

УДК 536.46

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПЛАМЕНИ ТОПЛИВНОЙ СМЕСИ *n*-ГЕПТАН/ТОЛУОЛ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНО-ПУЧКОВОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ И КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Д. А. Князьков^{1,2}, Н. А. Славинская³, А. М. Дмитриев^{1,2}, А. Г. Шмаков^{1,2},
О. П. Коробейничев¹, У. Ридель³

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

²Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск

³Германский центр авиации и космонавтики, Институт технологий горения, 70569 Штутгарт, Германия

Методом зондовой молекулярно-пучковой масс-спектрометрии измерены профили молярных концентраций реагентов, основных продуктов реакции и промежуточных веществ, в том числе прекурсоров полициклических ароматических углеводородов, в пламени предварительно перемешанной богатой (коэффициент избытка горючего 1.75) смеси *n*-гептан/толуол/O₂/Ar, стабилизированном на плоской горелке при атмосферном давлении. Отношение объемов жидкостей *n*-гептан/толуол в топливной смеси составляло 7 : 3. Проведено моделирование химической структуры пламени с применением детального механизма химических реакций, проверенного на экспериментальных данных других авторов по горению смеси *n*-гептан/толуол и включающего в себя реакции образования полициклических ароматических углеводородов. Механизм расширен перекрестными реакциями с участием производных *n*-гептана и толуола. В целом получено удовлетворительное согласие новых экспериментальных данных и результатов численного моделирования, однако обнаружены расхождения между измеренными и рассчитанными профилями молярных долей некоторых соединений. Анализ показал, что в пламени смеси *n*-гептан/толуол основными реакциями, приводящими к образованию соединений низшего ароматического ряда (бензол и фенил), являются реакции, типичные для пламени чистого толуола.

Ключевые слова: образование предшественников сажи, детальный механизм реакций, *n*-гептан, толуол, молекулярно-пучковая масс-спектрометрия.

DOI 10.15372/FGV20160203

ВВЕДЕНИЕ

Углеводородные топлива, применяемые на практике, представляют собой сложные смеси нескольких сотен различных углеводородов. До настоящего времени химико-кинетические процессы, происходящие при горении этих веществ, и взаимодействие между ними в смеси реального топлива в полной мере не изучены. Для установления оптимального состава суррогатной топливной смеси, который бы имитировал свойства реальных топлив при горении, необходимо определить критерии выбора со-

ответствующих компонентов исходной формулы суррогатных топлив [1, 2]. Одним из таких критериев является пороговый индекс сажеобразования. Этот эмпирический параметр, вычисляемый на основе данных по определению точки дымления пламени того или иного горючего, используется для классификации топлив по их способности образовывать сажу, причем он сильно зависит от концентрации ароматических компонентов в горючем [3]. Так как индекс сажеобразования является эмпирическим, он не может быть использован для проверки химико-кинетических механизмов, разработанных для моделирования образования полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) при горении различных топлив. ПАУ считаются предшественниками сажи в процессах горения [4–6]. Профили концентраций ПАУ, измеренные в пламени при различных условиях, дают важную информацию для построения

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке СО РАН в рамках комплексной программы фундаментальных исследований по химическим наукам № П.2.

© Князьков Д. А., Славинская Н. А., Дмитриев А. М., Шмаков А. Г., Коробейничев О. П., Riedel U.¹, 2016.

¹German Aerospace Center (DLR), Institute of Combustion Technology, 70569 Stuttgart, Germany.

химико-кинетических механизмов образования сажевых прекурсоров.

В последнее время были разработаны различные суррогатные смеси и детальные механизмы реакций для моделирования горения реальных топлив [7–9]. Как правило, в этих моделях рассматриваются углеводороды четырех основных семейств (нормальные и изоалканы, алкены, нафтены, ароматические углеводороды), что позволяет проводить расчеты различных характеристик горения (время задержки воспламенения, скорость распространения пламени, профили молярных концентраций соединений в пламени и т. д.). Предсказание образования вредных веществ при горении, таких как оксиды азота (NO_x), CO_2 и сажа, является более сложной задачей из-за гораздо большего размера моделей необходимых механизмов реакций (NO_x , ПАУ) и сложности всего процесса (ПАУ). Смесь простейшего замещенного ароматического соединения (толуола, C_7H_8) и «наименьшего» n -алкана с длинной цепью (n -гептана, $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$) рассматривается как простейший суррогат дизельного топлива или бензина [10] и может эффективно использоваться для исследования образования и концентрации ПАУ в двигателях. Кроме того, смесь n -гептан/толуол лучше воспроизводит свойства реальных топлив, чем смесь изооктан/ n -гептан [11]. Следует отметить, что горение смесей толуол/ n -гептан широко исследовалось экспериментально и численно (см., например, [12–16] и библиографию в этих работах). В частности, в ряде работ изучалось самовоспламенение таких смесей в HCCI-двигателях (двигателях с самовоспламенением однородной горючей смеси) [11], ударных трубах [13] и установках быстрого сжатия [14, 15]. Были предложены [17, 18] детальные химико-кинетические модели для смесей n -гептан/изооктан/толуол, оптимизированные на основе данных этих экспериментов. Несмотря на предпринятые усилия, химико-кинетические модели не позволяют в настоящее время точно рассчитать профили концентрации ПАУ и сажи в продуктах горения при различных условиях. Широко распространенные химико-кинетические модели образования ПАУ в газовой фазе [17, 18] не содержат таких компонентов, как толуол и метилнафталин [19], — весьма важных соединений в реальных топливах, поскольку их молекулы слишком велики (имеют относительно сложную структуру и сравнительно большое число

атомов). Предложенная в работе [13] модель содержит эти компоненты, но она не была проверена на экспериментальных данных по концентрации ароматических молекул. Недавно был разработан детальный механизм реакций горения углеводородов C_1 и C_2 и роста ПАУ до пяти ароматических колец, который не имеет упомянутых выше [19, 20] недостатков. Этот механизм был проверен на экспериментальных данных, полученных для 19 различных ламинарных пламен углеводородов C_1 и C_2 , показано их хорошее качественное и количественное согласие с результатами расчета.

Несмотря на то, что образование сажи является критической проблемой, например, для авиационных камер сгорания, в литературе трудно найти измеренные профили концентрации ПАУ для проверки моделей горения суррогатов топлив. Авторы работы [21] измерили профили молярной концентрации промежуточных соединений в богатом пламени смеси n -гептан/толуол, стабилизированном на плоской горелке при пониженном давлении. Однако такие условия достаточно далеки от реальных. Таким образом, экспериментальное исследование структуры пламени n -гептан/толуол при более высоком давлении имеет очень важное значение.

В данной работе представлены результаты измерения и расчета профилей молярных концентраций различных соединений, включая предшественников ПАУ, в предварительно перемешанном богатом (коэффициент избытка горючего $\phi = 1.75$) пламени смеси n -гептан/толуол/ O_2/Ar (соотношение n -гептан/толуол равно 7 : 3 по объему жидкости), стабилизированном на плоской горелке при атмосферном давлении. Для моделирования использован расширенный химико-кинетический механизм, основанный на детальном механизме реакций, предложенном в [19, 20, 22]. Цель работы состоит в проверке предложенного механизма реакций для описания полученных новых экспериментальных данных, а также в установлении путей реакций, ответственных за образование ароматических соединений в пламени системы, моделирующей реальные топлива, т. е. имеющие в своем составе как ароматические, так и предельные неразветвленные углеводороды.

