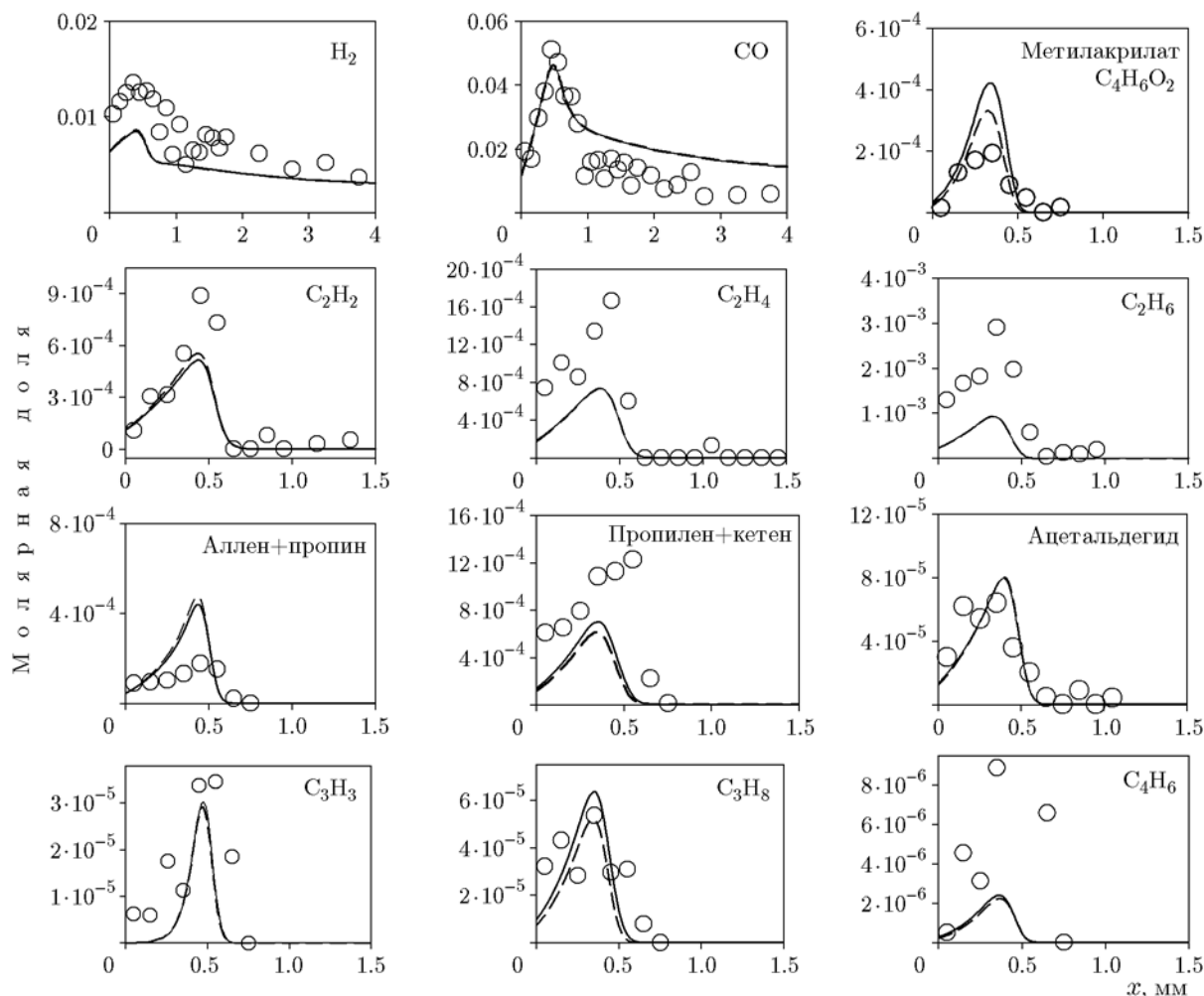


Рис. 4. Профили молярной доли промежуточных продуктов горения в пламени смеси MMA/O<sub>2</sub>/Ar ( $\phi = 1.0$ ):

точки — эксперимент [9], сплошные линии — моделирование с сокращенным механизмом, штриховые — с механизмом [9]

