

УДК 536.46

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВКИ ЭТАНОЛА НА СТРУКТУРУ ПЛАМЕН ЭТИЛЕНА ПРИ НИЗКОМ ДАВЛЕНИИ МЕТОДОМ ФОТОИОНИЗАЦИОННОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

С. А. Якимов<sup>1</sup>, Д. А. Князьков<sup>1</sup>, Т. А. Большова<sup>1</sup>, А. Г. Шмаков<sup>1</sup>,  
О. П. Коробейничев<sup>1</sup>, Ф. Ци<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт химической кинетики и горения СО РАН, 630090 Новосибирск, yakimov@kinetics.nsc.ru

<sup>2</sup>Китайский университет науки и технологии, 230026 Хэфэй, Китай

Методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии с фотоионизацией синхротронным излучением исследована структура плоских, предварительно перемешанных пламен  $C_2H_4/O_2/Ar$  и  $C_2H_4/C_2H_5OH/O_2/Ar$  при давлении 30 Торр (4 кПа) с коэффициентами избытка горючего  $\phi = 1$  и 2. Показано, что замена части этилена этанолом в исходной смеси понижает концентрацию ряда промежуточных частиц пламени, в том числе и предшественников образования сажи  $C_3H_3$  и  $C_6H_6$ . Полученные данные важны для разработки, анализа и дальнейшего усовершенствования детальных кинетических механизмов горения смесей углеводородных и оксигенированных топлив.

Ключевые слова: молекулярно-пучковая масс-спектрометрия, синхротронное излучение, структура пламени, этанол, сажеобразование.

### ВВЕДЕНИЕ

Интерес к горению кислородсодержащих производных углеводородов (оксигенатов) вызван разными причинами. Сокращение мировых запасов нефти и повышение спроса на энергоносители привело к созданию во многих странах программ поддержки использования альтернативных видов топлив, получаемых из биологического сырья (биотоплив), большинство из которых являются оксигенатами. Было установлено, что добавка оксигенированных биотоплив к традиционным видам топлива способствует уменьшению вредных выбросов  $CO$ ,  $NO_x$  и сажи в выхлопных газах газовых турбин, печей и двигателей внутреннего сгорания. Это позволяет не только снизить отрицательное влияние деятельности человека на окружающую среду, но и увеличить эффективность устройств сжигания за счет большей полноты сгорания топлива. Кроме того, использование оксигенированных топлив не оказывает заметного влияния на концентрацию парниковых газов в атмосфере: при сгорании такого топлива выделяется столько же углекислого газа, сколько было связано растения-

ми из воздуха в период их роста. Таким образом, использование биотоплив может привести в будущем к решению ряда энергетических и экологических проблем.

Типичным представителем биотоплив является этанол, производство которого в настоящее время налажено в промышленных масштабах. В недавних работах экспериментально и численно изучалось влияние добавок этанола на горение различных углеводородов, таких как *n*-гептан [1, 2], этан [3], дизельное топливо [4] и пропилен [5]. Горение смесей этилен/этанол исследовалось в работах [6–9] и представляет интерес прежде всего потому, что этилен является важным промежуточным соединением, которое образуется в больших количествах при окислении тяжелых углеводородов. Таким образом, пламя этилена можно рассматривать как упрощенную модель горения широко распространенных углеводородных топлив (бензин, керосин и т. д.). В литературе имеется несколько детальных механизмов реакций горения этилена [10–13], проверенных на полученных в различных условиях экспериментальных данных, что позволяет проводить моделирование лабораторных пламен этилена с применением указанных выше химико-кинетических механизмов. Работы [1–9, 14] объединены одной целью: установить

© Якимов С. А., Князьков Д. А., Большова Т. А., Шмаков А. Г., Коробейничев О. П., Qi F.<sup>1</sup>, 2012.

<sup>1</sup>University of Science and Technology of China, 230026, Hefei, China.

Таблица 1

Влияние этанола на образование сажи

Условия экспериментов	Топливо	Влияние на сажеобразование	Источник
Ударная труба	Этилен	Уменьшение	[17]
Реактор идеального перемешивания	Этилен	Зависит от стехиометрического состава: от уменьшения до небольшого увеличения	[18]
Предварительно перемешанное пламя	Этилен	Уменьшение	[7]
Диффузионное пламя на встречных потоках	Этилен	Увеличение при добавлении в топливо и уменьшение при добавлении в окислитель	[6]
Турбулентный реактор высокого давления	JP8	Уменьшение	[19]

механизм влияния добавок оксигенатов, в том числе этанола, на образование сажи и полиароматических углеводородов — предшественников сажи — в различных пламенах путем измерения и/или моделирования концентраций промежуточных и конечных соединений. Подробный обзор результатов [6–9] выполнен в статье [15]. Наиболее полный обзор изучения влияния этанола на сажеобразование сделан в работе [16], где были рассмотрены экспериментальные данные, полученные в ударной трубе, реакторе идеального перемешивания и турбулентном реакторе высокого давления. В табл. 1 представлены основные результаты исследований влияния этанола на образование сажи в различных условиях.

Как видно из табл. 1, добавка этанола приводит к уменьшению образования сажи в различных экспериментальных условиях, за исключением диффузионного этиленового пламени на встречных потоках. Уменьшение наблюдается при введении этанола как в жидком, так и в газообразном виде при ламинарном и турбулентном горении. Способность этанола уменьшать образование сажи в столь разнообразных условиях обусловлена, по всей видимости, особенностями механизма химических реакций горения смесей этанола и углеводородов.

В работе [15] представлены экспериментальные данные по структуре богатых пламен этилена и смеси этилен/этанол при давлении 30 Торр. В ней изучалось также влияние разбавления топлива этанолом на концентрацию предшественников сажи. Эти результаты приведены и в настоящей работе, однако здесь главной целью является их сравнение со структурой стехиометрических пламен,

стабилизированных при тех же условиях. Стехиометрические пламена интересны тем, что в практических приложениях используются преимущественно стехиометрические условия для обеспечения максимальной полноты сгорания и уменьшения выхода загрязняющих веществ. Богатые пламена имеют более высокую концентрацию промежуточных частиц — предшественников ароматики, поэтому удобны для изучения механизма процессов сажеобразования. Таким образом, проведение параллелей между богатыми и стехиометрическими пламенами интересно с точки зрения изучения сажеобразования в практически значимых системах.

Целью настоящей работы является экспериментальное исследование структуры пламен предварительно перемешанных смесей  $C_2H_4/O_2/Ar$  и  $C_2H_4/C_2H_5OH/O_2/Ar$ , стабилизированных на горелке МакКенна при давлении 30 Торр, методом зондовой молекулярно-пучковой масс-спектрометрии (ЗМПМС) с фотоионизацией перестраиваемым излучением в области вакуумного ультрафиолета, полученным на синхротронном источнике света.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводили на установке ЗМПМС в Национальной лаборатории синхротронного излучения в г. Хэфэй (Китай). Установка состоит из камеры сгорания низкого давления (I), дифференциально откачиваемой камеры (II) с молекулярно-пучковой системой отбора пробы и фотоионизационной камеры (III) с рефлекторным времяпролетным масс-спектрометром (рис. 1).

