

УДК 536.461, 536.462

ВЛИЯНИЕ ЭТАНОЛА НА ХИМИЮ ОБРАЗОВАНИЯ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ ПОЛИАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В БОГАТОМ ПЛАМЕНИ ЭТИЛЕНА ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

И. Е. Герасимов^{1,2}, Д. А. Князьков¹, С. А. Якимов¹, Т. А. Большова¹,
А. Г. Шамаков¹, О. П. Коробейничев¹

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

²Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск

Экспериментально и путем численного моделирования с использованием детального механизма химических реакций исследовано влияние добавки этанола (EtOH) в исходную горючую смесь на концентрации различных соединений, в частности предшествующих образованию полиароматических углеводородов, в плоском пламени богатой (коэффициент избытка горючего $\phi = 1.7$), предварительно перемешанной смеси этилен/кислород/аргон при атмосферном давлении. Методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии в зависимости от высоты над горелкой измерены концентрации различных стабильных и лабильных соединений, включая реагенты, основные и промежуточные продукты горения в пламенах смесей $C_2H_4/O_2/Ar$ и $C_2H_4/EtOH/O_2/Ar$. Экспериментальные профили концентрации сопоставлены с рассчитанными на основе предложенного ранее механизма химических реакций. Проведен анализ этого механизма с целью установления причины влияния добавки этанола на концентрацию в пламени пропаргила — основного предшественника полиароматических углеводородов.

Ключевые слова: пламя этилена, этанол, молекулярно-пучковая масс-спектрометрия, структура пламени, образование предшественников сажи.

ВВЕДЕНИЕ

Большое внимание, уделяемое в последнее время изучению химии горения кислородсодержащих углеводородов (оксигенатов), обусловлено их способностью уменьшать в продуктах горения углеводородов концентрации таких вредных веществ, как CO, NO_x, сажа. Это имеет большое практическое значение не только в плане обеспечения экологической безопасности, но и для повышения эффективности процессов горения в двигателях внутреннего сгорания, газовых турбинах и котельных агрегатах. Исследование химического механизма горения оксигенатов и их смесей с углеводородами актуально также в связи с поиском подходящих для практического применения биотоплив и их смесей с традиционными топливами, получаемыми из нефти, для удовлетворения нужд транспорта и энергетики. Обзор исследований

химии горения различных представителей оксигенированных топлив можно найти, например, в работе [1].

Одним из наиболее перспективных для практического применения оксигенатов, производимых сейчас в промышленных масштабах, является этанол. Однако при использовании его в качестве добавки к традиционным топливам при некоторых условиях возникает проблема увеличения содержания карбонильных соединений в продуктах сгорания [2]. Поэтому исследование химии горения этанола и его смесей с углеводородами представляет особый интерес. Экспериментальные данные о распределении концентраций различных соединений в пламенах являются главным источником информации о химии и механизме горения того или иного горючего. В связи с указанными выше проблемами к настоящему времени проведен ряд работ, посвященных исследованию структуры предварительно перемешанных и диффузионных пламен этанола [3–6] и его смесей [7–15] с различными углеводородами.

В работах [3–5] изучали структуру предварительно перемешанных пламен этанол/кислород/аргон, стабилизированных на

Работа выполнена при поддержке Сибирского отделения РАН (Лаврентьевский грант № 3 для молодых ученых).

© Герасимов И. Е., Князько Д. А., Якимов С. А.,
Большова Т. А., Шамаков А. Г., Коробейничев О. П.,
2012.

плоской горелке, при давлении 50 мбар методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии (МПМС) с ионизацией электронным ударом. В работе [6] авторы, применяя микрозондовый метод отбора пробы и хроматографию, измерили распределения реагентов, конечных продуктов, а также некоторых стабильных промежуточных соединений в пламенах $C_2H_5OH/O_2/N_2$ на противотоках при атмосферном давлении.

Влияние этанола на процесс горения различных углеводородов исследовали путем измерения концентраций соединений в предварительно перемешанных пламенах этилена [7, 8], пропилена [9], гептана [10, 11], бензина [12], а также в диффузионных пламенах этилена [13–15] с добавлением этанола. Этилен является важным промежуточным продуктом, образующимся в больших количествах при окислении тяжелых углеводородов, и, таким образом, этиленовое пламя можно считать упрощенной моделью горения традиционных углеводородных топлив. Можно полагать, что обнаруженные тенденции и эффекты горения этилена с добавкой этанола будут аналогичными и для горения других углеводородных топлив. В работах [7, 8, 13–15] акцент был сделан на изучение того, как добавка этанола влияет на образование полиароматических углеводородов (ПАУ), являющихся предшественниками сажи, и на образование самой сажи.

В работе [13] измерялся сигнал флуоресценции ПАУ и ОН, а также определялось поглощение света сажей в диффузионном пламени этилен/воздух на противотоках при атмосферном давлении с добавлением этанола либо в поток этилена, либо в поток воздуха. Показано, что при добавлении этанола в поток этилена сигнал флуоресценции увеличивается, что означает рост образования сажи. В расчетах с учетом детальной химической кинетики установлено, что в случае, когда этанол добавляется в пламя, возрастает скорость образования метильного радикала (CH_3), который, реагируя с пропаргилом C_3H_3 , приводит к образованию C_4H_6 . При взаимодействии C_4H_6 с соединениями C_2 образуется бензол (C_6H_6). Повышение концентрации C_6H_6 ведет к увеличению концентрации ПАУ и сажи. При добавлении этанола в поток воздуха обнаружено уменьшение содержания сажи и ее предшественников. С помощью моделирования показано, что добавление этанола влечет увеличение интегральной

концентрации радикалов Н, О и ОН, а также незначительный рост максимальной температуры пламени. Это позволило авторам предположить, что уменьшение образования сажи и ПАУ происходит за счет более интенсивного их окисления по сравнению с пламенем без добавления этанола.

В работах [14, 15] исследовалось влияние этанола на образование бензола и сажи в диффузионном пламени в спутных потоках этилена и воздуха. Обнаруженное в экспериментах увеличение концентраций сажи и некоторых углеводородов $C_1—C_{12}$ было объяснено следующим образом: радикалы CH_3 , образующиеся в процессе распада этанола, ускоряют реакции взаимодействия соединений C_1 и C_2 , вследствие чего усиливаются процессы образования пропаргила, рекомбинация пропаргильных радикалов, в свою очередь, ведет к образованию бензола, который является предшественником ПАУ и сажи.

В работе [8] методом лазерно-индуцированной инкандесценции была измерена объемная доля сажи и методом лазерно-индуцированной флуоресценции определены относительные сигналы, соответствующие различным ароматическим соединениям, в богатых пламенах предварительно перемешанных смесей этилен/воздух, стабилизированных на горелке Маккена, с добавлением этанола и без него при атмосферном давлении. Обнаружено, что добавление этанола уменьшает содержание сажи и ПАУ в пламени. Результаты численного моделирования с использованием механизма окисления этилена и образования ПАУ [16] показали, что только половина углерода, содержащегося в этаноле, расходуется на образование соединений C_2 , которые, как отмечалось ранее, ответственны за образование ароматических соединений. Следовательно, уменьшение концентрации ароматических соединений путем добавления этанола происходит из-за уменьшения доли углерода, участвующего в формировании предшественников сажи.

В работе [7] нами исследовался механизм влияния этанола на процесс образования предшественников ПАУ и сажи в предварительно перемешанном богатом пламени этилена при низком давлении (30 Торр). Структуры пламен этилена и смеси этилен/этанол изучались с помощью молекулярно-пучковой масс-спектрометрии с ионизацией синхротронным УФ-излучением и с помощью компьютерного

моделирования на основе детального механизма химических реакций. Этот механизм был создан путем объединения двух других: механизма горения этилена, разработанного Френклом с сотрудниками [17, 18], и механизма окисления этанола, предложенного Мариновым [19]. Показано, что используемая химико-кинетическая модель качественно хорошо описывает общую тенденцию влияния добавки этанола на изменение концентраций основных и промежуточных продуктов в пламени. Установлено, что концентрация бензола и пропаргильных радикалов ниже в пламени с этанолом, чем в пламени чистого этилена. При замене части этилена этанолом в исходной горючей смеси доля углерода, идущего на образование предшественников сажи, уменьшается за счет наличия путей реакций этанола, в результате которых образуются соединения, не участвующие в дальнейшем в образовании предшественников ПАУ и сажи. Этот вывод оказался в согласии с тем, что сделан в работе [8].

Из приведенного обзора литературы ясно, что исследования влияния этанола на процесс горения этилена достаточно обширны и охватывают различные условия (от низких давлений до атмосферного; диффузионные и предварительно перемешанные пламена). Однако если для низкого давления имеются данные о влиянии этанола на профили концентраций различных соединений, включая многие промежуточные и короткоживущие компоненты, в предварительно перемешанном пламени этилена [7], то для атмосферного давления, как следует из обзора, таких данных нет. Однако они весьма востребованы, поскольку условия при атмосферном давлении значительно ближе к тем, что имеют место в реальных устройствах, и, таким образом, тестирование предполагаемых детальных химико-кинетических моделей путем сопоставления с такими данными позволило бы создать механизм реакций, значительно лучше описывающий горение в реальных устройствах. Это послужило мотивацией для выполнения настоящей работы, которая фактически является продолжением нашего предыдущего исследования [7]. Здесь мы поставили цель изучить, как при атмосферном давлении замена части этилена этанолом в пламени богатой, предварительно перемешанной смеси этилен/кислород/аргон влияет на распределение и величину concentra-

ций различных соединений, в первую очередь промежуточных, в том числе короткоживущих радикалов. Таких данных в литературе не опубликовано. Так же как и в работе [7], в связи с актуальностью проблемы уменьшения сажи в продуктах сгорания мы выбрали условия избытка горючего и основное внимание уделили предшественникам ПАУ, которые, в свою очередь, предшествуют образованию сажи. Для достижения поставленной цели, применяя метод молекулярно-пучковой масс-спектрометрии с ионизацией электронным ударом, мы изучили и сравнили структуру двух плоских пламен с одинаковым избытком горючего $\phi = 1.7$: чистого этилена и при замене половины (в молярных долях) этилена этанолом. При указанном значении ϕ частицы сажи в пламени не образуются. Такой выбор условий обусловлен, с одной стороны, тем, что в данной работе используется зондовый метод отбора пробы (а при наличии частиц сажи забивалось бы отверстие пробоотборника), а с другой стороны, тем, что образование предшественников сажи (бензола, полиароматических углеводородов) определяется кинетикой превращения таких молекул, как C_3H_3 , C_2H_2 , C_3H_4 и других малых углеводородов, которые при данном значении ϕ в пламени присутствуют в приемлемых для измерения количествах. Проведено сопоставление полученных экспериментальных данных с результатами численного моделирования с использованием ранее разработанного детального механизма химических реакций.

1. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследуемые пламена стабилизировались на плоской горелке Бота — Сполдинга при атмосферном давлении. Горелка представляла собой латунный диск с отверстиями (диаметр отверстий 0.5 мм и расстояние между центрами отверстий 0.7 мм) диаметром 16 мм и толщиной 3 мм, закрепленный в латунном корпусе, снабженном водяной рубашкой. Корпус горелки был заполнен шариками из нержавеющей стали диаметром 3 мм, что обеспечивало равномерную скорость потока горючей смеси по всей поверхности горелки, а также прогрев горючей смеси. Температура воды, пропускаемой через водяную рубашку, поддерживалась равной 90 °С с помощью термостата. Концентрации газовых компонентов горючих смесей задавались с помощью регуляторов массового

расхода газа (MKS Instruments Inc.). Подача паров этанола в горючую смесь осуществлялась путем пропускания определенного потока аргона через барботер, наполненный этанолом, температура которого поддерживалась равной 40 °С. Исследовались два пламени с одинаковым избытком горючего ($\phi = 1.7$): чистого этилена $C_2H_4/O_2/Ar$ (0.09/0.15/0.76), т. е. базовое пламя, и отличающегося от базового тем, что 50 % этилена были заменены тем же количеством этанола ($C_2H_4/C_2H_5OH/O_2/Ar = 0.045/0.045/0.15/0.76$). Скорость потока обоих исходных горючих смесей при комнатной температуре была одинаковой и поддерживалась равной 25.8 см³/с.

Распределения концентраций компонентов в пламенах в зависимости от расстояния до поверхности горелки были измерены на МПМС-установке в Новосибирске, которая детально описана в [20, 21] и использовалась нами в ряде предыдущих работ для регистрации структуры пламен при атмосферном давлении (см., например, [22, 23]). В качестве пробоотборника применялся тонкостенный кварцевый конус с внутренним углом 40° и диаметром отверстия при вершине 0.08 мм, толщина стенки вблизи кончика составляла 0.08 мм. Центральная часть молекулярного пучка вырезалась с помощью скиммера, выполненного из нержавеющей стали, и попадала в ионный источник масс-спектрометра. Установка оборудована квадрупольным масс-спектрометром MS-7302 с мягкой ионизацией электронным ударом (разброс по энергии электронов составляет около ± 0.25 эВ). При измерении интенсивности массовых пиков энергия ионизации устанавливалась индивидуально для каждого исследуемого вещества такой, чтобы, с одной стороны, она была выше потенциала ионизации вещества и имела при этом приемлемое соотношение сигнал/шум, а с другой стороны, была бы не слишком высокой, чтобы не допустить или, по крайней мере, минимизировать вклад в измеряемый пик массы от осколочных ионов других соединений. При выборе энергий ионизации различных соединений мы руководствовались также опытом других авторов, в частности авторов работы [24], которые с помощью МПМС исследовали структуру богатого пламени этилен/кислород/аргон, стабилизированного на плоской горелке при давлении 20 Торр. Величины энергий ионизации для большинства соединений были выбраны таки-

ми же или близкими к тем, что использовались в работе [24]. Интенсивность массового пика 39, соответствующего пропаргилу, была измерена при более высокой энергии электронов, чем в работе [24] (см. табл. 1). Соответствующие комментарии даны в § 3.

Профили молярных долей соединений в пламени получены из профилей интенсивности соответствующих массовых пиков следующим образом. Сначала все профили интенсивностей были нормированы на профиль интенсивности, соответствующий аргону — основному компоненту пламени, чтобы избавиться от зависимости получаемых сигналов от температуры по зоне пламени. Затем выполнялась калибровка по реагентам C_2H_4 , C_2H_5OH , O_2 , для чего профили интенсивности их массовых пиков нормировались в точке вблизи поверхности горелки на концентрации, соответствующие исходному составу горючей смеси. Молярные доли остальных соединений определяли методом, аналогичным применяемому нами в работе [7] и в работах других авторов [25]. Здесь мы будем называть его методом отношения сечений ионизации.

Сущность этого метода состоит в следующем. Как известно, интенсивность сигнала (I_i), соответствующего i -му соединению при температуре T , связана с молярной долей (X_i) этого соединения через калибровочный коэффициент (S_i):

$$I_i = S_i(T)X_i. \quad (1)$$

Калибровочный коэффициент можно представить в виде

$$S_i(T) = A\sigma_i(E)D(m)F(T, p), \quad (2)$$

где A — константа; $\sigma_i(E)$ — эффективное сечение ионизации i -го соединения при энергии электронов E ; $D(m)$ — коэффициент, который характеризует зависимость чувствительности МПМС-установки от массы детектируемых ионов, обусловленную тем, что центральная часть молекулярного пучка может быть обогащена более тяжелыми частицами за счет бародиффузии [26–28]; $F(T, p)$ — эмпирическая функция, которая устанавливает зависимость плотности молекулярного пучка в области ионизации от давления в пламени p и локальной температуры T . Функция $F(T, p)$ определяется геометрией и газодинамическими характеристиками системы пробоотбора (зонда и

скиммера), поэтому она одинакова для всех частиц пробы. Из выражений (1) и (2) для двух соединений (i -го и j -го) можно получить соотношение

$$\frac{I_i}{I_j} = \frac{\sigma_i(E_i) D(m_i) X_i}{\sigma_j(E_j) D(m_j) X_j}. \quad (3)$$

Зная интенсивности сигналов, соответствующих двум соединениям, а также молярную долю одного из этих соединений в определенной точке пламени, используя соотношение (3), можно вычислить молярную долю другого соединения в той же точке пламени. В наших вычислениях эффективные сечения ионизации для большинства соединений при заданной энергии ионизирующих электронов были рассчитаны с использованием базы данных NIST (National Institute of Standards and Technology, USA) по сечениям ионизации электронным ударом [29]. Для тех соединений, данные по которым отсутствовали в базе NIST, сечения ионизации взяты из работы [30] либо оценены по методу, предложенному в работе [31]. Коэффициент $D(m)$ определялся экспериментально с использованием нескольких смесей известного состава, состоящих из газов с различными молекулярными массами (основным газом в этих смесях был аргон). Эти смеси непосредственно перед напуском в пробоотборник нагревали до 473 К, чтобы не допустить образования кластеров аргона в молекулярном пучке. Измерения показали, что в условиях работы, использующихся в данном исследовании, в пределах погрешности измерения можно считать $D(m_i)/D(m_j) \approx 1$ для всех соединений, которые калибровались этим способом.

Пользуясь формулой (3), мы сначала определили отношение молярных долей CO и CO₂ в зоне конечных продуктов. Затем по уравнению материального баланса для элемента C нашли концентрации CO и CO₂ в зоне конечных продуктов, исходя из которых определили профили молярных долей для CO и CO₂. Используя полученные значения концентрации соединений CO и CO₂ в зоне конечных продуктов, а также уравнение баланса по элементу O, мы вычислили молярную долю воды в зоне продуктов пламени, исходя из которой определили профиль концентрации H₂O. Наконец, имея профили молярных долей для стабильных соединений (C₂H₄, C₂H₅OH, O₂, CO, CO₂, H₂O), молярные доли остальных соединений X_i можно рассчитать по выражению (3). Оценки пока-

зали, что погрешность определения в пламени молярных долей реагентов и основных стабильных продуктов горения (C₂H₄, C₂H₅OH, O₂, CO, CO₂, H₂O) составляет $\approx \pm 15\%$ от соответствующих максимальных значений. Молярные доли остальных соединений были определены приблизительно с точностью до коэффициента 2.

Профили температуры в пламенах измеряли с помощью Pt/Pt + 10%Rh термопары, изготовленной из проволоки толщиной 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 SiO₂. Толщина термопары вместе с покрытием составляла 0.05 мм. Описание конструкции узла крепления термопары приведено в работе [20]. Для учета потерь тепла термопарой за счет излучения температурная поправка вычислялась методом, предложенным ранее в работах [32, 33]. Абсолютная погрешность измерения температуры составляла ± 25 К.

Пробоотборник неизбежно вносит в пламя газодинамические и тепловые возмущения. Для учета возмущений была использована процедура, применяемая нами ранее (см., например, [23]). Газодинамические возмущения были учтены путем сдвига всех измеренных профилей концентрации соединений по направлению к горелке на одинаковую величину $\Delta Z \sim d\sqrt{Q/SV}$, где d — диаметр отверстия зонда, Q — объемная скорость расхода газа через отверстие, S — площадь отверстия, V — скорость набегающего на зонд газа [34]. Максимальная величина сдвига соответствует положению зонда вблизи горелки, для используемого нами пробоотборника она не превышала 0.3 мм. Для учета тепловых возмущений пламени зондом профили температуры были получены с помощью термопары, спай которой располагался на расстоянии 0.2 мм от кончика зонда. Эти профили использовались затем в качестве входных данных для проведения численных расчетов структуры пламен.