МЕХАНИЗМ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Механизм химических реакций, исполь-

Таблица 1

Перекрестные реакции, добавленные в механизм горения смеси *n*-гептан/толуол, и константы их скорости $k = AT^n \exp(-E_a/T)$ (единицы измерения: см³, с, К)

Обозначение	Реакция	<i>A</i>	<i>n</i>	<i>E_a</i> , Дж/моль
R1	$C_7H_8 + C_7H_{15} = C_7H_7 + C_7H_{16}$	$7.00 \cdot 10^{11}$	0	5 700
R2	$C_7H_8 + n-C_3H_7 = C_7H_7 + C_3H_8$	$3.00 \cdot 10^{11}$	0	5 700
R3	$C_7H_8 + n-C_4H_9 = C_7H_7 + nC_4H_{10}$	$4.00 \cdot 10^{11}$	0	5 700
R4	$C_7H_{16} + A1- = C_7H_{15} + A1$	$5.00 \cdot 10^{11}$	0	5 500
R5	$a-C_7H_{14} + C_7H_7 = C_7H_{13} + C_7H_8$	$3.50 \cdot 10^{11}$	0	5 500
R6	$c-C_7H_{14} + C_7H_7 = C_7H_{13} + C_7H_8$	$3.50 \cdot 10^{11}$	0	5 500
R7	$a-C_6H_{12} + C_7H_7 = C_6H_{11} + C_7H_8$	$3.00 \cdot 10^{11}$	0	5 600
R8	$C_5H_{10} + C_7H_7 = C_5H_9 + C_7H_8$	$2.00 \cdot 10^{11}$	0	5 600
R9	$C_4H_8 + C_7H_7 = n-C_4H_7 + C_7H_8$	$1.50 \cdot 10^{11}$	0	5 600
R10	$a-C_7H_{14} + A1- = C_7H_{13} + A1$	$3.50 \cdot 10^{11}$	0	4 850
R11	$c-C_7H_{14} + A1- = C_7H_{13} + A1$	$3.50 \cdot 10^{11}$	0	4 850
R12	$a-C_6H_{12} + A1- = C_6H_{11} + A1$	$3.00 \cdot 10^{11}$	0	4 850
R13	$C_5H_{10} + A1- = C_5H_9 + A1$	$2.00 \cdot 10^{11}$	0	4 400
R14	$C_4H_8 + A1- = n-C_4H_7 + A1$	$1.50 \cdot 10^{11}$	0	4 900
R15	$A1- + C_3H_6 = A1C_2H_3 + CH_3$	$1.50 \cdot 10^{11}$	0	5 350

зубый для моделирования окисления смеси *n*-гептан/толуол, является частью глобальной базы данных по химическим реакциям, разработанной в Институте технологий горения при Германском центре авиации и космонавтики (DLR). Эта кинетическая база данных имеет иерархическую структуру и постоянно развивается благодаря непрерывному адаптивному, расширению, тестированию и оптимизации. Рассматриваемая нами кинетическая база DLR включает в себя реакции окисления H₂, CO, CH₄, CH₃, C₂H₄, этанола, этана и расширена подмеханизмами окисления тяжелых углеводородов: пропана, *n*-C₄H₁₀, толуола, циклогексана, C₉H₁₈ (пропил-циклогексана), *n*-гептана, C₈H₁₈ (*n*-, *u*-изомеров), C₁₀H₂₂ (*n*-, *u*-изомеров), *u*-C₁₁H₂₄, *n*-C₁₂H₂₆ и *n*-C₁₆H₃₄. В целом базовый набор реакций представляет собой механизм горения углеводородов C₁–C₂ и образования ПАУ [19, 20]. Особенности подмеханизма для *n*-гептана (*n*-C₇H₁₆) описаны в работе [22], подмеханизм для толуола является частью механизма образования ПАУ [19, 20]. В этот механизм не было привнесено изменений, но были добавлены реакции *n*-гептана с радикалами и первичными продуктами разложе-

ния толуола и, наоборот, так называемые перекрестные реакции для учета взаимовлияния этих топлив на общую скорость расходования топливной смеси. Данные реакции представлены в табл. 1. Так как толуол проявляет малую реакционную способность при низкой температуре, предполагается, что перекрестные реакции важны только для высокотемпературных реакций между радикалами и олефинами, образующимися в ходе разложения *n*-гептана и толуола (R1–R3) и их производных, т. е. бензила (R5–R9) и фенила (R4, R10–R15). Энергии активации в уравнении Аррениуса для констант скорости реакций, приведенные в табл. 1, были оценены с помощью уравнения Поляни — Семенова [23]. Значения предэкспоненциальных факторов *A* получены на основе данных по окислению алканов [23] и учитывают поправки на изменение энтропии в ходе реакции.

Для проверки способности применяемого в настоящей работе механизма описывать результаты экспериментов использовались опубликованные экспериментальные данные по скорости распространения ламинарных пламен смесей толуол/воздух [24] и *n*-гептан/воздух [25–28], по самовоспламенению в ударной трубе

Таблица 2
Обозначения и структурные формулы
рассматриваемых в работе ароматических соединений

Название, обозначение	Брутто-формула	Структура
Фенил, А1–	C_6H_5	
Бензол, А1	C_6H_6	
Толуол	C_7H_8	
Бензил, C_7H_7	$C_6H_5CH_2$	
Стирол, $A1C_2H_3$	$C_6H_5C_2H_3$	
Аценафтилен, А2R5	$C_{12}H_8$	
Фенантрен, А3	$C_{14}H_{10}$	
Пирен, А4	$C_{16}H_{10}$	

смеси *n*-гептан/толуол [29], по профилям концентрации ПАУ [30] и объемной доле сажи [31]. Моделирование ламинарных пламен и задержек воспламенения выполнялось с помощью кодов PREMIX и SENKIN [32, 33] из программного пакета CHEMKIN-II. Условные обозначения и структурные формулы некоторых ароматических соединений приведены в табл. 2.

Рис. 1 иллюстрирует хорошее согласие расчета с экспериментальными данными по ламинарным скоростям горения смесей толуол/воздух [24] и *n*-гептан/воздух [25–28]. Модель также достаточно хорошо описывает экспериментальные результаты по задержке воспламенения смесей *n*-гептан/толуол [29] (рис. 2). На рис. 3 приведены профили молярных концентраций ароматических соединений,

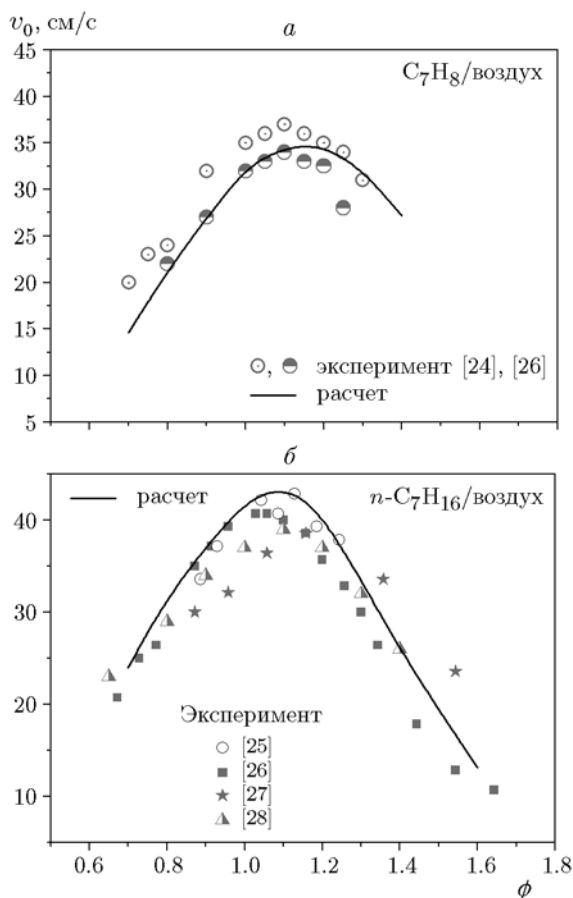


Рис. 1. Сравнение экспериментальных данных и результатов моделирования по скорости v_0 ламинарного распространения пламени толуола [24, 26] (а) и *n*-гептана [25–28] (б) в зависимости от коэффициента избытка горючего ϕ (исходная температура горючей смеси $T_0 = 298$ К, $p = 1$ бар)

измеренные в ламинарном пламени предварительно перемешанной смеси *n*-гептан/воздух [30] и рассчитанные по модели. Наблюдаемые расхождения результатов вблизи поверхности горелки могут быть связаны с погрешностями измерения температуры [30]. Результаты расчетов по модели сажеобразования [34] и измерений [31] объемной доли сажи в ламинарном пламени предварительно перемешанных смесей толуол/воздух с различными коэффициентами избытка горючего приведены на рис. 4. В целом, представленные на рис. 1–4 результаты демонстрируют способность предложенного механизма реакций описывать указанные параметры горения *n*-гептана и толуола.