Плоское, предварительно перемешанное

Таблица 2

Составы пламен, изученных при давлении 30 Торр

Пламя	$\phi$	Доля $C_2H_5OH$ , %	$X_{C_2H_4}$	$X_{C_2H_5OH}$	$X_{O_2}$	$X_{Ar}$	$v_0$ , $cm \cdot c^{-1}$	$V_m$ , $10^{-3} g \cdot c^{-1} \cdot cm^{-2}$
1-0	1.0	0	0.175	0	0.525	0.3	37.33	2.22
1-50	1.0	50	0.088	0.088	0.525	0.3	37.33	2.32
2-0	2.0	0	0.28	0	0.42	0.3	37.33	2.19
2-50	2.0	50	0.14	0.14	0.42	0.3	37.33	2.36

Примечание.  $X_i$  — начальная концентрация  $i$ -го газа,  $v_0$  — скорость входного потока (при 300 K),  $V_m$  — массовый поток газовой смеси,  $\phi$  — коэффициент избытка топлива.

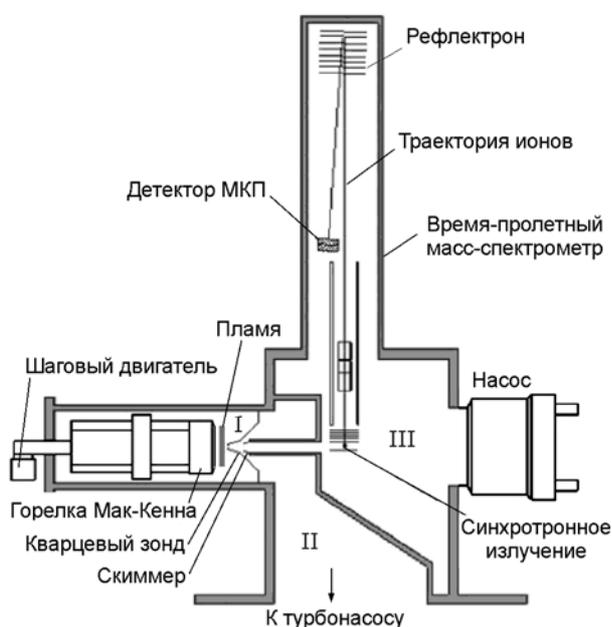


Рис. 1. Схема установки:

I — камера сгорания низкого давления, II — дифференциально откачиваемая камера, III — фотоионизационная камера

пламя было стабилизировано на горелке Мак-Кенна диаметром 6 см при давлении 30 Торр (4 кПа). Продукты горения для определения состава отбирали с помощью кварцевого конического зонда с углом  $40^\circ$  и диаметром отверстия 500 мкм. Для выделения центральной части молекулярного пучка использовался никелевый скиммер, кончик которого располагался на расстоянии 18 мм от кончика зонда. Обратная таким образом проба попадала в ионизационную камеру, где происходила ионизация газа под действием синхротронного излучения.

Состав горючей смеси (аргон, кислород, этилен) задавался при помощи регуляторов массового расхода газов компании MKS

Instruments, Inc. Для измерения давления в камере I использовался емкостный манометр MKS Instruments, Inc.; давление в камере I регулировалось клапаном MKS Instruments, Inc., управляемым датчиком давления в камере I. Для подачи жидкого этанола в газовую смесь применялся шприцевый насос (ISCO, Inc.). Составы пламен представлены в табл. 2. Пламена для удобства обозначены в формате «коэффициент избытка горючего — содержание этанола в смеси этилен/этанол».

### Система ионизации синхротронным излучением

Ионизирующее синхротронное излучение поступало по двум каналам с накопительного кольца с энергией частиц 800 МэВ: 1) по каналу ондулятора с монохроматором Seva — Namioka (радиус 1 м, дифракционная решетка 1500 штрих/мм, разрешение по энергии  $E/\Delta E = 1000$ , средний поток фотонов  $10^{13} c^{-1}$ ); 2) по каналу поворотного магнита с монохроматором Seva — Namioka (радиус 1 м, дифракционная решетка 1200 штрих/мм, разрешение по энергии  $E/\Delta E = 500$ , средний поток фотонов  $5 \cdot 10^{10} c^{-1}$ ). Для исключения из спектра излучения гармоник более высокого порядка использовался газовый фильтр (Ne или Ar). Для нормировки ионного сигнала поток фотонов измерялся кремниевым фотодиодом (SXUV-100, Intern. Radiation Detectors, Inc.).

### Времяпролетный масс-спектрометр

Образующиеся ионы анализировались с помощью времяпролетного масс-спектрометра рефлектронного типа (RTOF-MS) [20]. Он состоит из трубы дрейфа, рефлектронной линзы и микроканальной пластины. Ионный ток

с микроканальной пластины усиливался пред- усилителем (VT120C, EG&G ORTEC). Общая длина траектории дрейфа ионов 1800 мм. Для запуска выталкивающего импульса частотой 18 кГц использовался цифровой генератор за- держки (DG535, Stanford Research System). Он также генерировал стартовый синхрони- зирующий сигнал для счетчика ионов (FAST Comtec P7888, Germany), который использо- вался для регистрации количества ионов с дли- тельностью накопления 1 или 2 нс.

Одной из важных конструктивных особен- ностей установки является вакуумная система, позволяющая получить интенсивный, устойчи- вый и непрерывный молекулярный пучок. От- качка фотоионизационной и дифференциально откачиваемой камеры осуществляется двумя турбомолекулярными насосами со скоростями откачки 1600 и 3500 л/с соответственно. Ка- мера сгорания откачивается механическим на- сосом и насосом Рутса со скоростями откачки 27 и 70 л/с соответственно. Давление в фото- ионизационной и дифференциально откачивае- мой камерах без пламени около  $1 \cdot 10^{-5}$  Па, при наличии пламени —  $5 \cdot 10^{-3}$  и  $2 \cdot 10^{-2}$  Па со- ответственно. Давление в камере сгорания со- ставляет 4 кПа (30 Торр).

Нормированные на поток фотонов интен- сивности ионных сигналов были измерены и построены в зависимости от: а) расстояния от горелки до кончика зонда при постоянной энер- гии фотонов (9, 9.5, 10, 10.8, 11.8, 12.3, 13.5, 14.35, 16.2 эВ); б) энергии фотонов при распо- ложении зонда в центре светящейся зоны. Пер- вое дает информацию о пространственном рас- пределении частиц в пламени, второе — кри- вые эффективности фотоионизации, необходи- мые для идентификации частиц пламени. С учетом охлаждающего эффекта молекулярного пучка [21] ошибка определения энергии иониза- ции не превышала 0.05 эВ для частиц с боль- шим отношением сигнал/шум ( $S/N$ ) и 0.10 эВ для частиц с малым отношением  $S/N$ .

## ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

### Вычисление молярных долей

Процедура вычисления абсолютной кон- центрации применительно к фотоионизацион- ной масс-спектрометрии описана в работе [22]. Ионный сигнал (суммарное количество ионов) для частицы  $i$  может быть представлен в виде

$$S_i(T) = CP_i\sigma_i(E)D_i\Phi_P(E)F(k, T, P), \quad (1)$$

где  $C$  — константа пропорциональности;  $T$  и  $P_i(T)$  — локальная температура и парциаль- ное давление частиц  $i$ ;  $\sigma_i$  — сечение фотоио- низации при энергии фотонов  $E$ ;  $D_i$  — фактор разделения масс для частиц  $i$  [23–25];  $\Phi_P(E)$  — плотность потока фотонов;  $F(k, T, P)$  — вспо- могательная эмпирическая функция, которая связывает плотность молекулярного пучка в области ионизации с давлением  $P$  и локальной температурой  $T$  в пламени. Функция  $F(k, T, P)$  определяется геометрией и газодинамическими характеристиками системы пробоотбора (зон- да и скиммера), зависит от температуры и дав- ления пламени, а также от удельной теплоем- кости пробы  $k$ . Поскольку эта функция зависит от объемных свойств пробы пламени, она оди- накова для всех входящих в пробу частиц.

Отношение ионных сигналов частиц  $i$  и  $j$  можно получить из уравнения (1):

$$\frac{S_i(T)}{S_j(T)} = \frac{X_i(T)}{X_j(T)} \frac{\sigma_i(E)}{\sigma_j(E)} \frac{D_i}{D_j}, \quad (2)$$

где  $X_i(T)/X_j(T)$  — отношение молярных до- лей частиц в точке отбора пробы. Отношение измеренных ионных сигналов для одних и тех же частиц в двух различных точках отбора с температурой  $T$  и  $T_0$  можно записать как

$$\frac{S_i(T)}{S_i(T_0)} = \frac{X_i(T)}{X_i(T_0)} \frac{F(k, T, P)}{F(k, T_0, P)}. \quad (3)$$

Для удобства вводится нормированная функция отбора, отнесенная к условиям с  $T = T_0$ :

$$FKT(T, T_0) \equiv \frac{F(k, T, P)}{F(k, T_0, P)}. \quad (4)$$

Уравнение (3) можно переписать в виде

$$\frac{X_i(T)}{X_i(T_0)} = \frac{S_i(T)/S_i(T_0)}{FKT(T, T_0)}. \quad (5)$$

Здесь  $T_0$  соответствует температуре на поверх- ности горелки при расчете профилей концен- траций реагентов ( $\text{Ar}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ), то- гда как для вычисления концентрации продук- тов ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$ ) требуется аналогич- ная функция с температурой  $T_F$ , измеренной на расстоянии 30 мм от поверхности горелки. При выборе  $FKT(T, T_0)$  исходят из того, что сумма молярных долей частиц должна быть близка

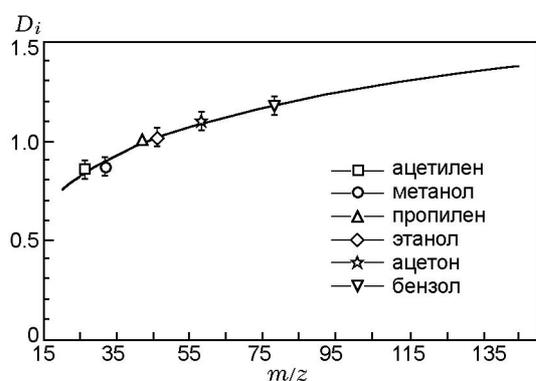


Рис. 2. Факторы разделения масс для некоторых соединений:

линия — экстраполяция значений  $D_i$  к теоретически определенной зависимости ( $\sim \sqrt{m}$ )

к единице в любой точке пламени. На практике степень соответствия этому условию определяется размером массива частиц, для которых молярные доли могут быть измерены или оценены. Простая процедура получения функции  $FKT(T, T_0)$  с помощью отношения сигналов  $S_A(T)/S_A(T_0)$  для аргона предложена ниже (см. параграф «Профиль концентрации аргона»).

Факторы разделения масс получены в калибровках в бинарных холодных смесях со «стандартным» газом (пропилен), для которого он устанавливался равным 1. Отношение сигналов искомой и стандартной частиц при известной концентрации и сечении ионизации этих частиц согласно (2) дает отношение факторов разделения масс. Их значения для  $C_2H_2$ ,  $CH_3OH$ ,  $C_2H_5OH$ ,  $(CH_3)_2CO$ ,  $C_6H_6$  представлены на рис. 2. Эти измерения дают надежные величины факторов разделения масс в диапазоне  $26 \div 78$  а. е. м.

Значения сечений фотоионизации взяты из [26–28]. Их погрешность составляет  $25 \div 30$  %, что является главным источником погрешности при вычислении молярных долей соответствующих компонентов. Для радикалов за счет процессов рекомбинации на пробоотборнике допускается двукратная погрешность измерения концентрации.

#### Молярные доли частиц в конечной зоне пламени

В конечной зоне (в продуктах горения) богатого этиленового пламени заметные сигналы наблюдались только для частиц  $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $C_2H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $Ar$ .

Процедура вычисления концентраций частиц в конечной зоне исследованных богатых пламен выглядит следующим образом.

1. При помощи уравнения (2) определяются соотношения  $X_{CO}(T_F)/X_{CO_2}(T_F)$  и  $X_{CO}(T_F)/X_{C_2H_2}(T_F)$ . Использовались сигналы, полученные при энергии ионизации 14.35 эВ.

2. С использованием уравнения баланса по элементу С при известной концентрации  $C_2H_4$  и  $C_2H_5OH$  в подаваемой смеси определяются потоки  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $C_2H_2$  в продуктах сгорания.

3. С использованием уравнения баланса по элементу О при известной концентрации  $O_2$  в подаваемой смеси определяется поток  $H_2O$  в продуктах сгорания.

4. Баланс по элементу Н дает поток  $H_2$ .

5. Молярные доли аргона и других продуктов сгорания вычисляются путем нормирования потоков  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $C_2H_2$ ,  $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $Ar$  на единицу, т. е.

$$\sum_i X_i(T_F) = 1. \quad (6)$$

Это верно для богатого этиленового пламени. Для других пламен процедура частично изменяется вследствие отличающегося состава продуктов горения. В частности, в продуктах богатого пламени этилен/этанол отсутствует ацетилен.