чальной температуре  $T_0 = 298$  и  $358$  K в широком диапазоне значений коэффициента избытка горючего. На рис. 5 представлены экспериментальные данные, полученные в этой работе и в [9], а также результаты моделирования с применением полной кинетической модели и сокращенного механизма. В [9] скорость пламени определялась методом баланса тепла на поверхности горелки в условиях, близких к адиабатическим. Точность этого метода составляет  $\pm 0.1$  см/с. Сравнение экспериментальных данных, полученных разными методами, показывает, что они хорошо согласуются между собой. При  $T_0 = 358$  K обе кинетические модели предсказывают несколько завышенные зна-

чения скорости пламени по сравнению с экспериментом — примерно на 6 %. Нужно отметить, что представленные на рис. 5 результаты расчета скорости пламени смеси MMA/воздух с использованием сокращенного и полного механизмов хорошо согласуются между собой во всем диапазоне коэффициентов избытка горючего ( $0.6 < \phi < 2.0$ ). Сокращенная модель хорошо описывает скорость горения как бедных, так и богатых смесей MMA/воздух. Дополнительно проведенный анализ коэффициентов чувствительности скорости пламени к константам скоростей реакций для полной кинетической модели показал, что все важные реакции включены в сокращенный механизм.

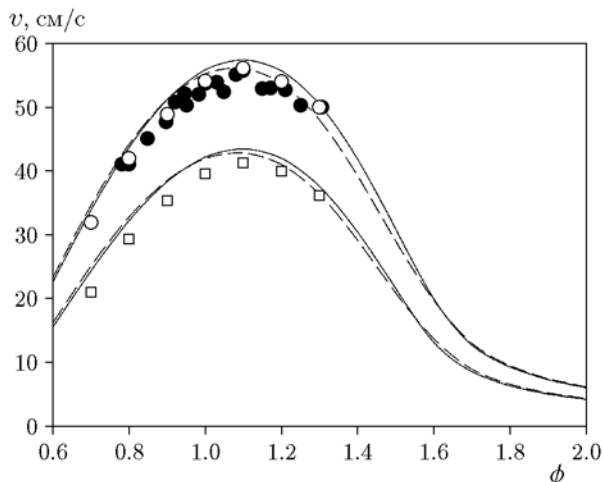


Рис. 5. Скорость распространения пламени смеси MMA/воздух как функция коэффициента избытка горючего:

точки — эксперимент:  $\square$  — [9],  $T_0 = 298$  К,  $\bullet$  — настоящая работа,  $\circ$  — [9],  $T_0 = 358$  К,  $p = 1$  атм; сплошные линии — моделирование с сокращенным механизмом, штриховые — с механизмом [9]

### Задержки воспламенения смесей при атмосферном давлении

Проверка разработанной сокращенной кинетической модели горения MMA была выполнена на данных по задержке самовоспламенения стехиометрических смесей MMA/воздух при атмосферном давлении в диапазоне  $T_0 = 850 \div 1\,200$  К. В табл. 4 приведены данные моделирования с использованием полного [9] и сокращенного кинетических механизмов окисления MMA. Задержка самовоспламенения опре-

Таблица 4

Задержки самовоспламенения стехиометрических смесей MMA/воздух при  $p = 1$  атм, рассчитанные с помощью сокращенного и полного механизмов окисления MMA

$T_0$ , К	$t$ , мс	
	сокращенный механизм	механизм [9]
850	355.70	361.60
900	128.50	130.40
950	54.59	55.15
1 000	25.20	25.33
1 100	6.20	6.28
1 200	1.85	1.91

делялась по времени, необходимому для увеличения начальной температуры горючей смеси на 400 К. Как видно из табл. 4, задержки самовоспламенения, вычисленные с использованием сокращенной кинетической модели и полного детального механизма, хорошо согласуются между собой, различие значений не более  $\approx 5\%$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью программного комплекса Chemical Workbench разработан сокращенный кинетический механизм горения метилметакрилата, состоящий из 263 реакций и 66 соединений. Сокращенная кинетическая модель хорошо описывает экспериментальные данные по структуре пламени предварительно перемешанной смеси MMA/O<sub>2</sub>/Ar, включая профили концентраций наиболее важных промежуточных продуктов превращения MMA. Согласуются также результаты моделирования с полученными экспериментальными данными по скорости распространения пламен смесей MMA/воздух при давлении 1 атм.