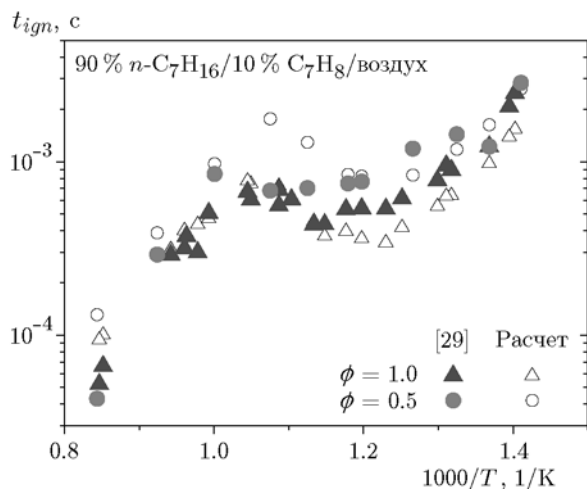


Рис. 2. Сопоставление измеренных [29] и рассчитанных времен задержки воспламенения смесей *n*-гептан/толуол ($p = 40$ бар)

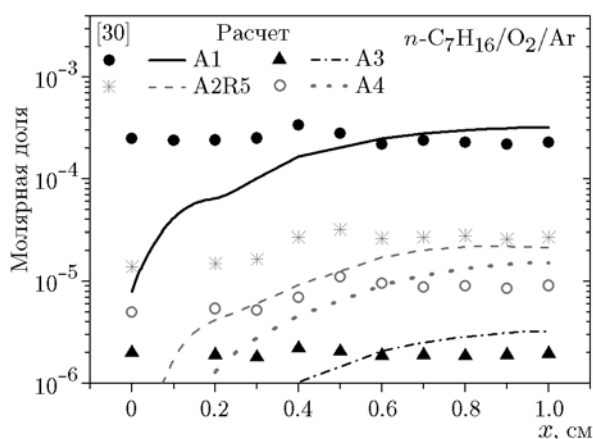


Рис. 3. Сравнение профилей молярной концентрации ароматических молекул, измеренных в предварительно перемешанном ламинарном пламени смеси *n*-гептан/ O_2 /Ar [30], с результатами расчета (x — расстояние от поверхности горелки, $p = 1$ бар, $\phi = 2.1$)

ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Ламинарное пламя предварительно перемешанной богатой смеси *n*-гептан/толуол/ O_2 /Ar стабилизировалось на плоской горелке Бота — Сполдинга при атмосферном давлении. Горелка представляла собой перфорированный (диаметр отверстий 0.5 мм, расстояние между центрами отверстий 0.7 мм) латунный диск диаметром 16 мм и толщиной 3 мм, закрепленный в латунном корпусе. Корпус горелки имел канал для циркуляции термостатирующей полиметилсилоксановой

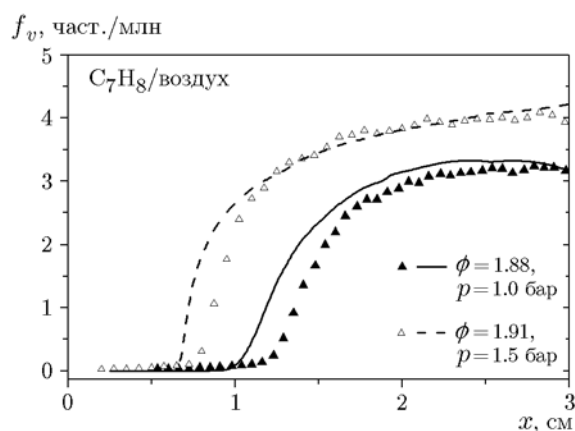


Рис. 4. Сопоставление экспериментальной [31] (точки) и рассчитанной (линии) объемной концентрации сажи (f_v) в ламинарном пламени предварительно перемешанных смесей толуол/воздух:

$T_0 = 298$ К; расчет проводился по описанному в работе механизму реакций в сочетании с моделью сажеобразования [34]

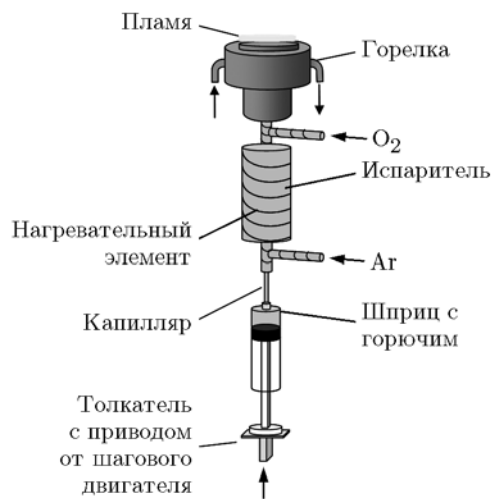


Рис. 5. Схематическое изображение горелки и системы подачи жидкого горючего

жидкости (силиконового масла). Температура жидкости поддерживалась равной 120 °С при помощи термостата. Потoki аргона и кислорода регулировались калиброванными регуляторами массового расхода газов (MKS Instruments Inc.). Горелка и система подачи и испарения жидкого горючего схематично показаны на рис. 5. Жидкие *n*-гептан и толуол предварительно смешивались в пропорции по объему 7 : 3 и с помощью шприца, приводимого в действие шаговым

двигателем, подавались в испаритель через стальной капилляр. Поток аргона также пропусклся через испаритель. Испаритель представлял собой сосуд из пирекса, наполненный стальными шариками и оснащенный электрическим нагревателем. Температура внутри испарителя поддерживалась равной 90 °С. Такая температура достаточно высока, чтобы обеспечить полное испарение *n*-гептана и толуола, которые непрерывно поступают в испаритель, но в то же время не превышает температуру кипения исследуемых топлив (98.42 °С для *n*-гептана и 110.6 °С для толуола). Это позволяло предотвратить их кипение в капилляре и, таким образом, обеспечивало стабильную подачу паров топлива в горелку. В линии между испарителем и горелкой имелся ввод для подачи кислорода в газовую смесь *n*-гептан/толуол/Ar. Температура этой линии поддерживалась равной 120 °С с помощью электрического нагревателя. Температуру поверхности горелки, линии подачи горючей смеси и испарителя контролировали с помощью медно-константановых термопар. Состав горючей смеси исследуемого пламени был следующим: *n*-гептан/толуол/O₂/Ar = 2.29/1.36/21.36/75 % (коэффициент избытка горючего $\phi = 1.75$). Общий поток горючей смеси через горелку составлял 0.92 станд. л/мин (16.5 см³/с при комнатной температуре 20 °С).