2. МОДЕЛИРОВАНИЕ

Моделирование структуры пламен проводилось с использованием программы PREMIX из пакета CHEMKIN II. Численные расчеты выполнялись с применением детального меха-

низма химических реакций, составленного аналогично тому, как это делалось в нашей предыдущей работе [7]: к базовому механизму окисления углеводородов Френклаха [17, 18] был добавлен механизм окисления этанола Маринова [19]. Механизм Френклаха включает в себя пиролиз и окисление соединений C_1 и C_2 , формирование тяжелых линейных углеводородов вплоть до C_6 , формирование бензола и последующие реакции, ведущие к образованию пирена, а также пути окисления ароматических соединений. Этот механизм существует в трех версиях: для давлений 90 Торр, 1 атм и 10 атм. Если в работе [7] использовалась версия для низких давлений, то в настоящей работе — вторая версия. Однако этот механизм не содержит этанола и, соответственно, продуктов и реакций его превращения, поэтому они были взяты из механизма Маринова. Добавлены реакции деструкции этанола и первичных продуктов его распада, такие как отделение водорода и мономолекулярный распад, и реакции, дающие в конечном итоге продукты, которые присутствуют в базовом механизме. Термодинамические данные также были объединены для обеспечения необходимых входных данных. Результирующий механизм состоял из 121 соединения и 708 реакций, из которых 20 соединений и 164 реакции были добавлены из механизма окисления этанола. Чтобы убедиться в том, что внесенные изменения в механизм Френклаха не повлияли на его исходную предсказательную способность, было проведено моделирование структуры пламени чистого этилена с использованием полученного объединенного механизма и исходного механизма Френклаха. Результат оказался положительным: профили концентраций веществ полностью совпали. Для анализа путей реакций в пламенах использовался код Kinalc [35].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены соединения, которые регистрировались в исследуемых пламенах: реагенты (C_2H_4 , O_2 , C_2H_5OH), основные стабильные продукты (CO , CO_2 , H_2 , H_2O) и промежуточные компоненты (углеводороды $C_1—C_4$). Указаны их потенциалы ионизации, источник, откуда взяты сечения ионизации, используемые энергии ионизирующих электронов и метод калибровки. Набор соединений, которые мы ожидали обнаружить в исследуемых пламенах, был определен по результатам

предварительно проведенного численного моделирования с использованием механизма 1: мы отобрали соединения, которые согласно моделированию имеют относительно высокие концентрации (с молярной долей не ниже 10 ppm). К сожалению, из всех пиков масс, сигналы которых регистрировались, не удалось получить сигналов интенсивности с удовлетворительной точностью для таких пиков масс, как $m/e = 15$ (CH_3), 17 (OH), 27 (C_2H_3), 41 (C_3H_5), 52 (C_4H_4), 77 (C_6H_5), 78 (C_6H_6), несмотря на то что для их измерения использовались энергии ионизации, даже немного превышающие энергии из работы [24]. Причиной этому может быть, во-первых, малое соотношение сигнал/шум из-за слишком высокого фонового сигнала на соответствующих значениях m/e и, во-вторых, тот факт, что истинные концентрации этих соединений в действительности ниже, чем предел чувствительности прибора (порядка 0.001 молярной доли). Некоторым массам соответствовали соединения с очень близкими потенциалами ионизации, в частности $m/e = 30$ (формальдегид CH_2O и этан C_2H_6), 40 (аллен и пропин, имеющие общую формулу C_3H_4) и 42 (пропен C_3H_6 и кетен CH_2CO), поэтому эти пары соединений не удалось идентифицировать по отдельности.

Профили температуры и концентраций основных стабильных соединений

Профили температуры исследуемых пламен, измеренные в присутствии пробоотборника на расстоянии 0.2 мм от его кончика, приведены на рис. 1. Как видно из этого рисунка, замена 50 % этилена этанолом практически не приводит к изменению в распределении температуры. Ширина зоны горения не изменилась и составляет ≈ 1 мм. Температура в зоне конечных продуктов пламени этилена 1680 К, а в пламени с этанолом она выше всего на 20 К, однако это изменение меньше, чем погрешность термодинамических измерений. Тот факт, что распределения температуры в пламенах практически одинаковы, облегчает сравнение профилей концентраций соединений и, следовательно, кинетик реакций в этих пламенах, поскольку при рассмотрении процессов, происходящих в двух пламенах на одном и том же расстоянии x от поверхности горелки, это позволяет исключить влияние температуры.

Профили концентраций реагентов (C_2H_4 , O_2 , C_2H_5OH) и основных продуктов (CO_2 ,

Таблица 1

Соединения, которые регистрировались в пламенах этилена и топливной смеси этилен/этанол

m/e	Компонент	Формула	ПИ, эВ	$\sigma(E)$	Энергия ионизации, эВ		Метод калибровки, примечания
					[24]	данная работа	
2	Водород	H ₂	15.43	[29]	17.2	18	МОСИ(H ₂ O)
16	Метан	CH ₄	12.71	[29]	14.5	15	МОСИ(H ₂ O)
18	Вода	H ₂ O	12.62	[29]	15.05	15	Баланс по элементу O
26	Ацетилен	C ₂ H ₂	11.41	[29]	12.4	12.4	МОСИ(C ₂ H ₄)
28	Этилен	C ₂ H ₄	10.53	[29]	12.2	13	Прямая калибровка
28	Моноксид углерода	CO	14.01	[29]	16.5	15	Баланс по элементу C
30	Формальдегид	CH ₂ O	10.88	[29]	12.85	13	МОСИ(O ₂), не разделены
30	Этан	C ₂ H ₆	11.55	[29]	—		
32	Кислород	O ₂	12.07	[29]	14.5	16.5	Прямая калибровка
39	Пропаргильный радикал	C ₃ H ₃	8.68	[29]	9.9	12	МОСИ(O ₂)
40	Аллен	C ₃ H ₄	10.22	[29]	11.4	13	МОСИ(O ₂), не разделены
40	Пропин	C ₃ H ₄	10.48	[29]			
40	Аргон	Ar	15.76	—	18	16.3	—
42	Пропен	C ₃ H ₆	9.74	[29]	11.4	12	МОСИ(O ₂), не разделены
42	Кетен	CH ₂ CO	9.6	[31]	—		
44	Ацетальдегид	CH ₃ CHO	10.22	[31]	11.4	12	МОСИ(C ₂ H ₅ OH)
44	Диоксид углерода	CO ₂	13.80	[29]	16	16	Баланс по элементу C
46	Этанол	C ₂ H ₅ OH	10.5	[30]	—	16	Прямая калибровка
50	Диацетилен	C ₄ H ₂	10.18	[29]	11.25	12	МОСИ(CO ₂)
54	1,3-бутадиен	C ₄ H ₆	9.23	[29]	11.25	—	Прямая калибровка

Примечание. ПИ — потенциал ионизации (данные [36]), $\sigma(E)$ — сечение ионизации (приведены ссылки на исследование), МОСИ — метод отношения сечений ионизации (в скобках указано соединение, относительно которого производилась калибровка).

H₂O, CO, H₂), полученные экспериментально и методом численного моделирования в обоих пламенах (с добавлением этанола и без него), представлены на рис. 2. Эксперимент и модель показывают, что замещение 50 % этилена этанолом в исходной смеси приводит к изменению состава конечных продуктов: увеличиваются концентрации CO₂, H₂O, H₂, но уменьшается концентрация CO. Ширина зоны горения при этом не изменяется (что также видно и на рис. 1 из профилей температуры). Можно сказать, что используемый детальный механизм

хорошо воспроизводит профили концентраций реагентов, а также H₂ и CO₂ в этих пламенах. Расхождения имеются только для воды и CO. Измеренная доля CO в зоне конечных продуктов превышает рассчитанную в случае обоих пламен примерно на 15 %. Это несколько больше, чем погрешность измерения и может быть объяснено тем, что при определении материального баланса по углероду в зоне конечных продуктов не учитывалось наличие каких-либо еще углеродсодержащих продуктов, кроме CO и CO₂.

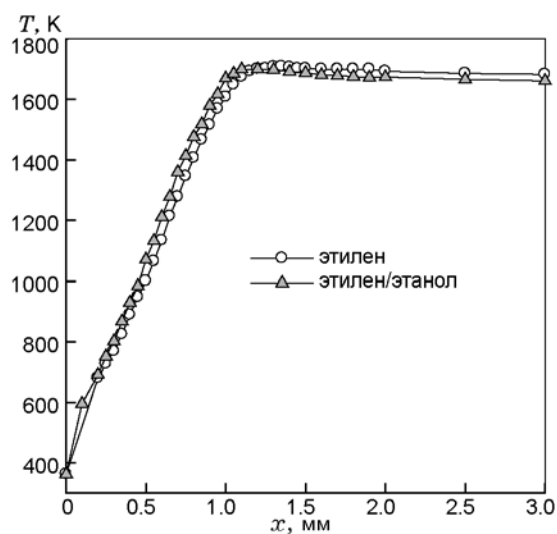


Рис. 1. Профили температуры, измеренные термопарой, спай которой помещен на расстоянии 0.2 мм от кончика пробоотборника, в пламени этилена и смеси этилен/этанол (1 : 1)

Профили концентраций промежуточных углеводородов C_1 — C_2 и кислородсодержащих соединений

На рис. 3 показаны профили концентраций метана, ацетилена, ацетальдегида, а также суммарное содержание доли формальдегида и этана в пламенах этилена и топливной смеси этилен/этанол.

И в эксперименте, и в модели концентра-

ция метана в обоих пламенах имеет максимум на высоте ≈ 0.7 мм от поверхности горелки, а в зоне продуктов она падает до некоторого уровня и остается неизменной. В эксперименте в пламени с этанолом молярная доля метана по всей зоне пламени немного уменьшается по сравнению с той, что имеет место в чистом этиленовом пламени, в то время как модель демонстрирует ее увеличение в зоне $0.5 \div 1$ мм и неизменность в зоне конечных продуктов. То есть модель качественно не описывает влияние добавки этанола в исходную смесь на концентрацию метана в пламени, хотя хорошо предсказывает как количественно, так и качественно профиль концентрации метана в пламени чистого этилена.

Эксперимент показал, что в пламени с добавкой этанола максимальная суммарная молярная доля формальдегида и этана увеличивается примерно на 30 % по сравнению с пламенем чистого этилена (см. рис. 3). Модель также предсказывает увеличение. Согласно модели в пламени этилен/этанол максимальная концентрация этана ниже, а концентрация формальдегида выше, чем в пламени чистого этилена. В частности, максимальная молярная доля этана уменьшается с $6.1 \cdot 10^{-4}$ до $5.1 \cdot 10^{-4}$ при переходе от пламени этилена к пламени этилен/этанол, а доля формальдегида увеличивается с $1.55 \cdot 10^{-3}$ до $2 \cdot 10^{-3}$. Это означает, что увеличение суммарной молярной доли этих соединений происходит только за счет увели-

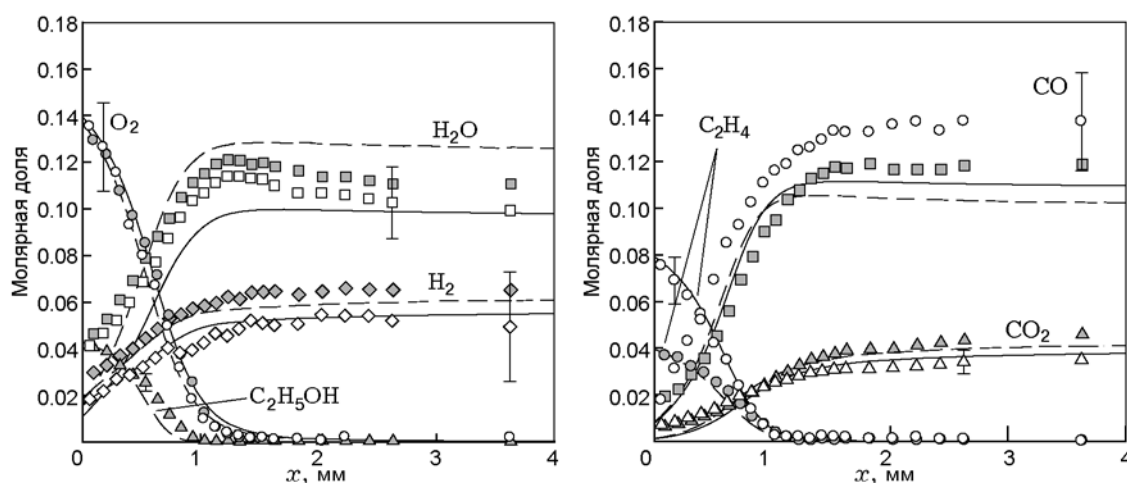


Рис. 2. Профили концентраций реагентов и основных продуктов в пламени этилена и смеси этилен/этанол:

точки — эксперимент, линии — моделирование; светлые точки и штриховые линии — пламя этилена, темные точки и сплошные линии — пламя смеси этилен/этанол (1 : 1)

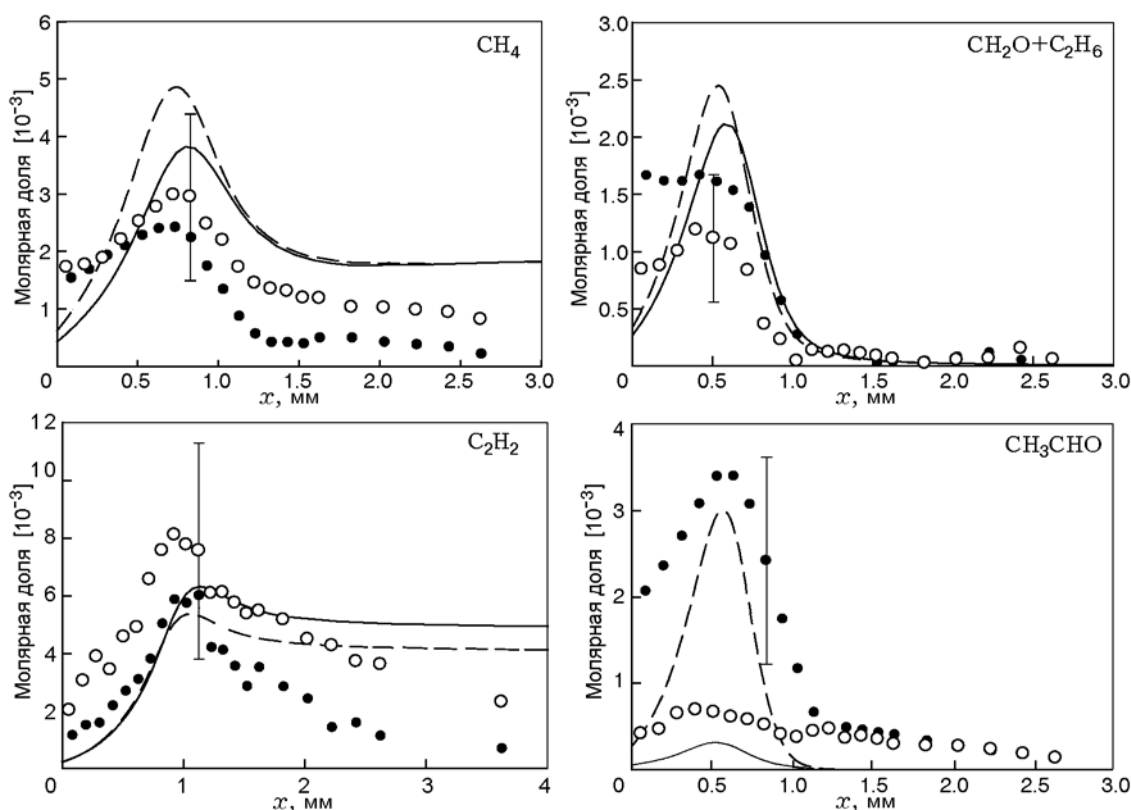


Рис. 3. Экспериментальные (точки) и рассчитанные (линии) профили концентраций промежуточных соединений C_1 — C_2 в пламенах этилена и смеси этилен/этанол:

светлые точки и сплошные линии — пламя этилена, темные точки и штриховые линии — пламя смеси этилен/этанол (1:1)

чения концентрации формальдегида в пламени этилен/этанол.

Одним из основных промежуточных углеводородов C_2 в исследуемых пламенах является ацетилен. Согласно полученным экспериментальным данным (см. рис. 3) его максимальная доля достигает 0.8 % примерно на расстоянии $x = 1$ мм от поверхности горелки в пламени чистого этилена. В пламени этилен/этанол она достигается также на высоте $x = 1$ мм, но меньше по величине — примерно 0.6 %. При дальнейшем увеличении высоты над горелкой концентрация ацетилена в обоих пламенах монотонно падает. Используемый в расчетах кинетический механизм удовлетворительно описывает экспериментальные профили ацетилена на расстояниях $x \leq 1$ мм. В зоне $x \geq 1$ мм он предсказывает монотонное падение молярной доли ацетилена, как и наблюдается в эксперименте. Однако в этой зоне механизм предсказывает медленное расхождение ацетилена: на расстоянии $x = 4$ мм его концентрация в

обоих пламенах ниже максимальной лишь на ≈ 20 %.

Измерения и расчеты показали, что концентрация ацетальдегида (см. рис. 3) в пламени этилен/этанол значительно выше, чем в пламени чистого этилена. Этого следовало ожидать, поскольку ацетальдегид является одним из основных продуктов распада этанола. Представленные экспериментальные результаты по ацетальдегиду, возможно, немного завышены в связи с тем, что в сигнал при $m/e = 44$ вклад может давать еще и пропан (C_3H_8). Впрочем, моделирование предсказывает его концентрацию на порядок меньше концентрации ацетальдегида.

На рис. 4 представлены профили концентрации кетена и пропена. Измерения показали, что в пламени этилен/этанол максимальная суммарная молярная доля этих соединений ниже, чем в пламени чистого этилена. Моделирование также показало уменьшение максимальной суммарной концентрации этих соеди-

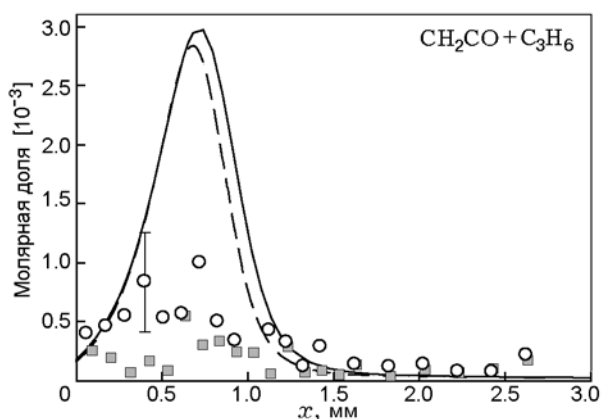


Рис. 4. Экспериментальные (точки) и рассчитанные (линии) профили суммарной концентрации кетена и пропена в пламенах этилена и смеси этилен/этанол:

светлые точки и сплошные линии — пламя этилена, темные точки и штриховые линии — пламя смеси этилен/этанол (1:1)

нений при переходе от пламени этилена к пламени этилен/этанол. Однако, как видно из рисунка, модель дает значительно более высокую максимальную концентрацию этих соединений, чем в эксперименте. Тем не менее можно сказать, что модель качественно хорошо описывает влияние наличия этанола в исходной горючей смеси на суммарную концентрацию этих соединений.

Профили концентраций промежуточных углеводородов C_3 — C_4

На рис. 5 приведены профили концентраций C_3H_4 и C_3H_3 (пропаргила), на рис. 6 — диацетилена (C_4H_2). К данной группе соединений (углеводородов C_3 — C_4) также относится пропен, который уже обсуждался в предыдущем пункте.

Вклад в интенсивность пика массы, соответствующей C_3H_4 , дают главным образом аллен и пропин, поэтому представленные на рис. 5 экспериментальные профили молярной доли C_3H_4 являются профилями суммарной молярной доли этих соединений. Показанные на этом рисунке рассчитанные профили также отражают сумму молярных долей этих соединений. Видно, что модель удовлетворительно предсказывает профили концентрации C_3H_4 в обоих пламенах, причем так же, как и эксперимент, демонстрирует небольшое снижение максимальной концентрации C_3H_4 в пламени этилен/этанол по сравнению с пламенем чистого этилена.

Как уже упоминалось в § 1, профиль интенсивности пика массы 39, соответствующего C_3H_3 , был получен при более высокой энергии электронов (12 эВ), чем использовали другие авторы для измерения интенсивности этого пика (например, 9.9 эВ [24], 9 эВ [36]). Связано это с тем, что при энергиях ниже 12 эВ нам не удалось получить сигнала с приемлемым соотношением сигнал/шум. Поскольку пропаргил — это важная частица в богатом пламе-

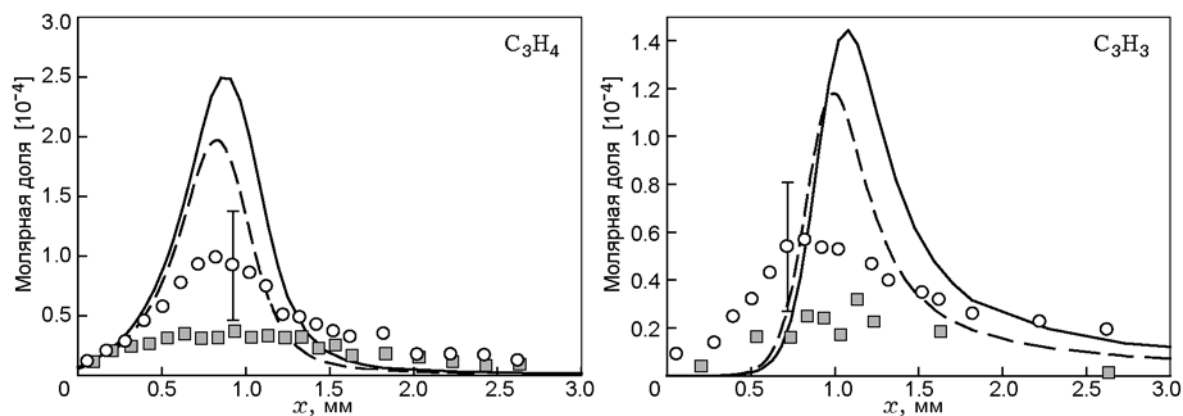


Рис. 5. Экспериментальные (точки) и рассчитанные (линии) профили концентраций C_3H_4 и пропаргильного радикала в пламенах этилена и смеси:

светлые точки и сплошные линии — пламя этилена, темные точки и штриховые линии — пламя смеси этилен/этанол (1:1)

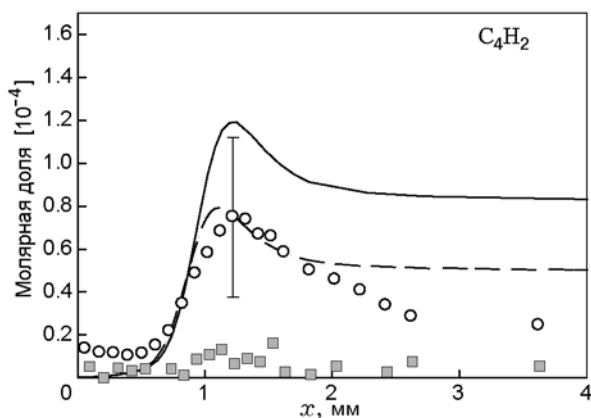


Рис. 6. Экспериментальные (точки) и рассчитанные (линии) профили концентрации диацетилена в пламенах этилена и смеси этилен/этанол:

светлые точки и сплошные линии — пламя этилена, темные точки и штриховые линии — пламя смеси этилен/этанол (1:1)

ни, так как участвует в формировании предшественников сажи, мы поставили себе цель измерить ее концентрацию. Согласно данным по энергетике ионов в газовой фазе базы NIST (NIST Standard Reference Database) [37] вклад в интенсивность пика массы 39 (ион $C_3H_3^+$) при энергии электронов 12 эВ могут давать C_3H_4 и C_4H_6 (1,3-бутадиен). Однако по данным работы [38] вклад в сигнал иона $C_3H_3^+$ от $C_3H_4^+$ в процессе фотоионизации при энергии фотонов ≈ 12 эВ меньше 10 %. Если предположить, что в процессе электронной ионизации этот вклад также будет невелик, то основным источником вклада можно считать 1,3-бутадиен ($m/e = 54$). Измерения профиля интенсивности пика массы 54 при 12 эВ в пламени этилена, а также проведенная прямая калибровка по бутадиену с использованием калибровочной смеси бутадиен/аргон показали, что концентрация бутадиена в пламени составляет не более 0.005 %, соответственно его вклад в интенсивность пика массы 39 не превышает 4 %, следовательно, основной вклад в измеренную в наших экспериментальных условиях интенсивность пика массы 39 дает пропаргил.

Эксперимент показал, что концентрация пропаргила как в пламени этилена, так и в пламени этилен/этанол достигает максимума в зоне $x = 0.7 \div 1.2$ мм, причем в пламени с этанолом она примерно в два раза меньше, чем в пламени чистого этилена. Несмотря на то,

что моделирование предсказывает различающиеся максимальные концентрации пропаргила в пламенах, оно, как и эксперимент, также дает уменьшение максимальной молярной доли пропаргила, пусть и незначительное, при переходе от пламени чистого этилена к пламени этилен/этанол. Экспериментальные и численные результаты находятся в согласии с полученными нами ранее при низком давлении в богатых, предварительно перемешанных пламенах этилена и топливной смеси этилен/этанол [7], где в экспериментах и расчетах также наблюдалось снижение концентрации пропаргила в пламени с этанолом. Хотя измерений концентрации сажи и ароматических соединений в настоящей работе не проводилось, тот факт, что добавка этанола приводит к снижению концентрации пропаргила, свидетельствует о замедлении процессов образования предшественников сажи в данных условиях.

Как видно из рис. 6, согласно экспериментальным данным, в пламени этилен/этанол максимальная концентрация диацетилена примерно в 5 раз меньше, чем в пламени чистого этилена. Модель также демонстрирует снижение концентрации диацетилена по всей зоне в пламени, однако это уменьшение не такое значительное, как в эксперименте, и составляет примерно 1.5 раза. Обращает на себя внимание тот факт, что отношение максимальной концентрации диацетилена к значению в зоне продуктов пламени (для определенности, в области $x = 4$ мм) различно по результатам эксперимента и моделирования. В частности, для пламени чистого этилена это отношение по данным эксперимента составляет около 3, согласно данным моделирования — около 1.4. То есть, как и в случае с ацетиленом, модель дает менее интенсивное падение концентрации диацетилена в зоне конечных продуктов, чем наблюдается в эксперименте. Таким образом, используемый механизм качественно описывает влияние добавки этанола на концентрацию этих соединений в пламени этилена, но указанные расхождения как в случае ацетилена, так и в случае диацетилена свидетельствуют о несовершенстве исходного механизма Френкклаха, который, как оказалось, не способен корректно предсказать поведение концентрации этих соединений в конечной зоне пламени чистого этилена.

Таблица 2

Основные пути образования и расходования соединений, через которые идет образование предшественников ПАУ (от исходного горючего к пропаргилу и бензолу) в пламени $C_2H_4/O_2/Ar$ ($\phi = 1.7$)

Соединение	Полная скорость образования и расходования (с минусом)	Пути образования	Доля от общей скорости образования, %	Пути расходования	Доля от общей скорости расходования, %
C_2H_4	$-3.982 \cdot 10^{-4}$	$CH_3 + HCO \leftrightarrow C_2H_4 + CO$ $C_2H_4 + H(+M) \leftrightarrow C_2H_5(+M)$ $CH_3 + CH_2 \leftrightarrow C_2H_4 + H$ $C_3H_6 + H \leftrightarrow C_2H_4 + CH_3$	41.6 25.5 17.0 7.4	$C_2H_4 + H \leftrightarrow C_2H_3 + H_2$ $C_2H_4 + OH \leftrightarrow C_2H_3 + H_2O$ $C_2H_4 + O \leftrightarrow CH_3 + HCO$	78 10.5 7
C_2H_3	$-8.067 \cdot 10^{-7}$	$C_2H_4 + H \leftrightarrow C_2H_3 + H_2$ $C_2H_4 + OH \leftrightarrow C_2H_3 + H_2O$ $C_3H_3 + OH \leftrightarrow C_2H_3 + HCO$	81 11 6.2	$C_2H_2 + H(+M) \leftrightarrow C_2H_3(+M)$ $C_2H_3 + CH_3 \leftrightarrow aC_3H_5 + H$ $C_2H_3 + H \leftrightarrow C_2H_2 + H_2$ $C_2H_3 + O_2 \leftrightarrow C_2H_3O + O$ $C_2H_3 + O_2 \leftrightarrow CH_2HCO + O$ $C_2H_3 + O_2 \leftrightarrow HCO + CH_2O$	62 10 9.2 8.5 4.0 3.5
aC_3H_5	$-9.345 \cdot 10^{-7}$	$C_2H_3 + CH_3 \leftrightarrow aC_3H_5 + H$ $C_3H_6 + H \leftrightarrow aC_3H_5 + H_2$ $CH_2^* + C_2H_4 \leftrightarrow aC_3H_5 + H$	56 21 8.7	$aC_3H_5 + H \leftrightarrow aC_3H_4 + H_2$ $aC_3H_5 + H \leftrightarrow C_3H_6$ $aC_3H_5 + O \leftrightarrow CH_2CHCHO + H$	66 25 7
C_2H_2	$9.246 \cdot 10^{-5}$	$C_2H_2 + H(+M) \leftrightarrow C_2H_3(+M)$ $C_2H_3 + H \leftrightarrow C_2H_2 + H_2$ $C_2H_2 + CH_3 \leftrightarrow aC_3H_4 + H$	78 11.6 3.6	$C_2H_2 + O \leftrightarrow CH_2 + CO$ $C_2H_2 + O \leftrightarrow HCCO + H$ $C_2H_2 + OH \leftrightarrow C_2H + H_2O$ $C_2H_2 + CH_2 \leftrightarrow C_3H_3 + H$	41 41 4.8 4.7
aC_3H_4	$-6.361 \cdot 10^{-6}$	$aC_3H_5 + H \leftrightarrow aC_3H_4 + H_2$	93	$aC_3H_4 + H \leftrightarrow C_3H_3 + H_2$ $C_2H_2 + CH_3 \leftrightarrow aC_3H_4 + H$ $aC_3H_4 + OH \leftrightarrow C_3H_3 + H_2O$ $aC_3H_4 + H(+M) \leftrightarrow aC_3H_5(+M)$	61 21 8.3 4.3
C_3H_3	$4.115 \cdot 10^{-6}$	$aC_3H_4 + H \leftrightarrow C_3H_3 + H_2$ $C_2H_2 + CH_2 \leftrightarrow C_3H_3 + H$ $C_2H_2 + CH_2^* \leftrightarrow C_3H_3 + H$ $aC_3H_4 + OH \leftrightarrow C_3H_3 + H_2O$	60 20 9 8	$C_3H_3 + OH \leftrightarrow C_2H_3 + HCO$ $C_3H_3 + OH \leftrightarrow C_3H_2 + H_2O$ $2C_3H_3 \rightarrow A1$ $C_3H_3 + O \leftrightarrow CH_2O + C_2H$	46.6 23.3 14.6 4.8
A1	$2.793 \cdot 10^{-6}$	$A1_- + H(+M) \leftrightarrow A1(+M)$ $C_3H_3 + C_3H_3 \rightarrow A1$	72.2 27.4	$A1 + H \leftrightarrow A1_- + H_2$ $A1 + OH \leftrightarrow A1_- + H_2O$ $A1 + O \leftrightarrow C_6H_5O + H$	72 20 7.3

Примечание. $p = 1$ атм, высота над горелкой 1.0 мм, $T = 1700$ К. Суммарная скорость образования (расходования) = общая скорость образования + общая скорость расходования. A1 — бензол, A1₋ — фенильный радикал.

Анализ путей образования пропаргила

Как и в работе [7], в настоящей работе, чтобы установить причину уменьшения максимальной концентрации пропаргила при замене части этилена этанолом, был проведен анализ путей образования пропаргила для обоих пламен. Согласно используемому механизму реакций максимум скорости образования пропаргила, а также его концентрации лежит в области $x = 1.0$ мм. Ниже приведены результаты анализа путей образования пропаргила в этой области.