#### Профиль концентрации аргона

Функция отбора  $FKT(T, T_0)$  должна удовлетворять требованию

$$\sum_i X_i = 1 \quad (7)$$

для любой точки пламени, где суммирование ведется по концентрации аргона и всех остальных частиц пламени. Это условие не может быть удовлетворено построением функции  $FKT$  априори, однако можно эмпирически создать функцию, дающую приемлемый приближенный результат. Измеренный сигнал аргона масштабируется таким образом, чтобы профиль его концентрации удовлетворял значениям концентрации на поверхности горелки и на расстоянии 30 мм от нее. Масштабное соотношение выглядит следующим образом:

$$\frac{X_A(T) - X_A(T_F)}{\Delta X_A} = \frac{S_A(T) - S_A(T_F)}{\Delta S_A}, \quad (8)$$

где  $\Delta X_A \equiv X_A(T_0) - X_A(T_F)$  и  $\Delta S_A \equiv S_A(T_0) - S_A(T_F)$ . Уравнение (8) можно переписать в виде

$$\frac{X_A(T)}{X_A(T_0)} = \frac{X_A(T_F)}{X_A(T_0)} + \left( \frac{S_A(T)}{S_A(T_0)} - \frac{S_A(T_F)}{S_A(T_0)} \right) \frac{F_X}{F_S}, \quad (9)$$

где  $F_X \equiv \Delta X_A / X_A(T_0)$  и  $F_S \equiv \Delta S_A / S_A(T_0)$ . Соотношения (9) и (5) дают эмпирическое выражение

$$FKT(T, T_0) = \frac{S_A(T)}{S_A(T_0)} \left/ \left[ \frac{X_A(T_F)}{X_A(T_0)} + \left( \frac{S_A(T)}{S_A(T_0)} - \frac{S_A(T_F)}{S_A(T_0)} \right) \frac{F_X}{F_S} \right] \right. \quad (10)$$

Концентрация аргона в любой точке пламени вычислялась согласно уравнению (5). Ионный сигнал аргона измерялся при энергии ионизирующего излучения 16.2 эВ. Вкладом  $C_3H_4$  в сигнал аргона можно пренебречь, поскольку интенсивность сигнала с  $m/z = 40$  от  $C_3H_4$  при энергии 14.35 эВ (что ниже порога ионизации аргона 15.76 эВ) составляла  $\approx 0.3\%$  от интенсивности сигнала  $m/z = 40$  при энергии 16.2 эВ.

#### Профили концентраций основных компонентов пламени

Построенная для аргона функция отбора  $FKT(T, T_0)$  также используется для вычисления профилей концентрации основных компонентов пламени, таких как  $C_2H_4$ ,  $C_2H_5OH$ ,  $O_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $H_2$  (и в некоторых случаях  $C_2H_2$ ). Профили концентрации  $O_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$  были измерены при энергии фотонов 14.35 эВ, профили  $C_2H_5OH$ ,  $C_2H_4$  и  $H_2$  — при энергии 10.8, 11.8 и 16.2 эВ соответственно.

Энергия фотонов выбиралась таким образом, чтобы минимизировать вклад от других ионов с тем же самым отношением  $m/z$  в материнский пик интересующей нас массы. В качестве примера на рис. 3 показано разделение ионных сигналов с  $m/z = 28$ , необходимое для определения профилей концентрации  $CO$  (здесь и на других рисунках  $l$  — расстояние от горелки).

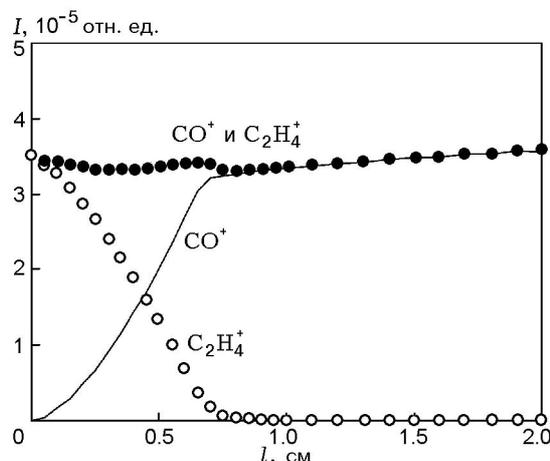


Рис. 3. Разделение ионных сигналов для  $m/z = 28$ :

темные точки — сигнал при энергии фотонов 14.35 эВ, содержащий вклад от ионов  $CO^+$  и  $C_2H_4^+$ ; светлые точки — сигнал при энергии фотонов 13.5 эВ, содержащий только вклад от  $C_2H_4^+$

#### Профили концентраций промежуточных частиц

Уравнение (2) можно переписать в виде

$$X_i(T) = S_i(T) \frac{X_j(T)}{S_j(T)} \frac{\sigma_j(E)}{\sigma_i(E)} \frac{D_j}{D_i}, \quad (11)$$

и использовать это соотношение для определения концентрации  $X_i(T)$  при известных  $S_i(T)$  и  $X_j(T)/S_j(T)$ .

В табл. 3 показана двухстадийная схема определения профилей концентраций промежуточных соединений. На первой стадии использовался профиль концентрации  $C_2H_4$  для определения по формуле (11) концентраций  $CH_4$ ,  $H_2CO$ ,  $CH_3CHO$ ,  $C_4H_4$  с помощью отношения ионных сигналов  $C_2H_4^+$  и этих соединений, измеренных при указанной в табл. 3 энергии ионизирующего излучения. На второй стадии (вторая колонка в таблице) концентрации веществ определялась по отношению к  $C_4H_4$ . Такая схема использовалась по следующим причинам:

а) для многих соединений отсутствуют надежные сведения о сечениях фотоионизации при энергиях, больших 10.5 эВ (энергия ионизации этилена). Энергия ионизации  $C_4H_4$  составляет 9.6 эВ, что позволяет применять его для получения концентраций промежуточных соединений;

б) для определения концентраций веществ, дающих вклад в один и тот же пик в

Таблица 3

Последовательность определения концентраций промежуточных частиц

$C_2H_4 \rightarrow$	$CH_4$	13.5	$\rightarrow$	$CH_2CO$	10.6
	$H_2CO$	10.8		$C_3H_3$	10.6
	$CH_3CHO$	10.8		$CH_2CHOH$	10
	$C_4H_4$	11.8		$CH_3$	10.6
				$C_6H_6$	10.6
				$aC_3H_4$	10
				$pC_3H_4$	10.8
				$aC_3H_5$	10
				$C_4H_2$	10.6
				$C_4H_6$	10.6
				$CH_3CHCO$	10
				$(CH_3)_2CO$	10
				$CH_3CH_2CHO$	11.8

Примечание. Числа — энергии ионизирующего излучения, эВ.