Сравнение результатов моделирования с использованием двух кинетических моделей (сокращенная модель и полный детальный механизм [9]) показало, что данные по скорости расходования MMA, по задержке самовоспламенения стехиометрических смесей MMA/воздух и по скорости пламен смесей MMA/воздух в диапазоне коэффициента избытка горючего  $0.6 < \phi < 2.0$  совпадают с хорошей точностью. Полученная компактная кинетическая модель может быть использована как для описания окисления и горения MMA, так и для описания распространения пламени по поверхности ПММА, а также как часть кинетической модели горения более тяжелых биотоплив при атмосферном давлении. В более узком диапазоне условий (коэффициента избытка горючего, температуры смеси, давления) сокращенная модель может быть редуцирована далее, что позволит в дальнейшем разработать скелетный механизм горения MMA, аналогично тому, как это было сделано в работе [27] для диметилового эфира.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Rabinovitch J., Jens E. T., Karp A. C., Nakazono B., Conte A., Vaughan D. A. Characterization of polymethylmethacrylate as a fuel for hybrid rocket motors // Joint Propul. Conf. — 2018. — DOI: 10.2514/6.2018-4530.

2. **Korobeinichev O. P., Paletsky A. A., Gonchikzhapov M. B., Glaznev R. K., Gerasimov I. E., Naganovsky Y. K., Shundrina I. K., Snegirev A. Yu., Vinu R.** Kinetics of thermal decomposition of PMMA at different heating rates and in a wide temperature range // *Thermochim. Acta.* — 2019. — V. 671. — P. 17–25.
3. **Zeng W. R., Li S. F., Chow W. K.** Preliminary studies on burning behavior of poly(methylmethacrylate) (PMMA) // *J. Fire Sci.* — 2002. — V. 20. — P. 297–317.
4. **Seshadri K., Williams F.** 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 // *J. Polymer Sci. A: Polymer Chem.* — 1978. — V. 167. — P. 1755–1778.
5. **Arisawa H., Brill T. B.** Kinetics and mechanisms of flash pyrolysis of poly(methylmethacrylate) PMMA // *Combust. Flame.* — 1997. — V. 109. — P. 415–426.
6. **Wang T., Li S., Lin Z., Han D., Han X.** Experimental study of laminar lean premixed methylmethacrylate/oxygen/argon flame at low pressure // *J. Phys. Chem.* — 2008. — V. 1126. — P. 1219–1227.
7. **Lin Z., Wang T., Han D., Han X., Li S., Li Y., Tian Z.** Study of combustion intermediates in fuel-rich methyl methacrylate flame with tunable synchrotron vacuum ultraviolet photoionization mass spectrometry // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* — 2009. — V. 231. — P. 85–92.
8. **Yang B., Westbrook C. K., Cool T. A., Hansen N., Kohse-Höinghaus K.** Photoionization mass spectrometry and modeling study of premixed flames of three unsaturated  $C_5H_8O_2$  esters // *Proc. Combust. Inst.* — 2013. — V. 34. — P. 443–451.
9. **Dakshnamurthy S., Knyazkov D. A., Dmitriev A. M., Korobeinichev O. P., Nilsson E. J. K., Konnov A. A., Narayanaswamy K.** Experimental study and a short kinetic model for high-temperature oxidation of methyl methacrylate // *Combust. Sci. Technol.* — 2019. — V. 191, N 10. — P. 789–814.
10. **Conaire M. O., Curran H. J., Simmie J. M., Pitz W. J., Westbrook C. K.** A comprehensive modeling study of hydrogen oxidation // *Int. J. Chem. Kinet.* — 2004. — V. 36. — P. 603–622.
11. **Yang B., Westbrook C. K., Cool T. A., Hansen N., Kohse-Hoinghaus K.** Fuel-specific influences on the composition of reaction intermediates in premixed flames of three  $C_5H_{10}O_2$  ester isomers // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2011. — V. 13. — P. 6901–6913.
12. **Yang B., Westbrook C. K., Cool T. A., Hansen N., Kohse-Hoinghaus K.** The effect of carbon–carbon double bonds on the combustion chemistry of small fatty acid esters // *Z. Phys. Chem.* — 2011. — Bd 225. — S. 1293–1314.
13. **Westbrook C. K., Naik C. V., 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.
14. **Narayanaswamy K., Pitsch H., Pepiot P.** A component library framework for deriving kinetic mechanisms for multi-component fuel surrogates: Application for jet fuel surrogates // *Combust. Flame.* — 2016. — V. 165. — P. 288–309.
15. **Rashkovskiy S. A., Yakush S. E., Baranov A. A.** Combustion stability in a solid-fuel ramjet engine // *J. Phys.: Conf. Ser.* — 2018. — V. 1009: 11th Int. Conf. «Aerophysics and Physical Mechanics of Classical and Quantum Systems» — APhM-2017, 21–24 November 2017, Moscow. — DOI: 10.1088/1742-6596/1009/1/012032.
16. **Yakush S. E., Rashkovskiy S. A., Bryzgalov A. I.** Combustion in a solid fuel scramjet with channel geometry variation due to burnout // *J. Phys: Conf. Ser.* — 2019. — V. 1250: 12th Int. Conf. «Aerophysics and Physical Mechanics of Classical and Quantum Systems» — APhM-2018, 27–29 November 2018, Moscow.
17. **Dubtsov S., Ovchinnikova T., Valiulin S., Chen X., Manninen H. E., Aalto P. P., Petäjä T.** Laboratory verification of aerosol diffusion spectrometer and the application to ambient measurements of new particle formation // *J. Aerosol Sci.* — 2017. — V. 105, N 1. — P. 10–23.
18. **Onischuk A. A., Valiulin S. V., Baklanov A. M., Moiseenko P. P., Mitrochenko V. G.** Determination of the aerosol particle size distribution by means of the diffusion battery: Analytical inversion // *Aerosol Sci. Technol.* — 2018. — V. 52, N 8. — P. 841–853.
19. **Коробейничев О. П., Шмаков А. Г., Чернов А. А., Маркович Д. М., Дулин В. М., Шараборин Д. К.** Пространственное и временное разрешение метода PIV при измерении скорости в пламени // *Физика горения и взрыва.* — 2014. — Т. 50, № 5. — С. 13–21.
20. **Большова Т. А., Коробейничев О. П., Горопецкий К. В., Шмаков А. Г., Чернов А. А.** Каталитическое влияние субмикронных частиц  $TiO_2$  на скорость распространения метановоздушного пламени // *Физика горения и взрыва.* — 2016. — Т. 52, № 2. — С. 35–48. — DOI: 10.15372/FGV20160204.
21. **Mechanism Workbench software** (Kintech Lab). — <http://www.kintechlab.com/products/mechanism-workbench/>.
22. **Gerasimov I. E., Bolshova T. A., Zhev I. A., Lebedev A. V., Potapkin B. V., Shmakov A. G., Korobeinichev O. P.** Reduced chemical kinetic mechanism for methyl pentanoate combustion // *Energy Fuels.* — 2017. — V. 31, N 12. — P. 14129–14137.