В табл. 2 представлены основные соеди-

нения, через которые осуществляется цепочка превращений от этилена к пропаргилу и бензолу в пламени чистого этилена. В таблице приведены также основные пути образования и расходования этих соединений согласно используемому механизму реакций. Видно, что в пламени смеси этилен/кислород/аргон основным предшественником C_3H_3 является аллен, который, реагируя с радикалами H ($aC_3H_4 + H \leftrightarrow C_3H_3 + H_2$) и OH ($aC_3H_4 + OH \leftrightarrow C_3H_3 + H_2O$), обеспечивает 68 % общей скорости образования C_3H_3 в этой зоне пламени. Также довольно большой вклад (29 %) в ско-

Таблица 3

Основные пути образования и расходования соединений, через которые идет образование предшественников ПАУ (от исходного горючего к пропаргилу и бензолу) в пламени $C_2H_4/C_2H_5OH/O_2/Ar$ ($\phi = 1.7$)

Соединение	Полная скорость образования и расходования (с минусом)	Пути образования	Доля от общей скорости образования, %	Пути расходования	Доля от общей скорости расходования, %
C_2H_5OH	$-6.16 \cdot 10^{-5}$	—	—	$C_2H_5OH(+M) \leftrightarrow C_2H_4 + H_2O(+M)$ $C_2H_5OH(+M) \leftrightarrow CH_3 + CH_2OH(+M)$ $C_2H_5OH(+M) \leftrightarrow C_2H_5 + OH(+M)$ $C_2H_5OH+H \leftrightarrow CH_3CHOH+H_2$ $C_2H_5OH+H \leftrightarrow C_2H_4OH+H_2$	37.4 29 8.1 7.8 6
C_2H_4	$-3.98 \cdot 10^{-4}$	$CH_3 + HCCO \leftrightarrow C_2H_4 + CO$ $C_2H_4 + H(+M) \leftrightarrow C_2H_5(+M)$ $CH_3 + CH_2 \leftrightarrow C_2H_4 + H$ $C_2H_5OH(+M) \leftrightarrow C_2H_4 + H_2O(+M)$ $C_3H_6 + H \leftrightarrow C_2H_4 + CH_3$	33.2 28.1 13.1 11.8 5.2	$C_2H_4 + H \leftrightarrow C_2H_3 + H_2$ $C_2H_4 + OH \leftrightarrow C_2H_3 + H_2O$ $C_2H_4 + O \leftrightarrow CH_3 + HCO$	76.2 11.7 7.7
C_2H_3	$-5.38 \cdot 10^{-8}$	$C_2H_4 + H \leftrightarrow C_2H_3 + H_2$ $C_2H_4 + OH \leftrightarrow C_2H_3 + H_2O$ $C_3H_3 + OH \leftrightarrow C_2H_3 + HCO$	79.6 12.3 5.9	$C_2H_2 + H(+M) \leftrightarrow C_2H_3(+M)$ $C_2H_3 + CH_3 \leftrightarrow aC_3H_5 + H$ $C_2H_3 + O_2 \leftrightarrow C_2H_3O + O$ $C_2H_3 + H \leftrightarrow C_2H_2 + H_2$	61.1 11.1 8.8 8.5
aC_3H_5	$4.79 \cdot 10^{-7}$	$C_2H_3 + CH_3 \leftrightarrow aC_3H_5 + H$ $C_3H_6 + H \leftrightarrow aC_3H_5 + H_2$ $CH_2^* + C_2H_4 \leftrightarrow aC_3H_5 + H$	58.6 20.2 8	$aC_3H_5 + H \leftrightarrow aC_3H_4 + H_2$ $aC_3H_5 + H \leftrightarrow C_3H_6$ $aC_3H_5 + O \leftrightarrow CH_2CHCHO + H$	64.9 24.9 7.6
C_2H_2	$1.26 \cdot 10^{-4}$	$C_2H_2 + H(+M) \leftrightarrow C_2H_3(+M)$ $C_2H_3 + H \leftrightarrow C_2H_2 + H_2$	79.3 11.1	$C_2H_2 + O \leftrightarrow CH_2 + CO$ $C_2H_2 + O \leftrightarrow HCCO + H$ $C_2H_2 + OH \leftrightarrow C_2H + H_2O$	41.8 41.7 4.7
aC_3H_4	$-2.94 \cdot 10^{-6}$	$aC_3H_5 + H \leftrightarrow aC_3H_4 + H_2$ $aC_3H_5 + OH \leftrightarrow aC_3H_4 + H_2O$	93.3 3	$aC_3H_4 + H \leftrightarrow C_3H_3 + H_2$ $C_2H_2 + CH_3 \leftrightarrow aC_3H_4 + H$ $aC_3H_4 + OH \leftrightarrow C_3H_3 + H_2O$ $aC_3H_4 + H(+M) \leftrightarrow aC_3H_5(+M)$	60.1 20.5 9.5 4.1
C_3H_3	$7.03 \cdot 10^{-6}$	$aC_3H_4 + H \leftrightarrow C_3H_3 + H_2$ $C_2H_2 + CH_2 \leftrightarrow C_3H_3 + H$ $aC_3H_4 + OH \leftrightarrow C_3H_3 + H_2O$ $C_2H_2 + CH_2^* \leftrightarrow C_3H_3 + H$	62 17.2 9.8 8.1	$C_3H_3 + OH \leftrightarrow C_2H_3 + HCO$ $C_3H_3 + OH \leftrightarrow C_3H_2 + H_2O$ $2C_3H_3 \rightarrow A1$ $C_3H_3 + O \leftrightarrow CH_2O + C_2H$	49.3 24.6 11.3 4.9
A1	$2.34 \cdot 10^{-6}$	$A1_+ + H(+M) \leftrightarrow A1(+M)$ $2C_3H_3 \rightarrow A1$	67.9 31.9	$A1 + H \leftrightarrow A1_+ + H_2$ $A1 + OH \leftrightarrow A1_+ + H_2O$ $A1 + O \leftrightarrow C_6H_5O + H$	69 22.1 7.9

Примечание. $p = 1$ атм, высота над горелкой 1.0 мм, $T = 1700$ К. Суммарная скорость образования (расходования) = общая скорость образования + общая скорость расходования. A1 — бензол, A1₊ — фенильный радикал.

рость образования пропаргила дает реакция ацетилена с частицей CH_2 ($C_2H_2 + CH_2 \leftrightarrow C_3H_3 + H$). Аллен, в свою очередь, образуется из аллильного радикала по реакции $aC_3H_5 + H \leftrightarrow aC_3H_4 + H_2$, которая обеспечивает 93 % общей скорости образования C_3H_4 . Аллильный радикал C_3H_5 образуется из винильного радикала C_2H_3 (напрямую по реакции $C_2H_3 + CH_3 \leftrightarrow aC_3H_5 + H$ или через образование про-

пилена C_3H_6 по реакциям $C_2H_3 + CH_3 \leftrightarrow C_3H_6$ и $C_3H_6 + H \leftrightarrow aC_3H_5 + H_2$) либо напрямую из этилена ($CH_2 + C_2H_4 \leftrightarrow aC_3H_5 + H$), реакции которого с радикалами H ($C_2H_4 + H \leftrightarrow C_2H_3 + H_2$) и OH ($C_2H_4 + OH \leftrightarrow C_2H_3 + H_2O$) обеспечивают 92 % общей скорости образования C_2H_3 . Упомянутый выше ацетилен также является продуктом реакций с участием C_2H_3 : это реакция бимолекулярного рас-

Таблица 4

Основные пути образования и расходования соединений, через которые идет образование предшественников ПАУ (от исходного горючего к пропаргилу и бензолу) в пламени $C_2H_4/O_2/Ar$ ($\phi = 2.0$)

Соединение	Полная скорость образования и расходования (с минусом)	Пути образования	Доля от общей скорости образования, %	Пути расходования	Доля от общей скорости расходования, %
C_2H_4	$-5.41 \cdot 10^{-5}$	$CH_3 + HCCO \leftrightarrow C_2H_4 + CO$ $CH_3 + CH_2 \leftrightarrow C_2H_4 + H$ $C_2H_4 + H(+M) \leftrightarrow C_2H_5(+M)$	49.4 17.2 13.4	$C_2H_4 + H \leftrightarrow C_2H_3 + H_2$ $C_2H_4 + O \leftrightarrow CH_3 + HCO$ $C_2H_4 + OH \leftrightarrow C_2H_3 + H_2O$	73.5 10.2 9.8
C_2H_3	$1.07 \cdot 10^{-6}$	$C_2H_4 + H \leftrightarrow C_2H_3 + H_2$ $C_2H_4 + OH \leftrightarrow C_2H_3 + H_2O$ $C_3H_3 + OH \leftrightarrow C_2H_3 + HCO$	82.4 11 4.2	$C_2H_2 + H(+M) \leftrightarrow C_2H_3(+M)$ $C_2H_3 + H \leftrightarrow C_2H_2 + H_2$ $C_2H_3 + O_2 \leftrightarrow C_2H_3O + O$ $C_2H_3 + CH_3 \leftrightarrow aC_3H_5 + H$ $C_2H_3 + O_2 \leftrightarrow CH_2HCO + O$ $C_2H_3 + O_2 \leftrightarrow HCO + CH_2O$	42 14.3 14.1 13.1 6.6 5.8
aC_3H_5	$1.55 \cdot 10^{-6}$	$C_2H_3 + CH_3 \leftrightarrow aC_3H_5 + H$ $aC_3H_5 + H \leftrightarrow C_3H_6$ $CH_2^* + C_2H_4 \leftrightarrow aC_3H_5 + H$ $C_3H_6 + H \leftrightarrow aC_3H_5 + H_2$	57 19.9 14 6.3	$aC_3H_5 + H \leftrightarrow aC_3H_4 + H_2$ $aC_3H_5 + O \leftrightarrow CH_2CHCHO + H$ $aC_3H_5 + OH \leftrightarrow aC_3H_4 + H_2O$	83.3 13.7 2.3
C_2H_2	$1.47 \cdot 10^{-5}$	$C_2H_2 + H(+M) \leftrightarrow C_2H_3(+M)$ $C_2H_3 + H \leftrightarrow C_2H_2 + H_2$ $C_2H_2 + CH_3 \leftrightarrow aC_3H_4 + H$	65.6 22.3 5	$C_2H_2 + O \leftrightarrow CH_2 + CO$ $C_2H_2 + O \leftrightarrow HCCO + H$ $C_2H_2 + OH \leftrightarrow C_2H + H_2O$ $C_2H_2 + CH_2 \leftrightarrow C_3H_3 + H$ $C_2H_2 + CH_2^* \leftrightarrow C_3H_3 + H$	40.6 40.6 6 3.6 2.7
aC_3H_4	$1.68 \cdot 10^{-6}$	$aC_3H_5 + H \leftrightarrow aC_3H_4 + H_2$ $aC_3H_5 + OH \leftrightarrow aC_3H_4 + H_2O$ $C_3H_3 + HCO \leftrightarrow aC_3H_4 + CO$	93.4 2.5 2.3	$aC_3H_4 + H \leftrightarrow C_3H_3 + H_2$ $C_2H_2 + CH_3 \leftrightarrow aC_3H_4 + H$ $aC_3H_4 + OH \leftrightarrow C_3H_3 + H_2O$	63.3 21.9 8.4
C_3H_3	$1.51 \cdot 10^{-6}$	$aC_3H_4 + H \leftrightarrow C_3H_3 + H_2$ $C_2H_2 + CH_2 \leftrightarrow C_3H_3 + H$ $aC_3H_4 + OH \leftrightarrow C_3H_3 + H_2O$ $C_2H_2 + CH_2^* \leftrightarrow C_3H_3 + H$	68.5 9.6 9.1 7.3	$C_3H_3 + OH \leftrightarrow C_2H_3 + HCO$ $C_3H_3 + OH \leftrightarrow C_3H_2 + H_2O$ $2C_3H_3 \rightarrow A1$ $C_3H_3 + O \leftrightarrow CH_2O + C_2H$ $C_3H_3 + HCO \leftrightarrow PC_3H_4 + CO$ $C_3H_3 + HCO \leftrightarrow aC_3H_4 + CO$ $C_3H_3 + CH_2 \leftrightarrow C_4H_4 + H$	40.1 20.1 19.6 6.7 3.9 3.9 3.6
A1	$3.85 \cdot 10^{-7}$	$2C_3H_3 \rightarrow A1$ $A1_- + H(+M) \leftrightarrow A1(+M)$	59.9 40.1	$A1 + H \leftrightarrow A1_- + H_2$ $A1 + OH \leftrightarrow A1_- + H_2O$ $A1 + O \leftrightarrow C_6H_5O + H$	66.8 19.2 10.2
A1 ₋	$2.69 \cdot 10^{-8}$	$A1 + H \leftrightarrow A1_- + H_2$ $A1 + OH \leftrightarrow A1_- + H_2O$	74 21.2	$A1_- + H(+M) \leftrightarrow A1(+M)$ $A1_- + O_2 \leftrightarrow C_6H_5O + O$ $C-C_6H_4 + H \leftrightarrow A1_-$ $A1_- + C_2H_4 \leftrightarrow A1C_2H_3 + H$	80.2 7.5 4.5 4.4