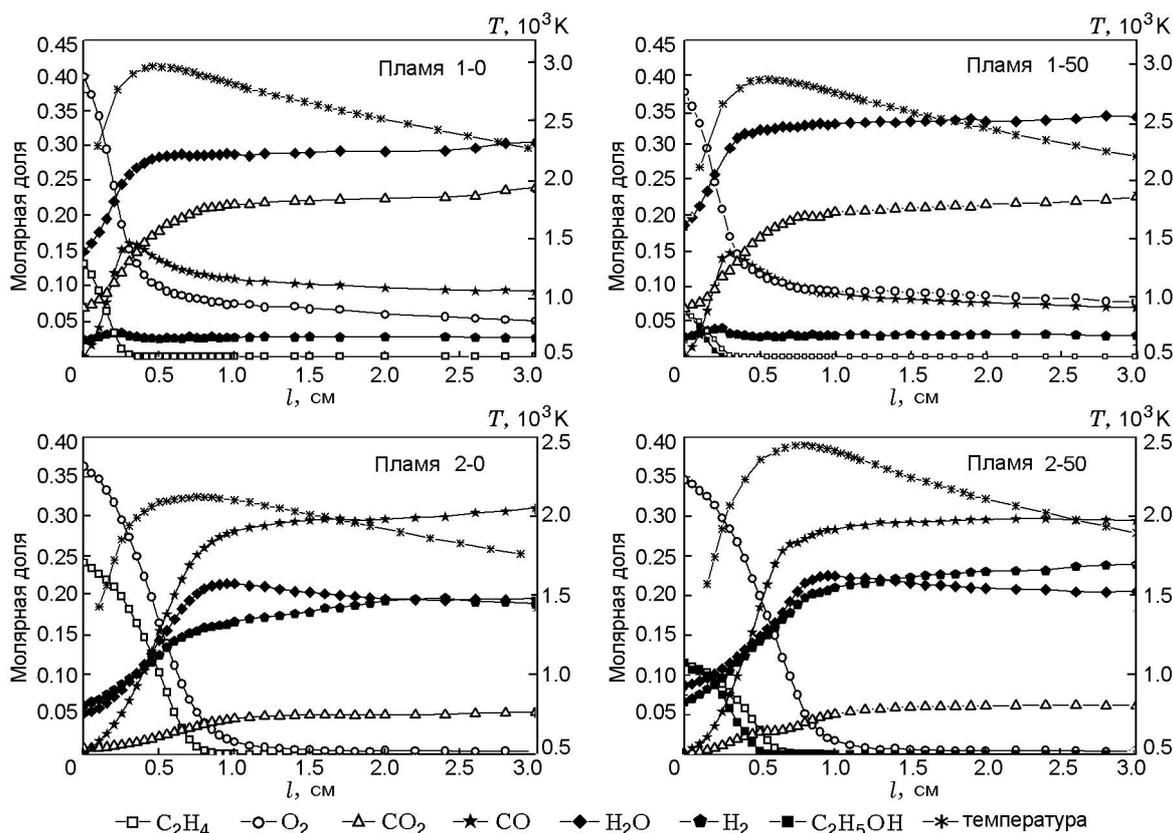


Рис. 4. Профили концентраций стабильных компонентов и профили температуры в исследованных пламенах

масс-спектре (в нашем случае это виниловый спирт и ацетальдегид, аллен и пропин, ацетон и пропаналь), необходимо использовать энергию, достаточно низкую для ионизации только

одного сорта частиц с этой массой.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 4 представлены профили концен-

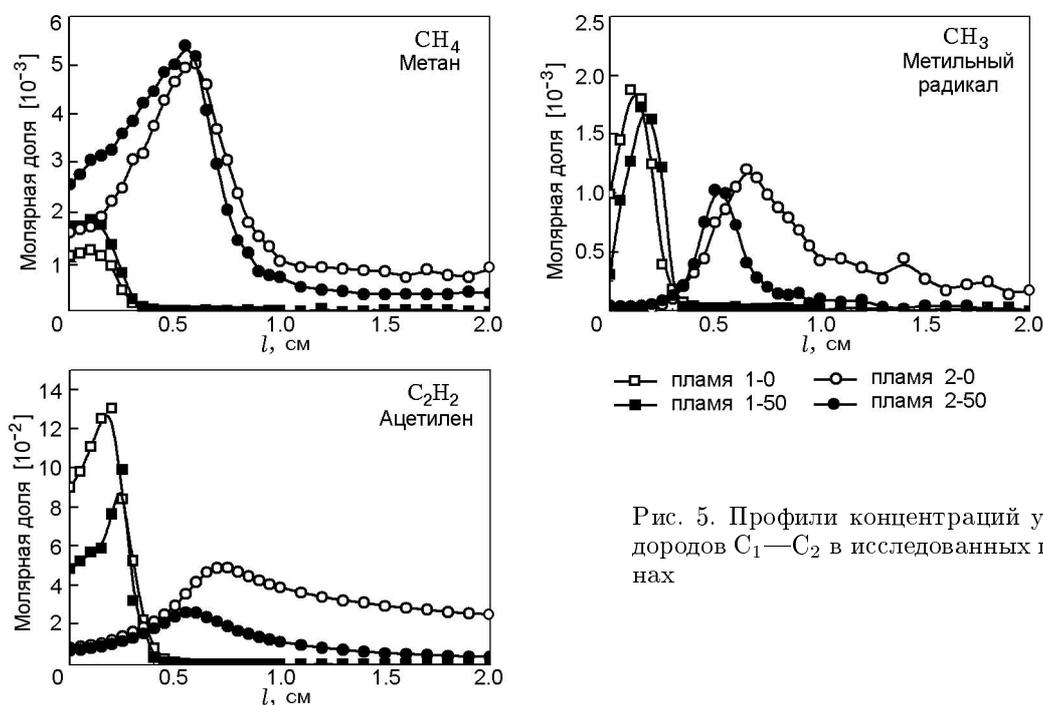


Рис. 5. Профили концентраций углеводородов  $C_1$ — $C_2$  в исследованных пламенах

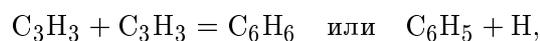
траций основных компонентов  $C_2H_4$ ,  $C_2H_5OH$ ,  $O_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $H_2$  в четырех исследованных пламенах, а также измеренные профили температуры. Зона горения располагается на расстоянии  $3 \div 6$  мм от горелки в стехиометрических пламенах и на  $5 \div 9$  мм в богатых.

Пламя 2-50 имеет более высокую максимальную температуру, чем пламя 2-0 (2450 и 2100 К соответственно), несмотря на более низкую теплоту сгорания этанола. Различие температур обусловлено меньшими теплопотерями в горелку в пламени 2-50, поскольку скорость его распространения ниже, чем у пламени 2-0, из-за меньшей скорости горения этанола, вследствие чего при одинаковых массовых расходах горючих смесей пламя 2-50 находится дальше от поверхности горелки, чем пламя 2-0.

