Исследование кинетики окисления н-пентанола молекулярным кислородом за ударными волнами

Н. С. Быстров, А. В. Емельянов, А. В. Ерёмин и П. И. Яценко
Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., 13, стр.2, Москва 125412, Россия

E-mail: bystrovns.jiht@gmail.com

Статья поступила в редакцию 3 ноября 2023 г.

Аннотация. Работа посвящена экспериментальному исследованию взаимодействия н-пентанола с молекулярным кислородом при температурах 1700–3000 K и давлениях 2–3 бар. Изучена кинетика реакций молекул н-пентанола с молекулами и атомами кислорода, образующимися при диссоциации O_2 в ультраразбавленных смесях 10 ppm O_2 + 10 ppm n-$C_5H_{11}OH$ + Ar за отраженными ударными волнами. Количественные измерения временных профилей концентрации атомов кислорода в основном электронном состоянии $O(^3P)$ проводились прецизионным методом атомно-резонансной абсорбционной спектроскопии на резонансной линии атома кислорода 130.5 нм в вакуумном УФ-спектре. Наряду с экспериментальными измерениями проведен кинетический анализ результатов моделирования процессов окисления н-пентанола с использованием иерархической кинетической схемы горения оксигенатов *Polimi*. Данные, полученные в ходе комплексного исследования, предоставляют новую ценную информацию об особенностях взаимодействия н-пентанола с атомарным и молекулярным кислородом при высоких температурах для валидации существующих моделей горения биотоплив и разработки новых надежных кинетических схем, являясь еще одним шагом на пути к чистому и эффективному горению. https://doi.org/10.33849/2023211

1. ВВЕДЕНИЕ

Кинетика горения кислородсодержащих биотоплив активно изучалась мировым научным сообществом последние 15 лет [1], однако исследования были сосредоточены на этаноле и метаноле, то есть на самых простых предельных спиртах, для которых были достигнуты значительные успехи в понимании кинетики их горения. Было показано, что перспектива использования данных спиртов сопровождается рядом существенных проблем [2], не позволяющих рассматривать их в качестве новых энергетических единиц, вследствие чего фокус внимания перешел на более перспективные спирты с длинной углеродной цепью. Одним из таких соединений является н-пентанол (n-$C_5H_{11}OH$) — предельный одноатомный спирт. Совсем недавно были достигнуты значительные успехи в методах его синтеза. Н-пентанол может производиться методами естественной микробной ферментации и биосинтезом из глюкозы [3], что требует намного меньше энергии, в отличие от короткоцепочечных спиртов [4]. Исследуемый спирт обладает подходящими физико-химическими свойствами, которые представлены в таблице 1 в сравнении с традиционными топливами.

Присутствие гидроксильного фрагмента позволяет н-пентанолу, как и любому другому спирту, находиться в жидком агрегатном состоянии при комнатной температуре, что обеспечивает его пригодность в качестве топлива, но, что более важно, делает его подходящим для существующей топливной инфраструктуры. Увеличение молекулярной массы, относительно этанола и метанола, соответствует уменьшению массового содержания кислорода и увеличению содержания углерода и водорода — это приводит к увеличению содержания энергии, на что указывает объемная теплота сгорания. Н-пентанол близок по содержанию энергии к бензиновому и дизельному топливам.

Температура кипения н-пентанола находится в средней точке диапазона традиционных топлив, то есть его можно смешивать с нефтяным топливом в больших концентрациях. Стоит заметить, что скрытая теплота парообразования спиртов значительно выше, чем у традиционных топлив, что может отрицательно влиять на возможность запуска двигателя в холодных условиях, однако современные достижения в области систем подачи топлива в значительной степени нивелируют трудности с холодным запуском [5, 6].

Н-пентанол имеет октановые числа ниже, чем у бензина, и, следовательно, снижает его детонационную стойкость при их смешении. Тем не менее, пониженное октановое число коррелирует с повышенным цетановым числом, т.е. н-пентанол может быть использован в дизельных двигателях внутреннего сгорания [7].