Примечание. $p = 30$ Торр, высота над горелкой 3.9 мм, $T = 1700$ К. Суммарная скорость образования (расходования) = общая скорость образования + общая скорость расходования. A1 — бензол, A1₋ — фенильный радикал.

пада $C_2H_3(+M) \leftrightarrow C_2H_2 + H(+M)$ и реакция с участием атома водорода $C_2H_3 + H \leftrightarrow C_2H_2 + H_2$, вместе они дают 89.6 % полной скорости образования C_2H_2 . Расходование пропаргила в пламени смеси этилен/кислород/аргон происходит в основном в результате его реакций с радикалом OH ($C_3H_3 + OH \leftrightarrow C_2H_3 + HCO$ и

$C_3H_3 + OH \leftrightarrow C_3H_2 + H_2O$), которые в сумме обеспечивают почти 70 % полной скорости его расходования. Реакция рекомбинации пропаргильных радикалов с образованием бензола дает вклад 14.6 % в общую скорость расходования пропаргила. Образование бензола, как видно из таблицы, идет из фенильного радикала

Таблица 5

Основные пути образования и расходования соединений, через которые идет образование предшественников ПАУ (от исходного горючего к пропаргилу и бензолу) в пламени $C_2H_4/C_2H_5OH/O_2/Ar$ ($\phi = 2.0$) [7]

Соединение	Полная скорость образования и расходования (с минусом)	Пути образования	Доля от общей скорости образования, %	Пути расходования	Доля от общей скорости расходования, %
C_2H_5OH	$-2.15 \cdot 10^{-5}$	—	—	$C_2H_5OH(+M) \leftrightarrow C_2H_4 + H_2O(+M)$ $C_2H_5OH(+M) \leftrightarrow CH_3 + CH_2OH(+M)$ $C_2H_5OH + H \leftrightarrow CH_3CHOH + H_2$ $C_2H_5OH + H \leftrightarrow C_2H_4OH + H_2$ $C_2H_5OH(+M) \leftrightarrow C_2H_5 + OH(+M)$	47.4 16.6 8.8 6.7 6.1
C_2H_4	$-2.42 \cdot 10^{-5}$	$C_2H_5OH(+M) \leftrightarrow$ $\quad \leftrightarrow C_2H_4 + H_2O(+M)$ $CH_3 + HCCO \leftrightarrow C_2H_4 + CO$ $C_2H_4 + OH \leftrightarrow C_2H_4OH$ $C_2H_4 + H(+M) \leftrightarrow C_2H_5(+M)$ $CH_3 + CH_2 \leftrightarrow C_2H_4 + H$	51.3 18.2 10 8.9 6.2	$C_2H_4 + H \leftrightarrow C_2H_3 + H_2$ $C_2H_4 + OH \leftrightarrow C_2H_3 + H_2O$ $C_2H_4 + O \leftrightarrow CH_3 + HCO$	71.6 12 9.8
C_2H_3	$6.53 \cdot 10^{-7}$	$C_2H_4 + H \leftrightarrow C_2H_3 + H_2$ $C_2H_4 + OH \leftrightarrow C_2H_3 + H_2O$ $C_3H_3 + OH \leftrightarrow C_2H_3 + HCO$	78.9 13.2 5.2	$C_2H_2 + H(+M) \leftrightarrow C_2H_3(+M)$ $C_2H_3 + CH_3 \leftrightarrow aC_3H_5 + H$ $C_2H_3 + O_2 \leftrightarrow C_2H_3O + O$ $C_2H_3 + H \leftrightarrow C_2H_2 + H_2$ $C_2H_3 + O_2 \leftrightarrow CH_2HCO + O$ $C_2H_3 + O_2 \leftrightarrow HCO + CH_2O$	42.8 15.8 12.9 12.7 6.1 5.4
aC_3H_5	$1.14 \cdot 10^{-6}$	$C_2H_3 + CH_3 \leftrightarrow aC_3H_5 + H$ $aC_3H_5 + H \leftrightarrow C_3H_6$ $CH_2 + C_2H_4 \leftrightarrow aC_3H_5 + H$ $C_3H_6 + H \leftrightarrow aC_3H_5 + H_2$	63.3 13.5 13.1 6.9	$aC_3H_5 + H \leftrightarrow aC_3H_4 + H_2$ $aC_3H_5 + O \leftrightarrow CH_2CHCHO + H$	82.9 13.1
C_2H_2	$1.15 \cdot 10^{-5}$	$C_2H_2 + H(+M) \leftrightarrow C_2H_3(+M)$ $C_2H_3 + H \leftrightarrow C_2H_2 + H_2$ $C_2H_2 + CH_3 \leftrightarrow aC_3H_4 + H$	67.3 19.9 5.4	$C_2H_2 + O \leftrightarrow CH_2 + CO$ $C_2H_2 + O \leftrightarrow HCCO + H$ $C_2H_2 + OH \leftrightarrow C_2H + H_2O$	40.4 40.4 6.8
aC_3H_4	$1.43 \cdot 10^{-6}$	$aC_3H_5 + H \leftrightarrow aC_3H_4 + H_2$	93	$aC_3H_4 + H \leftrightarrow C_3H_3 + H_2$ $C_2H_2 + CH_3 \leftrightarrow aC_3H_4 + H$ $aC_3H_4 + OH \leftrightarrow C_3H_3 + H_2O$	61.6 21.3 10.2
C_3H_3	$1.15 \cdot 10^{-6}$	$aC_3H_4 + H \leftrightarrow C_3H_3 + H_2$ $aC_3H_4 + OH \leftrightarrow C_3H_3 + H_2O$ $C_2H_2 + CH_2 \leftrightarrow C_3H_3 + H$ $C_2H_2 + CH_2^+ \leftrightarrow C_3H_3 + H$	67.8 11.2 8 7	$C_3H_3 + OH \leftrightarrow C_2H_3 + HCO$ $C_3H_3 + OH \leftrightarrow C_3H_2 + H_2O$ $2C_3H_3 \rightarrow A1$ $C_3H_3 + O \leftrightarrow CH_2O + C_2H$	44.7 22.4 14.9 5.8
A1	$2.49 \cdot 10^{-7}$	$2C_3H_3 \rightarrow A1$ $A1_+ + H(+M) \leftrightarrow A1(+M)$	59.9 40.1	$A1 + H \leftrightarrow A1_+ + H_2$ $A1 + OH \leftrightarrow A1_+ + H_2O$ $A1 + O \leftrightarrow C_6H_5O + H$	63.4 23 9.7

Примечание. $p = 30$ Торр, высота над горелкой 3.9 мм, $T = 1700$ К. Суммарная скорость образования (расходования) = общая скорость образования + общая скорость расходования. A1 — бензол, A1₊ — фенильный радикал.

и путем рекомбинации пропаргильных радикалов, а расходование бензола сопровождается в основном образованием того же фенильного радикала (который образуется только из бензола). Таким образом, предшественником бензола, согласно рассматриваемому механизму, является только пропаргил.

Проведя такой же анализ для пламени смеси этилен/этанол, мы обнаружили, что основная цепочка превращений от исходного горючего (этилен + этанол) к пропаргилу и бензолу качественно не отличается от описанной выше для пламени чистого этилена. Это видно из табл. 3, которая анало-

гична предыдущей и составлена для пламени этилен/этанол. Этанол имеет два основных пути превращения в пламени смеси этилен/этанол. Согласно механизму, 53.5 % общей скорости расходования этанола обеспечивают реакции его распада с образованием C_2H_4 ($C_2H_5OH(+M) \leftrightarrow C_2H_4 + H_2O(+M)$) либо C_2H_5 ($C_2H_5OH(+M) \leftrightarrow C_2H_5 + OH(+M)$), последний практически полностью переходит в C_2H_4 по реакции $C_2H_5(+M) \leftrightarrow C_2H_4 + H(+M)$. Продуктами остальных реакций расходования этанола являются различные кислородсодержащие соединения. Эти соединения реагируют главным образом с образованием НСО и НССО, из которых, в свою очередь, образуются СО и СО₂. Таким образом, часть этанола, инициирующая эту ветку превращений, не участвует в образовании пропаргильного радикала и, очевидно, в образовании предшественников сажи.