Для измерения молярных концентраций различных соединений в пламени в зависимости от высоты над горелкой использовался метод молекулярно-пучковой масс-спектрометрии (МППМС) с мягкой ионизацией электронным ударом. Детальное описание МППМС-установки и методики измерения приведены в наших предыдущих работах [35]. Ранее эта установка уже использовалась для изучения структуры пламени при атмосферном давлении (см., например, [36]). Отбор пробы из пламени проводился коническим кварцевым зондом с внутренним углом раствора 40° и диаметром отверстия 0.08 мм. Толщина стенки зонда у кончика составляла 0.08 мм, что позволяло минимизировать теплотери из области пробоотбора в зонд и вносить минимальные возмущения в пламя. При расширении газа внутри пробоотборника формируется молекулярный пучок, который, прежде чем попасть в зону мягкой ионизации электронами (разброс по энергии ионизирующих электро-

нов ± 0.25 эВ), проходит через скиммер, модулятор и коллиматор. Состав образовавшихся ионов анализировался с помощью квадрупольного масс-спектрометра. Применение мягкой ионизации позволяет исключить вклады фрагментированных ионов в различные пики масс, значительно облегчая идентификацию продуктов горения. Энергия ионизирующих электронов подбиралась индивидуально для каждого анализируемого соединения таким образом, чтобы иметь достаточно высокое соотношение сигнал/шум для соответствующего пика массы (как правило, материнского) и при этом не вносить в этот пик вклад от фрагментированных ионов других соединений.

Расчет молярных концентраций промежуточных соединений из значений интенсивности соответствующих пиков масс осуществлялся методом отношения сечений ионизации (МОСИ) из работы [37]. Эта процедура детально описана в нашей предыдущей работе [36], поэтому ниже приведено только ее краткое описание. Интенсивность сигнала (I) и молярная доля (X) каждого компонента при данной температуре связаны простым соотношением с помощью коэффициента чувствительности (S): $I = SX$. Коэффициент S пропорционален $\sigma(E)$ — сечению ионизации данного компонента электроном с энергией E . Таким образом, молярную долю i -го промежуточного соединения X_i можно вычислить из следующего соотношения: $I_i/I_S = [\sigma_i(E_i)/\sigma_S(E_S)][X_i/X_S]$, где индекс S соответствует ближайшему по отношению m/z компоненту с известной молярной долей. Значения сечений ионизации при заданной энергии электронов взяты из базы данных NIST (Национальный институт стандартов и технологий, США) по сечениям ионизации электронным ударом [38]. Для тех соединений, которые отсутствовали в базе NIST, сечения ионизации оценивали методом, описанным в работе [39]. Калибровочные коэффициенты для реагентов определяли при помощи калибровочных газовых смесей известного состава. Молярные доли основных продуктов (CO, CO₂, H₂, H₂O) вычисляли исходя из трех уравнений материального баланса по элементам C, O, H и из определенного по приведенной выше формуле отношения молярных долей CO и CO₂ в зоне конечных продуктов. Оценки показали, что погрешность определения в пламени молярных концентраций реагентов и основных стабильных продуктов горения (*n*-гептан, то-

луол, O_2 , CO , CO_2 , H_2O) составляет примерно $\pm 15\%$ от соответствующих максимальных значений. Погрешность измерения интенсивности массового пика с $m/z = 2$, соответствующего молекулярному водороду, была несколько больше (примерно $\pm 30\%$), чем остальных стабильных компонентов, из-за достаточно высокого фонового сигнала. Это связано с тем, что скорость откачки H_2 значительно ниже, чем других соединений, поскольку его коэффициент диффузии больше. Для остальных соединений молярная доля определена с точностью до коэффициента 2.

Температурные профили в пламени измеряли при помощи Pt/Pt + 10 % Rh термопары, изготовленной из проволоки диаметром 0.02 мм. Длина плеча термопары составляла 3 мм, что позволило пренебречь теплопотерями в холодные концы термопары. Для предотвращения каталитических реакций на поверхности термопары ее покрывали тонким слоем SiO_2 . Толщина термопары вместе с покрытием составляла 0.05 мм. Описание конструкции узла крепления термопары приведено в работе [35]. Для учета потерь тепла термопарой за счет излучения температурную поправку вычисляли методом, предложенным в работах [40, 41]. При измерении температуры в пламени спай термопары находился на фиксированном расстоянии (0.2 мм) от кончика пробоотборника. Таким образом, был получен профиль температуры пламени, возмущенного пробоотборником. Затем этот профиль использовали в качестве входных данных для моделирования химической структуры пламени, что позволило учесть в расчетах тепловые возмущения, вносимые в пламя пробоотборником. Газодинамические возмущения пламени пробоотборником учитывали так же, как в наших предыдущих работах [36, 42]: путем сдвига всех измеренных профилей концентрации по направлению к горелке на величину $Z \approx d\sqrt{\frac{Q}{Sv}}$, где d — диаметр отверстия, Q — объемный расход газа через отверстие, S — площадь отверстия, v — линейная скорость газа, набегающего на зонд [43]. Максимальная величина сдвига соответствовала положению зонда вблизи горелки и для используемого нами пробоотборника не превышала 0.3 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Все соединения, профили концентрации

которых получены в этой работе, приведены в табл. 3. В таблицу включены также значения энергии ионизации этих соединений, ссылки на литературные источники по оценке сечений ионизации, значения энергии ионизирующих электронов и метод калибровки. Следует отметить, что мы проводили измерение профилей интенсивности пиков большего количества соединений, чем приведено в табл. 3. В частности, мы пытались измерить промежуточные продукты горения толуола и n -гептана с $106 \leq m/z \leq 182$ (в основном это соединения с 1–2 ароматическими кольцами), однако профили их интенсивности оказались со слишком низким соотношением сигнал/шум, и потому мы их здесь не приводим. Выбор энергии ионизирующих электронов для многих соединений, перечисленных в табл. 3, обоснован нами в работе [36]. Мы также проводили специальные измерения с целью определить вклад фрагментированных ионов от n -гептана и толуола во все измеряемые пики масс, относящиеся к промежуточным соединениям. При наличии такого вклада его вычитали из измеренного в пламени сигнала соответствующего пика массы.

На рис. 6 приведены рассчитанные и измеренные профили молярных концентраций реагентов и основных продуктов в пламени, а также измеренный профиль температуры пламени. Модель удовлетворительно, в пределах погрешности измерений, описывает профили n -гептана, толуола и основных продуктов горения: CO_2 , CO , O_2 , H_2 , H_2O . Некоторое расхождение (хотя и в пределах погрешности измерений) наблюдается лишь для CO и CO_2 в конечной зоне пламени. Это может быть связано с тем, что при оценке молярной доли основных продуктов пламени в конечной зоне по уравнениям материального баланса предполагалось, что концентрации всех углеродсодержащих соединений, кроме CO и CO_2 , равны нулю. Как видно из рис. 6, ширина зоны пламени составляет ≈ 1.5 мм. Обращает на себя внимание тот факт, что зона расходования n -гептана немного меньше, чем толуола. Это обусловлено более высокой стабильностью толуола, распад которого происходит в основном только в реакциях с радикалами H , O , OH , тогда как n -гептан участвует не только в реакциях с этими радикалами, но и подвергается термическому распаду.