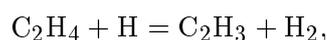
На рис. 5 показаны профили концентраций легких углеводородных частиц — метана, ацетилена и метильного радикала. Эти частицы участвуют во множестве реакций при горении любых углеводородных топлив. Видно, что в богатых пламенах конечная концентрация (на расстоянии 3 см от горелки) этих соединений существенно ниже в пламени 2-50, что свидетельствует о более высокой полноте сгорания в пламени с этанолом. Добавка этанола приво-

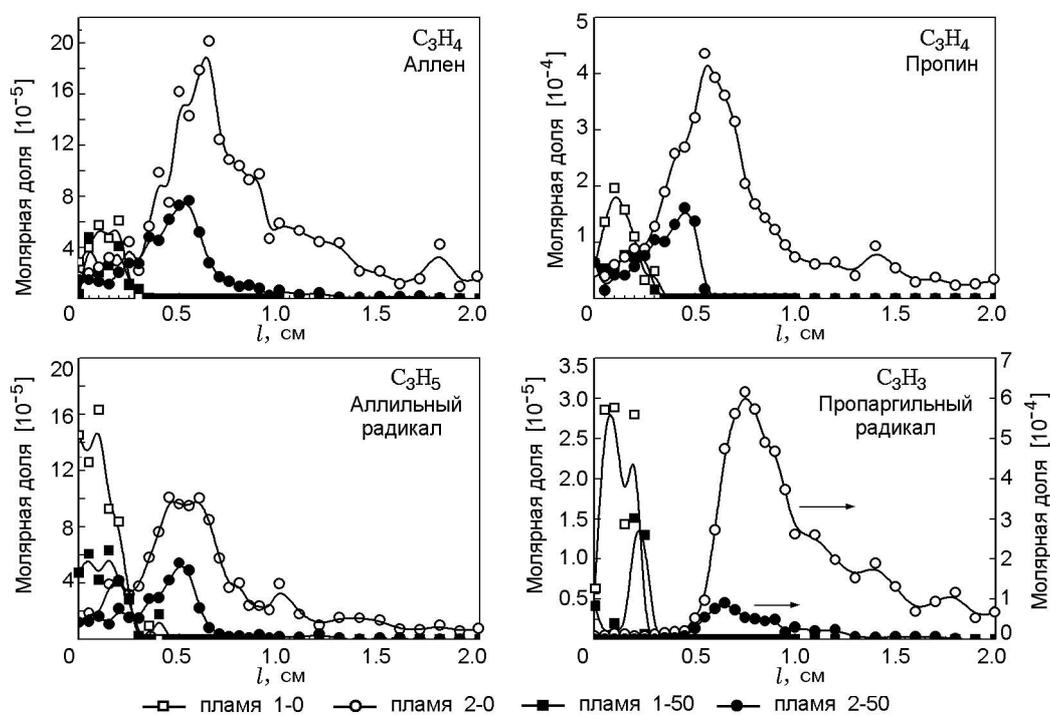
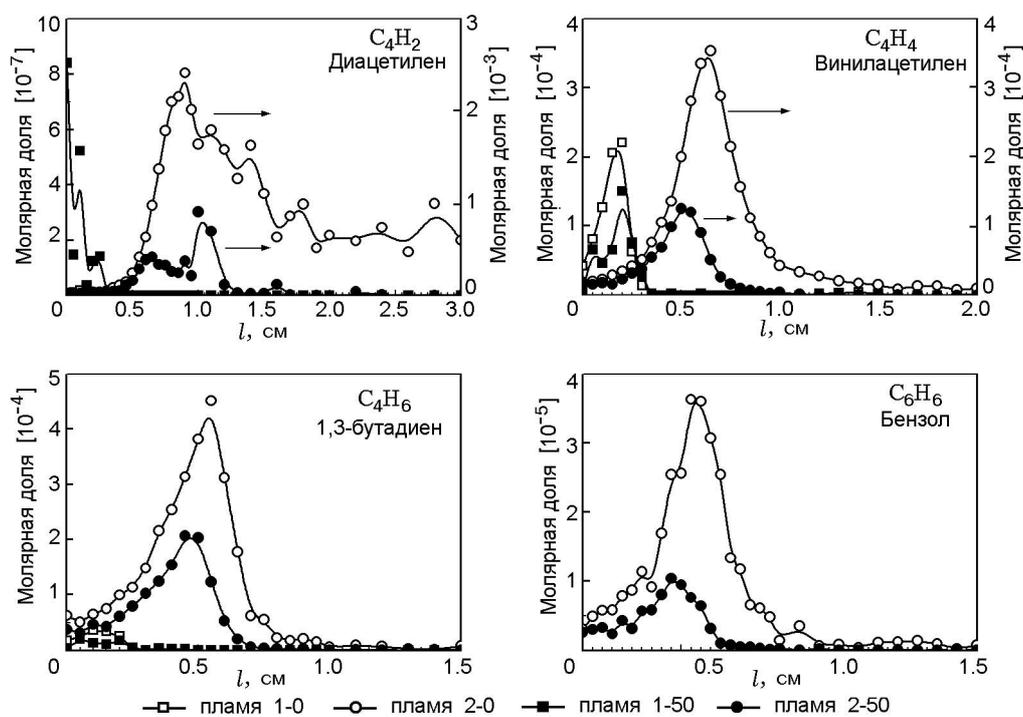
дит к небольшому увеличению концентрации метана и уменьшению концентраций метила и ацетилена, причем эта тенденция одинакова в стехиометрических и богатых пламенах для всех трех соединений. Кроме того, метильный радикал и ацетилен — единственные из промежуточных углеводородов, концентрация которых в богатых пламенах выше, чем в стехиометрических.

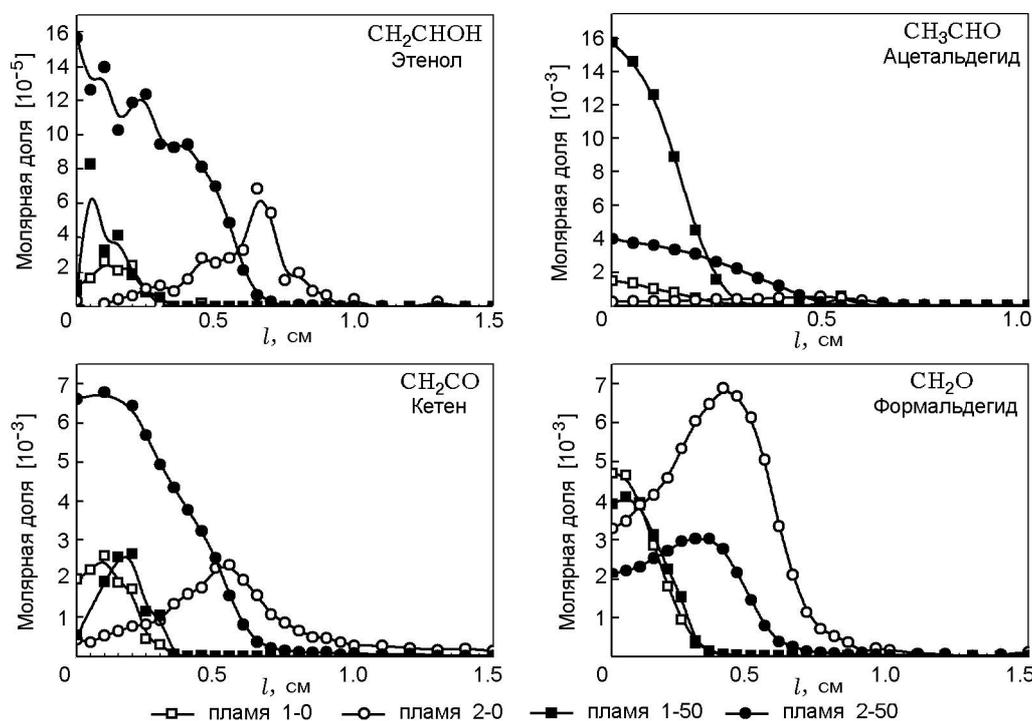
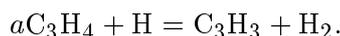
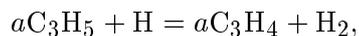
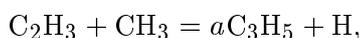
На рис. 6 представлены профили концентраций более тяжелых углеводородных частиц — аллена, пропина, аллильного и пропаргильного радикалов. Эти частицы принимают участие в образовании бензола в пламени — предшественника полиароматических углеводородов и сажи. Анализ путей реакций образования бензола [15], выполненный на основе моделирования с механизмом [10], показал, что основной реакцией образования бензола в данных системах является реакция рекомбинации пропаргильного радикала