Описанные выше пути реакций в цепочке от этилена к пропаргилу в пламенах как чистого этилена, так и смеси этилен/этанол, реализуемые в условиях атмосферного давления, имеют место и в случае низкого давления (30 Торр) для пламен чистого этилена и смеси этилен/этанол (1:1), которые изучались в работе [7] ($\phi = 2.0$, $C_2H_4/O_2/Ar = 0.28/0.42/0.3$ и $C_2H_4/C_2H_5OH/O_2/Ar = 0.14/0.14/0.42/0.3$). Основные соединения этой цепочки для указанных выше пламен при давлении 30 Торр, а также пути их образования и расходования представлены в табл. 4 и 5. Приведенные в них результаты получены на основе анализа на расстоянии $x = 3.9$ мм, что соответствует максимальной скорости образования пропаргила и температуре 1700 К. Из сопоставления табл. 2 и 4, а также табл. 3 и 5 видно, что различия при переходе от низкого давления к высокому лишь количественные — в величине вклада в скорость образования или расходования. Однако эти различия могут быть обусловлены не только давлением, но и разным составом смесей при давлении 30 Торр и 1 атм (разный коэффициент разбавления аргоном, разное значение ϕ).

Таким образом, согласно модели уменьшение концентрации пропаргильного радикала в пламени смеси этилен/этанол по сравнению с пламенем чистого этилена при атмосферном давлении происходит за счет уменьшения доли углерода, идущего на образование C_3H_3 , так как часть этанола в пламени этилен/этанол ре-

агирует с образованием веществ, из которых C_3H_3 не образуется. Аналогичный вывод сделан в нашей предыдущей работе [7] для условий низкого давления.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние добавки этанола в исходную горючую смесь на концентрации различных соединений в пламени богатой ($\phi = 1.7$), предварительно перемешанной смеси этилен/кислород/аргон при атмосферном давлении. Экспериментально на масс-спектрометрической установке с молекулярно-пучковой системой отбора пробы, а также численно с использованием детального механизма химических реакций получены профили концентраций реагентов, основных продуктов горения и промежуточных стабильных и лабильных соединений (углеводородов $C_1—C_4$) в пламенах смесей $C_2H_4/O_2/Ar$ и $C_2H_4/EtOH/O_2/Ar$.

Эксперимент и моделирование показали, что в пламени этилен/этанол по сравнению с пламенем чистого этилена уменьшаются концентрации таких соединений, как ацетилен, аллен + пропин, кетен + пропен, пропаргил, диацетилен, а концентрации формальдегида и ацетальдегида (продуктов превращения этанола) увеличиваются. Принципиальные качественные расхождения между моделью и экспериментом обнаружены только для метана, ацетилена и диацетилена. Установлены некоторые количественные расхождения измеренных и рассчитанных концентраций ряда соединений, но их можно считать незначительными. В целом можно сделать вывод, что используемый механизм реакций качественно хорошо описывает структуру исследованных пламен и корректно предсказывает общую тенденцию влияния замещения части этилена этанолом в исходной смеси на концентрации реагентов, основных продуктов и промежуточных соединений.

Наблюдаемый в эксперименте и при моделировании факт, что концентрация пропаргила ниже в пламени этилен/этанол, чем в пламени чистого этилена, косвенно свидетельствует о подавлении добавкой этанола процессов образования ПАУ в пламени этилена. Анализ путей образования пропаргила в обоих пламенах показал, что, как и в случае низких давлений, механизм уменьшения концентрации пропаргила в условиях атмосферного давления состоит в том, что при замене части этилена этанолом в

исходной горючей смеси появляются пути реакций этанола, в результате которых образуются соединения, в дальнейшем не участвующие в образовании C_3H_3 .

Полученные в работе результаты измерений расширяют международную базу экспериментальных данных по исследованию механизма горения смесей этанола с углеводородами и могут быть использованы для тестирования новых механизмов химических реакций горения такой системы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kohse-Höinghaus K., Oßwald P., Cool T. A., Kasper T., Hansen N., Qi F., Westbrook C. K., Westmoreland P. R. Biofuel combustion chemistry: from ethanol to biodiesel // *Angew. Chemie Intern. Ed.* — 2010. — V. 49. — P. 3572–3597.
2. He B. Q., Shuai S. J., Wang J.-X., He H. The effect of ethanol blended diesel fuels on emissions from a diesel engine // *Atmos. Environ.* — 2003. — V. 37, N 35. — P. 4965–4971.
3. Kasper T. S., Oßwald P., Kamphus M., Kohse-Höinghaus K. Ethanol flame structure investigated by molecular beam mass spectrometry // *Combust. Flame.* — 2007. — V. 150, N 3. — P. 220–231.
4. Leplat N., Seydi A., Vandooren J. An experimental study of the structure of a stoichiometric ethanol/oxygen/argon flame // *Combust. Sci. Technol.* — 2008. — V. 180, N 3. — P. 519–532.
5. Leplat N., Dagaut P., Togbé C., Vandooren J. Numerical and experimental study of ethanol combustion and oxidation in laminar premixed flames and in jet-stirred reactor // *Combust. Flame.* — 2011. — V. 158, N 4. — P. 705–725.
6. Saxena P., Williams F. A. Numerical and experimental studies of ethanol flames // *Proc. Combust. Inst.* — 2007. — V. 31, N 1. — P. 1149–1156.
7. Korobeinichev O. P., Yakimov S. A., Knyazkov D. A., Bolshova T. A., Shmakov A. G., Yang J., 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, N 1. — P. 569–576.
8. Wu J., Song K. H., Litzinger T., 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.
9. Kohse-Höinghaus 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, N 1. — P. 1119–1127.
10. Inal F., Senkan S. M. Effects of oxygenate concentration on species mole fractions in premixed *n*-heptane flames // *Fuel.* — 2005. — V. 84, N 5. — P. 495–503.
11. Song J., Yao C., Liu S., Tian Z., Wang J. Experiment study of oxygenates impact on *n*-heptane flames with tunable synchrotron vacuum UV photoionization // *Fuel.* — 2009. — V. 88, N 11. — P. 2297–2302.
12. Yao C., Yang X., Raine R. R., Cheng C., Tian Z., Li Y. The effects of MTBE/ethanol additives on toxic species concentration in gasoline flame // *Energy Fuels.* — 2009. — V. 23, N 7. — P. 3543–3548.
13. 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.
14. McEnally C. S., Pfefferle L. D. The effects of dimethylether and ethanol on benzene and soot formation in ethylene nonpremixed flames // *Proc. Combust. Inst.* — 2007. — V. 31, N 1. — P. 603–610.
15. Bennett B. A. V., McEnally C. S., Pfefferle 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.
16. Howard J. B. et al. <http://web.mit.edu/anish/www/MITcomb.html>. — 2005.
17. Appel J., Bockhorn H., Frenklach M. Y. 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.
18. Wang H., Frenklach M. A detailed kinetic modeling study of aromatics formation in laminar premixed acetylene and ethylene flames // *Combust. Flame.* — 1997. — V. 110, N 1–2. — P. 173–221.
19. Marinov N. M. A detailed chemical kinetic model for high temperature ethanol oxidation // *Intern. J. Chem. Kin.* — 1999. — V. 31, N 3. — P. 183–220.
20. 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. — P. 51–67.
21. Korobeinichev O. P., Ilyin S. B., Shvartsberg V. M., Chernov A. A. The destruction chemistry of organophosphorus compounds

- in flames — I: quantitative determination of final phosphorus-containing species in hydrogen-oxygen flames // *Combust. Flame.* — 1999. — V. 118, N 4. — P. 718–732.
22. **Korobeinichev O. P., Shvartsberg V. M., Shmakov A. G., Knyazkov D. A., Rybitskaya I. V.** Inhibition of atmospheric lean and rich CH₄/O₂/Ar flames by phosphorus-containing compound // *Proc. Combust. Inst.* — 2007. — V. 31, N 2. — P. 2741–2748.
23. **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 H₂ + O₂ + N₂ flames doped with NO or NH₃ at atmospheric pressure // *Combust. Flame.* — 2010. — V. 157, N 3. — P. 556–565.
24. **Bhargava A., Westmoreland P. R.** Measured flame structure and kinetics in fuel-rich ethylene flame // *Combust. Flame.* — 1998. — V. 113, N 3. — P. 333–347.
25. **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, N 1. — P. 1681–1688.
26. **Bittner J. D.** A Molecular Beam Mass Spectrometer Study of Fuel-rich and Sooting Benzene-oxygen Flames, Ph. D. thesis. — Massachusetts Institute of Technology, 1981.
27. **Knuth E. L.** Molecular Beam Inlet Sampling // *Engine Emissions: Pollutant Formation and Measurement* / G. S. Springer, D. J. Patterson (Eds). — New York: Plenum, 1973. — P. 319–363.
28. **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.
29. **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.** Electron-impact cross sections for ionization and excitation. — <http://physics.nist.gov/PhysRefData/Ionization>.
30. **Hudson J. E., Hamilton M. L., Valancey C., Harland P. W.** Absolute electron impact ionization cross-sections for the C₁ to C₄ alcohols // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2003. — V. 5, N 15. — P. 3162–3168.
31. **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.
32. **Kaskan W. E.** The dependence of flame temperature on mass burning velocity // *Proc. Combust. Inst.* — 1957. — V. 6, N 1. — P. 134–141.
33. **Shaddix C. R.** Correcting thermocouple measurements for radiation loss: a critical review // *Proc. of the 33rd National Heat Transfer Conf., Albuquerque, New Mexico, 1999.*
34. **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. — P. 22–28.
35. **Turanyi T., Zsely I. G., Frouzakis C.** KINALC: a CHEMKIN based program for kinetic analysis. — <http://www.chem.leeds.ac.uk/Combustion/Combustion.html>.
36. **Oßwald P., Güldenbergh H., Kohse-Höinghaus K., Yang B., Yuan T., Qi F.** Combustion of butanol isomers — A detailed molecular beam mass spectrometry investigation of their flame chemistry // *Combust. Flame.* — 2011. — V. 158, N 1. — P. 2–15.
37. **NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69** / P. J. Linstrom, W. G. Mallard (Eds). — National Inst. of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899. — <http://webbook.nist.gov>.
38. **Cool T. A., McIlroy A., Qi F., Westmoreland P. R., Poisson L., Peterka D. S., Ahmed M.** Photoionization mass spectrometer for studies of flame chemistry with a synchrotron light source // *Rev. Scient. Instrum.* — 2005. — V. 76, N 9. — 094102.

*Поступила в редакцию 20/IV 2011 г.,
в окончательном варианте — 23/IX 2011 г.*