На рис. 7 сопоставлены измеренные и рассчитанные профили молярных концентраций

Таблица 3

Соединения, измеренные в пламени предварительно перемешанной богатой смеси *n*-гептан/толуол/O₂/Ar

<i>m/z</i>	Соединение	Название	ЭИ, эВ	$\sigma(E)$	ЭИЭ, эВ	Метод калибровки
2	H ₂	Водород	15.43	[37]	16.65	Математический баланс по Н
16	CH ₄	Метан	12.71	[37]	14.35	МОСИ по H ₂ O
18	H ₂ O	Вода	12.62	[37]	15.4	Математический баланс по О
26	C ₂ H ₂	Ацетилен	11.41	[37]	12.3	МОСИ по C ₂ H ₄
28	CO	Оксид углерода	14.01	[37]	15.4	Математический баланс по С
28	C ₂ H ₄	Этилен	10.53	[37]	12.3	Прямая
32	O ₂	Кислород	12.07	[37]	14.35	Прямая
39	C ₃ H ₃	Пропаргил	8.68	[37]	12.3	МОСИ по O ₂
40	C ₃ H ₄	Аллен	10.22	[37]	12.3	МОСИ по O ₂ , не разделены
40	C ₃ H ₄	Пропин	10.48	[37]		
40	Ar	Аргон	15.76	—	16.3	Прямая
42	C ₃ H ₆	Пропен	9.74	[37]	12.3	МОСИ по O ₂ , не разделены
42	CH ₂ CO	Кетен	9.6	[39]		
44	CO ₂	Диоксид углерода	13.80	[37]	15.4	Математический баланс по С
50	C ₄ H ₂	Диацетилен	10.18	[37]	12.3	МОСИ по CO ₂
52	C ₄ H ₄	Винилацетилен	9.63	[37]	12.3	МОСИ по CO ₂
54	C ₄ H ₆	1,3-Бутадиен	9.23	[37]	12.3	Прямая
56	C ₄ H ₈	1-Бутен	9.86	[37]	12.3	МОСИ по C ₄ H ₆ , не разделены
56	C ₄ H ₈	2-Бутен	9.38	[37]		
65	C ₅ H ₅	Циклопентадиенил	8.4	[39]	14.35	МОСИ по C ₄ H ₆
70	C ₅ H ₁₀	1-Пентен	9.52	[39]	12.3	МОСИ по C ₄ H ₆ , не разделены
70	C ₅ H ₁₀	2-Пентен	9.01	[39]		
78	C ₆ H ₆	Бензол	9.37	[37]	12.3	МОСИ по C ₄ H ₆
92	C ₇ H ₈	Толуол	8.8	—	15.4	Прямая
94	C ₆ H ₅ OH	Фенол	8.5	[39]	14.35	МОСИ по толуолу
100	<i>n</i> -C ₇ H ₁₆	<i>n</i> -Гептан	10.35	—	15.4	Прямая
104	C ₆ H ₅ C ₂ H ₃	Стирол	8.46	[39]	16.65	МОСИ по толуолу

Примечания. ЭИ — энергия ионизации, справочные данные; $\sigma(E)$ — сечение ионизации электронным ударом, приведены ссылки; ЭИЭ — энергия ионизирующих электронов; МОСИ — метод отношения сечений ионизации.

метана CH₄, этилена C₂H₄, ацетилена C₂H₂, пропаргильного радикала C₃H₃, винилацетилена C₄H₄, 1,3-бутадиена C₄H₆, диацетилена C₄H₂, циклопентадиенила C₅H₅, бензола C₆H₆, фенола C₆H₅OH, стирола C₆H₅C₂H₃. Соединения, соответствующие массовым пикам 40 (аллен + пропин), 42 (пропен + кетен), 56

(1-бутен + 2-бутен), не были разделены из-за очень малого различия потенциалов ионизации соответствующих компонентов, профили их суммарной молярной концентрации также приведены на рис. 7. Как видно из рисунка, механизм достаточно хорошо (в пределах экспериментальной ошибки) описывает профили

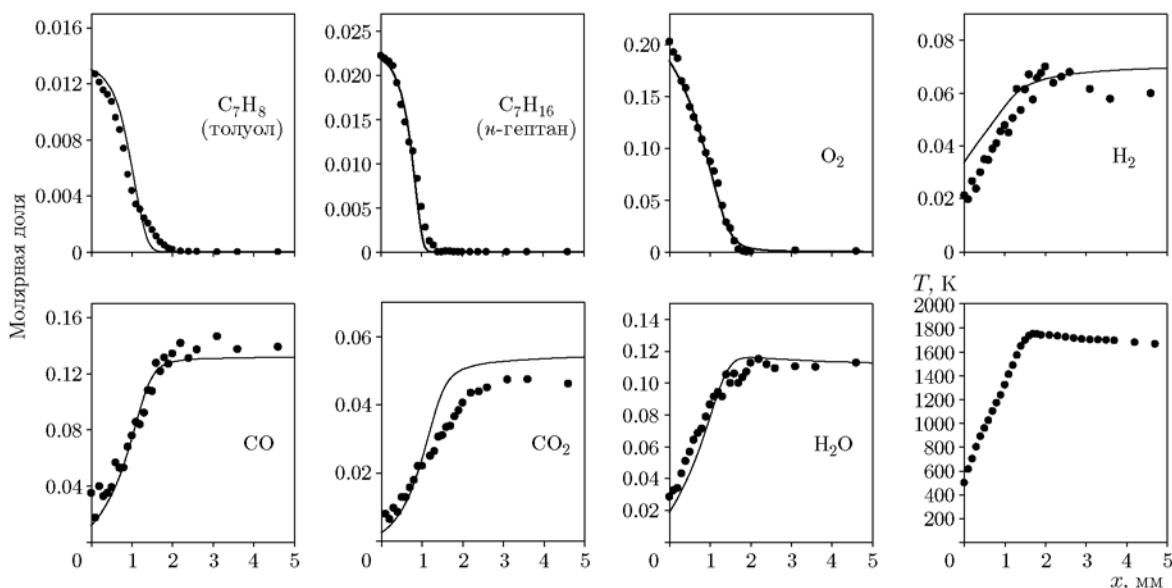


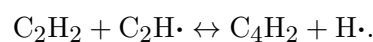
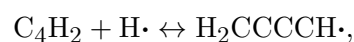
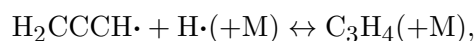
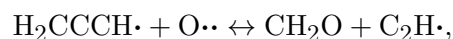
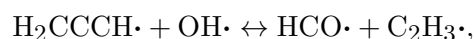
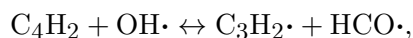
Рис. 6. Профили молярной концентрации реагентов основных продуктов, а также профиль температуры в пламени предварительно перемешанной смеси *n*-гептан/толуол/O₂/Ar:

точки — эксперимент, линии — моделирование

следующих промежуточных соединений: метана, этилена, C₃H₄ (смесь изомеров), смеси пропена и кетена, бутена (смесь изомеров), фенола и стирола. Тем не менее следует отметить, что для таких соединений, как ацетилен, пропаргил, диацетилен, механизм не обеспечивает даже качественного согласия с экспериментом. В частности, измерения показывают, что эти соединения полностью расходуются в конечной зоне пламени, тогда как модель дает относительно высокий уровень их молярной концентрации в этой зоне и, кроме того, существенно завышает максимальное ее значение. Профили молярной доли остальных, не упомянутых выше промежуточных компонентов пламени модель довольно хорошо описывает на качественном уровне (правильно описывает форму профилей), однако расчеты максимальных значений молярной доли не согласуются с измерениями. Так, для 1,3-бутадиена и бензола модель более чем вдвое завышает максимальные значения, а для винилацетилена и циклопентадиенила занижает их более чем в два раза.