23. **Дмитриев А. М., Осипова К. Н., Князьков Д. А., Герасимов И. Е., Шмаков А. Г., Коробейничев О. П.** Сравнительный анализ химической структуры пламен этилбутаноата и метилпентаноата // Физика горения и взрыва. — 2018. — Т. 54, № 2. — С. 3–14. — DOI: 10.15372/FGV20180201.
24. **Герасимов И. Е., Князьков Д. А., Дмитриев А. М., Куйбида Л. В., Шмаков А. Г., Коробейничев О. П.** Экспериментальное и численное исследование структуры пламени предварительно перемешанной смеси метилдеcanoат/кислород/аргон // Физика горения и взрыва. — 2015. — Т. 51, № 3. — С. 3–11. — DOI: 10.15372/FGV20150301.
25. **Korobeinichev O. P., Gerasimov I. E., Knyazkov D. A., Shmakov A. G., Bolshova T. A., Hansen N., Westbrook C. K., Dayma G., Yang B.** An experimental and kinetic modeling study of premixed laminar flames of methyl pentanoate and methyl hexanoate // Z. Phys. Chem. — 2015. — Bd 229, N 5. — S. 759–780.
26. **Kee R. J., Rupley F. M., Miller J. A.** CHEMKIN-II: A Fortran chemical kinetics package for the analysis of gas phase chemical kinetics. — Sandia National Laboratories Report No. SAND 89–8009B. — 1989.
27. **Khare R. S., Parimalanathan S. K., Raghavan V., Narayanaswamy K.** A comprehensively validated compact mechanism for dimethyl ether oxidation: an experimental and computational study // Combust. Flame. — 2018. — V. 196. — P. 116–128.

*Поступила в редакцию 23.03.2020.*

*После доработки 20.07.2020.*

*Принята к публикации 03.08.2020.*

---