который образуется из этилена в процессе последовательных реакций  $C_2H_4 \rightarrow C_2H_3 \rightarrow aC_3H_5 \rightarrow aC_3H_4 \rightarrow C_3H_3$ :



Рис. 6. Профили концентраций углеводородов  $C_3$  в исследованных пламенахРис. 7. Профили концентраций углеводородов  $C_4$ – $C_6$  в исследованных пламенах

Рис. 8. Профили концентраций оксигенатов  $C_1$ — $C_2$  в исследованных пламенах

Концентрации приведенных на рис. 6 соединений уменьшаются примерно на 50 % при замене части этилена этанолом, за исключением пропаргила в пламени с  $\phi = 2.0$ , в котором его концентрация падает на 85 %. Такое сильное падение может вызвать понижение концентрации полиароматических углеводородов и сажи в богатых пламенах. При моделировании с использованием кинетических механизмов [15] падение концентрации пропаргила при замене половины этилена этанолом составляет около 20 %, что указывает на недостаточность наших знаний о наборе реакций с участием пропаргильного радикала.

На рис. 7 показаны профили концентраций углеводородов выше  $C_4$ — $C_6$ . Среди них диацетилен, винилацетилен, 1,3-бутадиен и бензол. Бензол не обнаружен в стехиометрических пламенах, так же как и диацетилен в пламени 1-0. Концентрации указанных веществ падают во всех изученных пламенах. Для бензола в богатом пламени это падение составляет 70 %, что

близко к результатам численного моделирования [15].

На рис. 8 показаны профили концентраций небольших оксигенатов, содержащих 1–2 атома углерода — формальдегида, кетена, этанола и ацетальдегида. Концентрации большинства из них в пламени сильно вырастают при введении этанола, поскольку они являются продуктами его разложения. Исключение составляет формальдегид, который играет важную роль в цепочке окисления продуктов разложения углеводородов. Он реагирует с радикалом H с образованием HCO, который, в свою очередь, ведет к образованию CO и CO<sub>2</sub> [15].

В отличие от оксигенатов  $C_1$ — $C_2$ , ацетон, пропаналь и метилкетен (рис. 9) не образуются напрямую при разложении исходных реагентов. Концентрации пропанала и метилкетена падают при замене части этилена на этанол, что свидетельствует в пользу образования этих соединений через окисление углеводородов  $C_3$  — промежуточных частиц процесса горения этилена. Концентрация ацетона растет в стехиометрических и не изменяется в богатых пламенах, что не может быть наглядно объяснено и требует детального анализа путей реакций в этих пламенах.

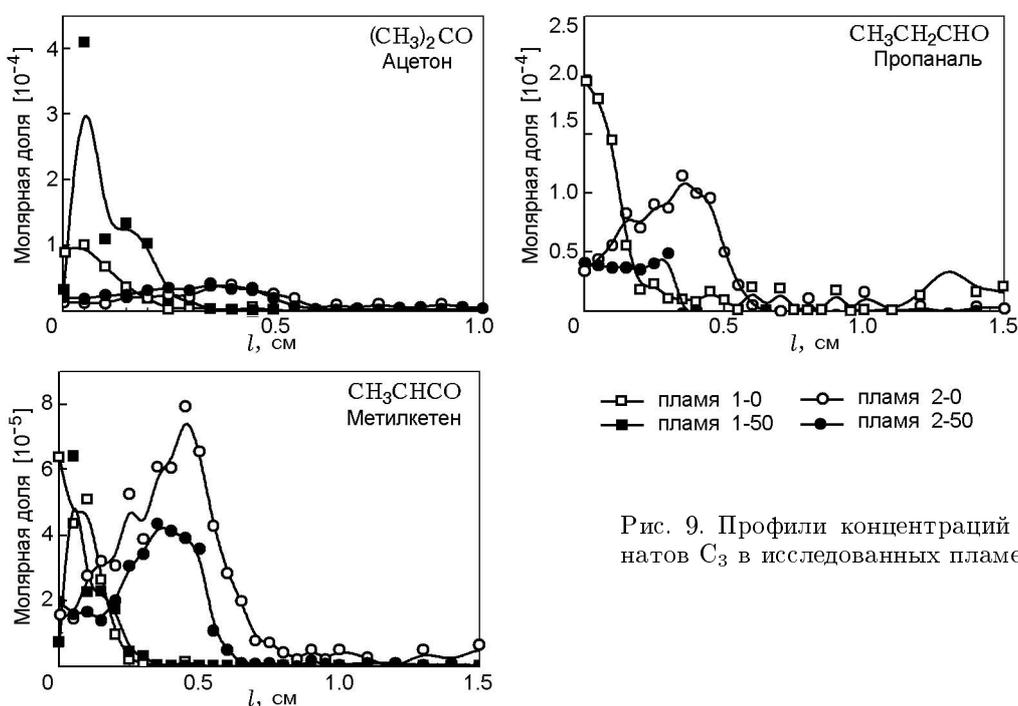


Рис. 9. Профили концентраций оксигенов  $C_3$  в исследованных пламенах

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе методом фотоионизационной молекулярно-пучковой масс-спектрометрии была экспериментально исследована структура плоских, предварительно перемешанных пламен  $C_2H_4/O_2/Ar$  и  $C_2H_4/C_2H_5OH/O_2/Ar$  при давлении 30 Торр. Показано, что замена части этилена этанолом понижает концентрацию ряда промежуточных частиц пламени, в том числе и предшественников образования сажи  $C_3H_3$  (на 50 % в стехиометрическом пламени и на 85 % в богатом) и  $C_6H_6$  (на 70 % в богатом). Полученные данные важны для разработки, анализа и дальнейшего усовершенствования детальных кинетических механизмов горения смесей углеводородных и окисгенированных топлив.