Несмотря на указанные расхождения между результатами эксперимента и расчета, следует сказать, что используемый механизм, который разрабатывался в первую очередь для описания процессов образования предшественников сажи, адекватно описывает новые дан-

ные по структуре пламени топливной смеси *n*-гептан/толуол. Анализ чувствительности концентраций различных компонентов к константам скорости различных реакций показал, что вышеупомянутые расхождения с экспериментом по ацетилену, пропаргилу, диацетилену можно устранить, если в свете новых данных обновить константы скорости следующих реакций:



В настоящей версии механизма для них заданы константы скорости, рекомендованные в [44]. Однако в рамках данной работы модификация констант скорости этих и ряда других реакций не проводилась, поскольку это имеет смысл

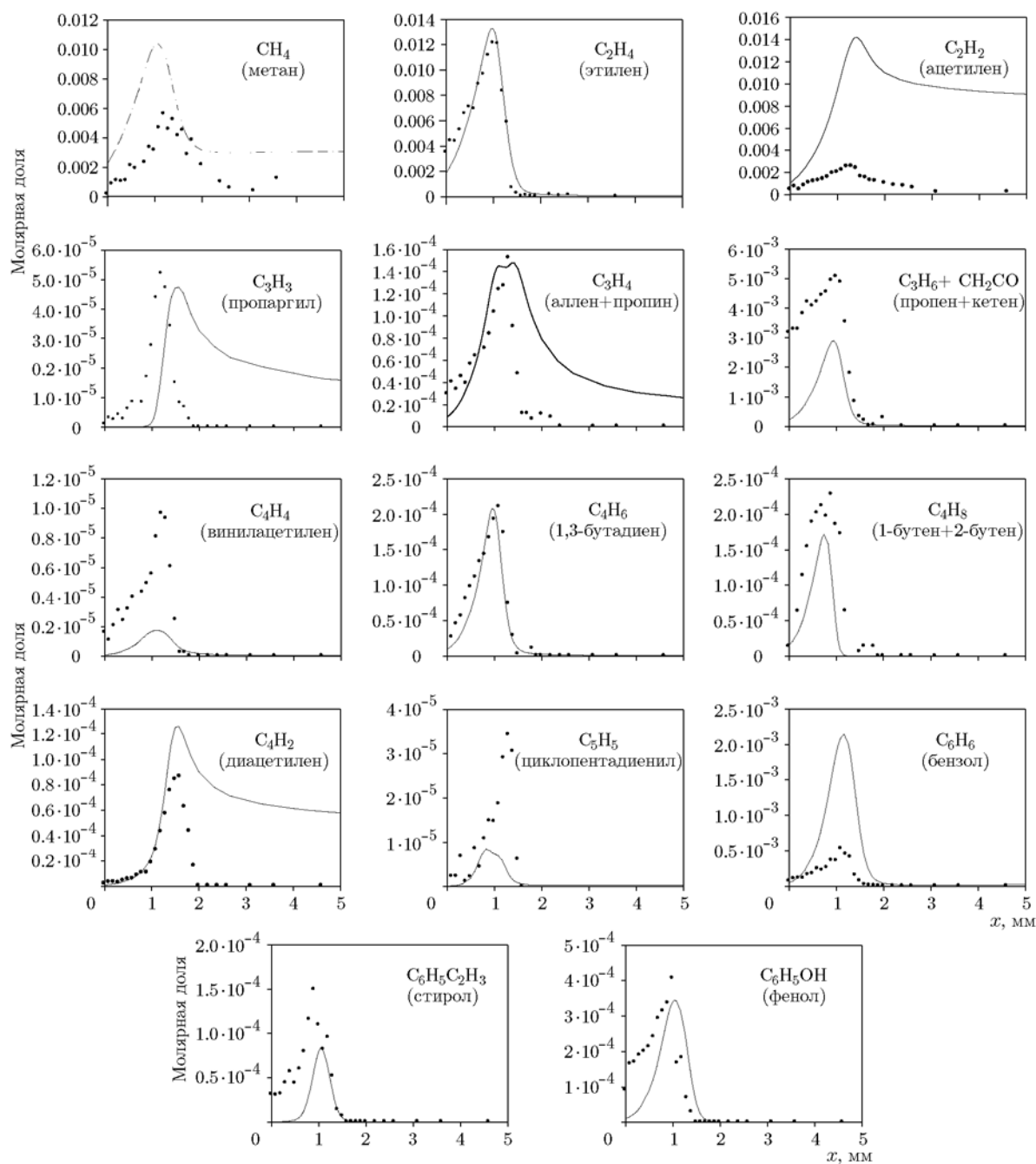


Рис. 7. Профили молярной концентрации промежуточных продуктов в пламени предварительно перемешанной смеси *n*-гептан/толуол/O₂/Ar:

точки — эксперимент, линии — моделирование

делать только после сопоставления с гораздо большим набором экспериментальных данных, в частности с данными по структуре пламен других типов, что является предметом наших будущих исследований.

Как известно, образование полицикличе-

ских ароматических соединений в пламенах начинается прежде всего с образования отдельных ароматических колец (бензола, фенильного радикала), поэтому химия их образования в пламенах, особенно богатых горючих смесей, представляет большой интерес, в том числе

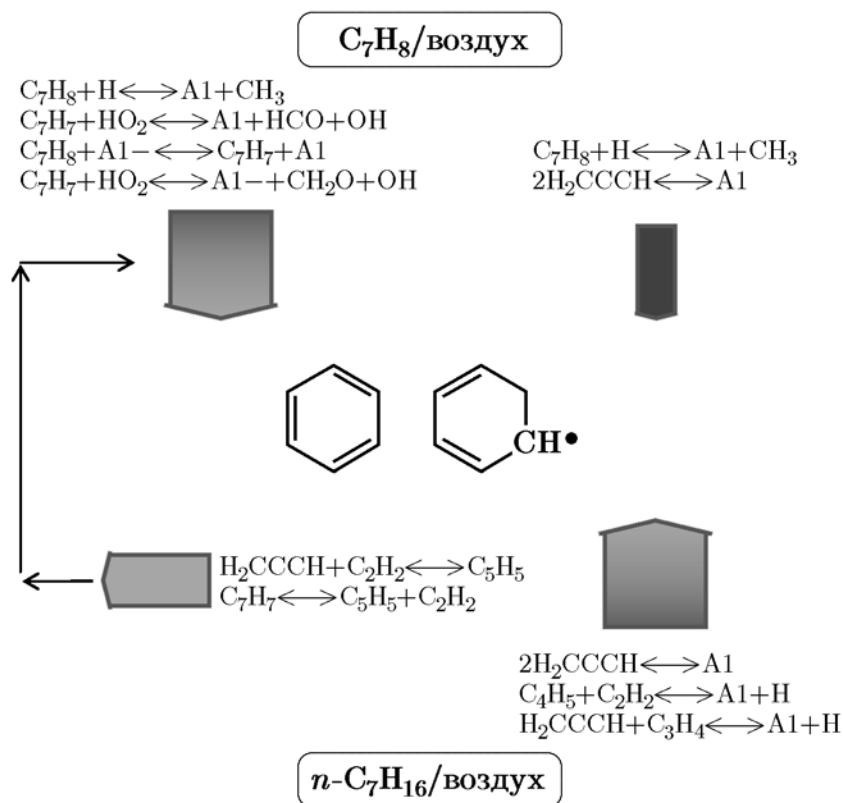


Рис. 8. Основные пути образования первого ароматического кольца (бензола, фенильного радикала) в пламени толуола [31] и *n*-гептана [30]

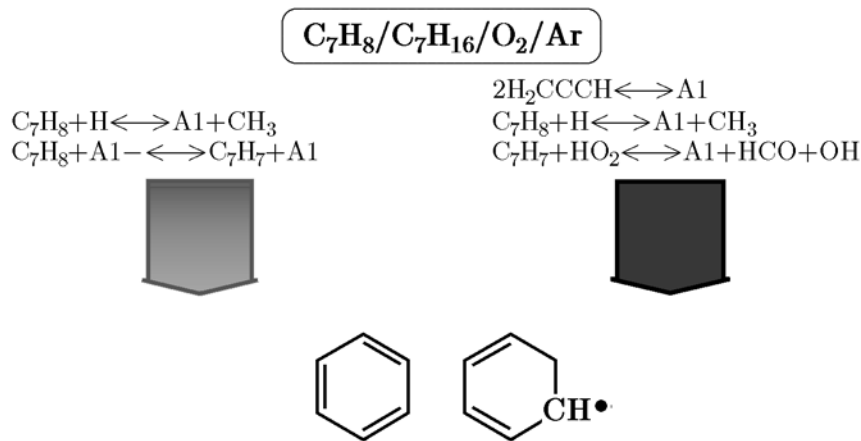


Рис. 9. Основные пути образования первого ароматического кольца в пламени смеси *n*-гептан/толуол, исследуемом в этой работе

в исследуемой в настоящей работе модельной системе. Для установления реакций, наиболее сильно влияющих на скорость образования бензола и фенильного радикала в богатом пламени топливной смеси *n*-гептан/толуол, был проведен анализ путей реакций. Сначала, для луч-

шего понимания процесса образования ароматических молекул, были проанализированы пути образования бензола и фенила в пламени *n*-гептана [30] (см. рис. 3) и толуола [31] (см. рис. 4). Результат анализа представлен в виде схемы на рис. 8. Затем было проведено срав-

нение с соответствующими путями в исследуемом пламени смеси *n*-гептан/толуол, которые схематично изображены на рис. 9. Подобное сравнение возможно, поскольку параметры этих пламен достаточно близки. При анализе путей реакций были рассмотрены три зоны пламени (три значения температуры пламени): зона предварительного подогрева, основная зона реакций и конечная зона пламени. Ширина и степень затемненности стрелок на рис. 8 и 9 дают качественное представление о важности различных путей реакций и их связи с зонами горения. Наиболее темный цвет соответствует конечной зоне пламени.

Согласно рис. 8 в пламени толуол/воздух образование первого ароматического кольца в зоне предварительного подогрева и основной зоне реакций происходит большей частью в реакциях толуола с радикалом H, а также через образование бензильного радикала (C_7H_7), который превращается в бензол и фенил в реакциях с HO_2 . В конечной зоне пламени в образовании бензола доминирует реакция $C_7H_8 + H \leftrightarrow A1 + CH_3$, однако важна также реакция рекомбинации пропаргильных радикалов (H_2CCCH).

В отличие от пламени толуола, в пламени *n*-гептана образование бензола происходит в основном в реакциях малых резонансно-стабилизированных радикалов (см. рис. 8). Другой немаловажный канал образования первого ароматического кольца в этом пламени обеспечивает цепочка реакций через образование бензила путем взаимодействия циклопентадиенильных радикалов с ацетиленом (см. рис. 8). Затем бензил аналогично тому, как это описано выше для пламени толуола, рекомбинирует с радикалами HO_2 с образованием бензола или фенила. Этот канал характерен для зоны предварительного подогрева.

Пути образования бензола в пламени смеси *n*-гептан/толуол, показанные на рис. 9, в целом аналогичны описанным выше путям для пламени толуола (см. рис. 8). Но некоторые различия все же имеются. В частности, при горении смеси *n*-гептан/толуол в конечной зоне пламени доминирует реакция рекомбинации пропаргильных радикалов $2H_2CCCH \leftrightarrow A1$, а также большую роль играет реакция бензила с HO_2 : $C_7H_7 + HO_2 \leftrightarrow A1 + HCO + OH$. Это можно объяснить высокой концентрацией C_7H_7 , который образуется в двух параллельных каналах на предыдущих стадиях горения:

в реакциях отщепления атома H от толуола и в реакции циклопентадиенила с ацетиленом $C_5H_5 + C_2H_2 \leftrightarrow C_7H_7$. Это означает, что пути образования бензола в исследуемом пламени представляют собой комбинацию путей, наблюдаемых в пламенах индивидуальных топлив; однако доминируют все же пути реакций, типичные для пламени толуола.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом зондовой молекулярно-пучковой масс-спектрометрии измерены профили молярных концентраций реагентов и промежуточных соединений, в том числе прекурсоров ПАУ, в ламинарном пламени предварительно перемешанной богатой ($\phi = 1.75$) смеси *n*-гептан/толуол/ O_2 /Ar, стабилизированном на плоской горелке при атмосферном давлении. Разработанный ранее детальный химико-кинетический механизм, описывающий горение смеси *n*-гептан/толуол и образование ПАУ, дополнен перекрестными реакциями для производных *n*-гептана и толуола и использован для моделирования новых экспериментальных данных. Анализ путей реакций показал, что в пламени смеси *n*-гептан/толуол в образовании первого ароматического кольца (бензол и фенил) доминируют реакции, типичные для пламени чистого толуола. Хотя в целом получено удовлетворительное согласие между результатами расчета и эксперимента, наблюдаемые расхождения между измеренными и рассчитанными профилями молярной концентрации некоторых соединений указывают на необходимость дальнейшего совершенствования механизма. Представленные в работе экспериментальные данные могут быть использованы для проверки других химико-кинетических механизмов горения *n*-гептана и толуола.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Pitz W. J., Mueller C. J.** Recent progress in the development of diesel surrogate fuels // Prog. Energy Combust. Sci. — 2011. — V. 37, N 3. — P. 330–350.
2. **Slavinskaya N. A., Riedel U., Saibov E., Kannaiyan K.** Surrogate model design for GtL kerosene // AIAA Paper N 2012-0977, 50th Aerospace Science Meeting & Exhibit, Nashville, TN, USA, 2012.