## ЛИТЕРАТУРА

- Inal F., Senkan S. M. Effects of oxygenate additives on polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and soot formation // *Combust. Sci. Technol.* — 2002. — V. 174, N 9. — P. 1–19.
- Kitamura T., Ito T., Senda J., Fujimoto H. Extraction of the suppression effects of oxygenated fuels on soot formation using a detailed chemical kinetic model // *JSAE Rev.* — 2001. — V. 22, N 2. — P. 139–145.
- Litzinger T. A., Song K. H., Nag P., Haworth D. C. Effects of oxygenated additives on aromatic species in fuel-rich, premixed ethane combustion: a modeling study // *Combust. Flame.* — 2003. — V. 135, N 3. — P. 341–349.
- Lu X. C., Huang Z., Zhang W. G., Li D. G. The influence of ethanol additives on the performance and combustion characteristics of diesel engines // *Combust. Sci. Technol.* — 2004. — V. 176, N 8. — P. 1309–1329.
- Kohse-Hoinghaus K., Osswald P., Struckmeier U., Kasper T., Hansen N., Taatjes C. A., Wang J., Cool T. A., Gon S., Westmoreland P. R. The influence of ethanol addition on premixed fuel-rich propene-oxygen-argon flames // *Proc. Combust. Inst.* — 2007. — V. 31. — P. 1119–1127.
- McNesby K. L., Miziolek A. W., Nguyen T., Delucia F. C., Skaggs R. R., Litzinger T. A. Experimental and computational studies of oxidizer and fuel side addition of ethanol to opposed flow air/ethylene flames // *Combust. Flame.* — 2005. — V. 142, N 4. — P. 413–427.
- Litzinger T., Wu J. T., Song K. H., Lee S. Y., Santoro R., Linevsky M., Colket M., Liscinsky D. Reduction of PAH and soot in premixed ethylene-air flames by addition of ethanol // *Combust. Flame.* — 2006. — V. 144, N 4. — P. 675–687.
- McEnally C. S., Pfefferle L. D. The effects of dimethyl ether and ethanol on benzene and soot formation in ethylene nonpremixed flames //

- Proc. Combust. Inst. — 2007. — V. 31. — P. 603–610.
9. **Bennett B. A. V., McEnally C. S., Pfeferle L. D., Smooke M. D., Colket M. B.** Computational and experimental study of the effects of adding dimethyl ether and ethanol to nonpremixed ethylene/air flames // *Combust. Flame.* — 2009. — V. 156, N 6. — P. 1289–1302.
  10. **Frenklach M., Appel J., Bockhorn H.** Kinetic modeling of soot formation with detailed chemistry and physics: Laminar premixed flames of C-2 hydrocarbons // *Combust. Flame.* — 2000. — V. 121, N 1–2. — P. 122–136.
  11. **Howard J. B.** <http://web.mit.edu/anish/www/MITcomb.html>.
  12. <http://maeweb.ucsd.edu/~combustion/cermech/>.
  13. **Hai Wang X. Y., Ameya V. Joshi, Scott G. Davis, Alexander Laskin, Fokion Egol-fopoulos, Chung K. Law.** USC Mech Version II. High-Temperature Combustion Reaction Model of H<sub>2</sub>/CO/C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub> Compounds. May 2007. — [http://ignis.usc.edu/USC\\_Mech\\_II.htm](http://ignis.usc.edu/USC_Mech_II.htm).
  14. **Ni T., Gupta S. B., Santoro R. J.** Suppression of soot formation in ethene laminar diffusion flames by chemical additives // 25th Symp. (Intern.) on Combustion. — 1994. — V. 25, N 1. — P. 585–592.
  15. **Korobeinichev O. P., Yakimov S. A., Knyazkov D. A., Bolshova T. A., Shmakov A. G., Yang J. Z., Qi F.** A study of low-pressure premixed ethylene flame with and without ethanol using photoionization mass spectrometry and modeling // *Proc. Combust. Inst.* — 2011. — V. 33. — P. 569–576.
  16. **Litzinger T., Colket M., Kahandawala M., Katta V., Lee S. Y., Liscinsky D., McNesby K., Pawlik R., Roquemore M., Santoro R., Sidhu S., Stouffer S., Wu J.** Fuel additive effects on soot across a suite of laboratory devices. Part 1: Ethanol // *Combust. Sci. Technol.* — 2009. — V. 181, N 2. — P. 310–328.
  17. **Kahandawala M. S.** Fuel composition effects on particle and PAN emissions: Ph. D. Dissertation. — Univ. of Dayton. — Dayton, Ohio, 2004.
  18. **Stouffer S., Striebich R. C., Frayne C. W., Zelina J.** Combustion particulates mitigation investigation using a well-stirred reactor // AIAA 38th Joint Propulsion Conf., 2002, Indianapolis, Indiana.
  19. **Imschweiler D. M. M., Lee S.-Y., Saretto S., Linevsky M., Litzinger T. A., Santoro R. J.** Fuel additive studies of soot reduction in a high-pressure model gas turbine combustor // 39th AIAA=ASME=SAE=ASEE Joint Propulsion Conf., 2003.
  20. **Qi F., Yang R., Yang B., Huang C. Q., Wei L. X., Wang J., Sheng L. S., Zhang Y. W.** Isomeric identification of polycyclic aromatic hydrocarbons formed in combustion with tunable vacuum ultraviolet photoionization // *Rev. Scient. Instruments.* — 2006. — V. 77, N 8.
  21. **Kamphus M., Liu N. N., Atakan B., Qi F., McIlroy A.** Rempi temperature measurement in molecular beam sampled low-pressure flames // *Proc. Combust. Inst.* — 2002. — V. 29. — P. 2627–2633.
  22. **Cool T. A., Nakajima K., Taatjes C. 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.
  23. **Bittner J. D.** A molecular beam mass spectrometry study of fuel-rich and sooting benzene-oxygene flames: Ph. D. thesis. — Massachusetts Inst. of Technology. — 1981.
  24. **Knuth E. L.** Direkt-sampling studies on combustion process // *Engine Emissions: Pollutant Formation and Measurement* / G. S. Springer, D. J. Patterson (Eds). — New York: Plenum, 1973.
  25. **Sharma P. K., Knuth E. L., Young W. S.** Species enrichment due to Mach number focusing in a molecular beam mass spectrometer sampling system // *J. Chem. Phys.* — 1976. — V. 64, N 11. — P. 4345–4351.
  26. **Cool T. A., Wang J., Nakajima K., Taatjes C. A., McIlroy A.** Photoionization cross sections for reaction intermediates in hydrocarbon combustion // *Intern. J. Mass Spectrometry.* — 2005. — V. 247, N 1–3. — P. 18–27.
  27. **Cool T. A., Nakajima K., Mostefaoui T. A., Qi F., McIlroy A., Westmoreland P. R., Law M. E., Poisson L., Peterka D. S., Ahmed M.** Selective detection of isomers with photoionization mass spectrometry for studies of hydrocarbon flame chemistry // *J. Chem. Phys.* — 2003. — V. 119, N 16. — P. 8356–8365.
  28. **Robinson J. C., Sveum N. E., Neumark D. M.** Determination of absolute photoionization cross sections for isomers of C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>: allyl and 2-propenyl radicals // *Chem. Phys. Lett.* — 2004. — V. 383, N 5–6. — P. 601–605.

Поступила в редакцию 18/XI 2011 г.