3. **Calcote H. F., Manos D. M.** Effect of molecular structure on incipient soot formation // *Combust. Flame.* — 1983. — V. 49, N 1-3. — P. 289–304.
4. **Bockhorn H., Schäfer T.** Growth of Soot Particles in Premixed Flames by Surface Reactions. — Berlin: Springer-Verlag, 1994. — P. 253–274. — (Springer Ser. in Chem. Phys.; V. 59).
5. **Richter H., Howard J. B.** Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot — a review of chemical reaction pathways // *Prog. Energy Combust. Sci.* — 2000. — V. 26, N 4-6. — P. 565–608.
6. **Frenklach M.** Reaction mechanism of soot formation in flames // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2002. — V. 4, N 11. — P. 2028–2037.
7. **Dagaut P., Cathonnet M.** The ignition, oxidation, and combustion of kerosene: A review of experimental and kinetic modeling // *Prog. Energy Combust. Sci.* — 2006. — V. 32, N 1. — P. 48–92.
8. **Dooley S., Wona S. H., Heyne J., Farouk T. I., Ju Y., Dryer F. L., Kumar K., Hui X., Sung C.-J., Wang H., Oehlschlaeger M. A., Iyer V., Iyer S., Litzinger T. A., Santoro R. J., Malewicki T., Brezinsky K.** The experimental evaluation of a methodology for surrogate fuel formulation to emulate gas phase combustion kinetic phenomena // *Combust. Flame.* — 2012. — V. 159, N 4. — P. 1444–1466.
9. **Naik C. V., Dean A. M.** Detailed kinetic modeling of ethane oxidation // *Combust. Flame.* — 2006. — V. 145, N 1-2. — P. 16–37.
10. **Farrell J. T., Cernansky N. P., Dryer F. L., Friend D. G., Hergart C. A., Law C. K., McDavid R. M., Mueller C. J., Patel A. K., Pitsch H.** Development of an experimental database and kinetic models for surrogate diesel fuels // *SAE Paper 2007-01-0201.* — 2007.
11. **Kalghatgi G. T.** Auto-ignition quality of practical fuels and implications for fuel requirements of future SI and HCCI engines // *SAE Paper 2005-01-0239.* — 2005.
12. **Andrae J. C. G., Johansson D., Björnbohm P., Risberg P., Kalghatgi G.** Co-oxidation in the auto-ignition of primary reference fuels and *n*-heptane/toluene blends // *Combust. Flame.* — 2005. — V. 140, N 4. — P. 267–286.
13. **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.
14. **Di Sante R.** Measurements of the auto-ignition of *n*-heptane/toluene mixtures using a rapid compression machine // *Combust. Flame.* — 2012. — V. 159, N 1. — P. 55–63.
15. **Vanhove G., Petit G., Minetti R.** Experimental study of the kinetic interactions in the low-temperature autoignition of hydrocarbon binary mixtures and a surrogate fuel // *Combust. Flame.* — 2006. — V. 145, N 3. — P. 521–532.
16. **Sakai Y., Miyoshi A., Koshi M., Pitz W. J.** A kinetic modeling study on the oxidation of primary reference fuel–toluene mixtures including cross reactions between aromatics and aliphatics // *Proc. Combust. Inst.* — 2009. — V. 32. — P. 411–418.
17. **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. 116-117, N 1-6. — P. 211–287.
18. **Appel J., Bockhorn H., Frenklach M.** Kinetic modeling of soot formation with detailed chemistry and physics: laminar premixed flames of C₂ hydrocarbons // *Combust. Flame.* — 2000. — V. 121, N 1-2. — P. 122–136.
19. **Slavinskaya N. A., Riedel U., Dworkin S. B., Zhang Q., Thomson M. J.** Detailed numerical modeling of PAH formation and growth in non-premixed ethylene and ethane flames // *Combust. Flame.* — 2012. — V. 159, N 3. — P. 979–995.
20. **Slavinskaya N. A., Frank P.** A modelling study of aromatic soot precursors formation in laminar methane and ethene flames // *Combust. Flame.* — 2009. — V. 156, N 9. — P. 1705–1722.
21. **Xu H., Yao C., Xu G., Wang Z., Jin H.** Experimental and modelling 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.
22. **Slavinskaya N. A., Noll B.** Skeletal mechanisms for *n*-heptane combustion // *Proc. of ASME Turbo Expo 2006, Barcelona, Spain, 2006.* — Paper N GT2006-90958. — V. 1. — P. 743–752.
23. **Denisov E. T., Sarkisov O. M., Likhtenshtein G. I.** *Chemical Kinetics: Fundamentals and Recent Developments.* — New York, NY, USA: Elsevier Science, 2003.
24. **Davis S. G., Law C. K.** Determination of and fuel structure effects on laminar flame speeds of C₁ to C₈ hydrocarbons // *Combust. Sci. Technol.* — 1998. — V. 140, N 1-6. — P. 427–449.
25. **Heimel S., Weast R. C.** Effect of initial mixture temperature on the burning velocity of benzene-air, *n*-heptane-air, and isooctane-air mixtures // *Proc. Combust. Inst.* — 1957. — V. 6, N 1. — P. 296–302.
26. **Davis S. G., Law C. K.** Laminar flame speeds and oxidation kinetics of iso-octane-air and *n*-heptane-air flames // *Proc. Combust. Inst.* — 1998. — V. 27, N 1. — P. 521–527.
27. **Kwon O. C., Hassan M. I., Faeth G. M.** Flame/stretch interactions of premixed fuel-vapor/O/N flames // *J. Propul. Power.* — 2000. — V. 16, N 3. — P. 513–522.

28. **Huang Y., Sung C. J., Eng J. A.** Laminar flame speeds of primary reference fuels and reformer gas mixtures // *Combust. Flame.* — 2004. — V. 139, N 3. — P. 239–251.
29. **Hartmann M., Gushterova I., Fikri M., Schulz C., Schießl R., Maas U.** Auto-ignition of toluene-doped *n*-heptane and iso-octane/air mixtures: High-pressure shock-tube experiments and kinetics modeling // *Combust. Flame.* — 2011. — V. 158, N 1. — P. 172–178.
30. **Inal F., Senkan S. M.** Effects of equivalence ratio on species and soot concentrations in premixed *n*-heptane flames // *Combust. Flame.* — 2002. — V. 131, N 1-2. — P. 16–28.
31. **Tsurikov M., Geigle K. P., Krüger V., et al.** Laser-based investigation of soot formation in laminar premixed flames at atmospheric and elevated pressures // *Combust. Sci. Technol.* — 2005. — V. 177, N 10. — P. 1835–1862.
32. **Kee R. J., Rupley F. M., Miller J. A.** One-Dimensional Premixed Laminar Flame Code, CHEMKIN-II Version 2.5b, 1992.
33. **Lutz A. E., Kee R. J., Miller J. A.** SENKIN: a FORTRAN Program for Predicting Homogeneous Gas Phase Chemical Kinetics with Sensitivity Analysis // Rep. N SAND87-8248. — Sandia National Laboratories, 1994.
34. **Frenklach M., Wang H.** Detailed Mechanism and Modeling of Soot Particle Formation. — Berlin: Springer-Verlag, 1994. — P. 165. — (Springer Ser. in Chem. Phys.).
35. **Korobeinichev O. P., Ilyin S. B., Mokrushin V. V., Shmakov A. G.** Destruction chemistry of dimethyl methylphosphonate in $H_2/O_2/Ar$ flame studied by molecular beam mass spectrometry // *Combust. Sci. Technol.* — 1996. — V. 116-117, N 1-6. — P. 51–67.
36. **Gerasimov I. E., Knyazkov D. A., Yakinov 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.
37. **Cool T. A., Nakajima K., Taatjes K. A., McIlroy A., Westmoreland P. R., Law M. E., Morel A.** Studies of a fuel-rich propane flame with photoionization mass spectrometry // *Proc. Combust. Inst.* — 2005. — V. 30. — P. 1681–1688.
38. **Kim Y.-K., Irikura K. K., Rudd M. E., Ali M. A., Stone P. M., Chang J., Coursey J. S., Dragoset R. A., Kishore A. R., Olsen K. J., Sansonetti A. M., Wiersma G. G., Zucker D. S., Zucker M. A.** // NIST Standard Reference Database of Total Ionization Cross Sections of Atoms and Molecules by Electron Impact. — 2005. — <http://physics.nist.gov/PhysRefData/Ionization>.
39. **Fitch W. L., Sauter A. D.** Calculation of relative electron impact total ionization cross sections for organic molecules // *Anal. Chem.* — 1983. — V. 55, N 6. — P. 832–835.
40. **Kaskan W. E.** The dependence of flame temperature on mass burning velocity // *Proc. Combust. Inst.* — 1957. — V. 6. — P. 134–141.
41. **Shaddix C. R.** Correcting thermocouple measurements for radiation loss: a critical review // *Proc. 33rd National Heat Transfer Conference, HTD99-282, Albuquerque, New Mexico, 1999.*
42. **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.
43. **Коробейничев О. П., Терещенко А. Г., Емельянов И. Д., Рудницкий А. Л., Федоров С. Ю., Куйбида Л. В., Лотов В. В.** К обоснованию зондового масс-спектрометрического метода исследования структуры пламен с узкими зонами горения // *Физика горения и взрыва.* — 1985. — Т. 21, № 5. — С. 22–28.
44. **Baulch D. L., Bowman C. T., Cobos C. J., Cox R. A., Just Th., Kerr J. A., Pilling M. J., Stocker D., Troe J., Tsang W., Walker R. W., Warnatz J.** Evaluated kinetic data for combustion modeling: supplement II // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* — 2005. — V. 34, N 3. — P. 757–1379.

*Поступила в редакцию 11/II 2015 г.,
в окончательном варианте — 24/III 2015 г.*