Общий обзор результатов исследований по горению высших спиртов представлен в работе [1]. Сведений по кинетике горения н-пентанола, как, впрочем, и для других длинноцепочечных спиртов, крайне мало, в том числе из-за того, что их физические свойства сильно осложняют экспериментальную работу с ними, а отсутствие таких экспериментальных данных сказывается и на крайнем дефиците теоретических работ. Многообещающие характеристики использования н-пентанола в двигателях выступили стимулом для ряда прикладных исследований его сжигания [8–12] и подробно, с сугубо практической точки зрения, рассмотрены в обзоре [7], где подтверждаются тенденции в снижении массовой концентрации выбросов вредных соединений и твердых частиц при совместном сжигании традиционных топлив и спирта.

Детальная кинетика окисления н-пентанола была исследована в реакторах струйного перемешивания (423 K, 10 бар) и ламинарных пламенах предварительного смешения (423 K, 1 бар) [13], где были предоставлены концентрационные профили ряда промежуточных соединений и стабильных продуктов; на своих данных авторы работы [13] разработали соответствующую кинетическую модель. Поведение воспламенения изучалось в работе [14], где были представлены данные по задержкам воспламенения в ударной трубе; эти данные

Таблица 1. Физико-химические свойства н-пентанола, бензина и дизеля. ОЧИ — исследовательское октановое число, ОЧМ — моторное октановое число, ЦЧ — цетановое число.

Топливо	Молекулярная структура	O_2, %	Низшая теплота сгорания, МДж/л	Точка кипения, °C	Скрытая теплота парообразования, кДж/кг при 25 °C	ОЧИ	ОЧМ	ЦЧ
Н-пентанол	n-$C_5H_{11}OH$	18	28.5	138	647.1	80	74	20
Бензин	усреднённая C_8H_{15}	–	30–33	27–225	351	88–98	88-98	–
Дизель	усреднённая $C_{14}H_{30}$	–	35.66	124–400	232	–	–	45–55

были воспроизведены с помощью кинетической модели [13] с удовлетворительным согласием. Дополнительно, в работе [15] были проведены измерения времен задержек воспламенения (640–1200 K, 9–30 бар) в ударной трубе и машине быстрого сжатия; с использованием этих данных, опираясь на алкановое и спиртовое подобия, авторы расширили свою кинетическую модель окисления н-бутанола до н-пентанола. Также были проведены экспериментальные и теоретические исследования [16–18] с использованием фотоионизационной масс-спектроскопии; эти результаты позволили добавить и, отчасти, верифицировать низкотемпературные реакционные пути разложения н-пентанола. Ценные кинетические данные с использованием реактора струйного перемешивания [19] и пламен с масс-спектрометрией были получены и по другим изомерам пентанола [20, 21]. Кроме того, пути окисления н-пентанола были исследованы в ламинарных плоских пламенах (433 K, 1 бар) с использованием масс-спектрометрии с электронно-ионизационным молекулярным пучком [22]; полученные данные по образованию продуктов и ряда промежуточных соединений легли в основу новой детальной кинетической модели горения пентанола [22], которая, дополнительно, была протестирована на всех существующих кинетических данных с переменной предсказательной эффективностью, поскольку, как отмечалось, из-за отсутствия каких-либо прямых исследований разложения изомеров пентанола посредством отрыва H-атомов различными радикалами, широко применялись спиртовые и алкановые подобия в определении ключевых реакционных путей и соответствующих им коэффициентов скоростей реакций.

Целью настоящей работы являлось получение новых экспериментальные данных по кинетике окисления н-пентанола молекулярным кислородом при температурах 1700–3000 K и давлениях 2–3 бар, и использование этих данных для верификации наиболее актуальной кинетической модели горения углеводородов и их кислородсодержащих производных — *Polimi* [23] на основе современных методов кинетического анализа.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

2.1. Ударная труба

Все эксперименты проводились за отраженными ударными волнами в высоковакуумной ударной трубе (УТ) диафрагменного типа из нержавеющей стали. Длина камер высокого и низкого давлений (КВД, КНД) ударной трубы составляла 2.7 и 6.6 м соответственно, внутренний диаметр 107 мм. В качестве диафрагмы между камерами использовались предварительно отожженные алюминиевые пластины толщиной 170 мкм.

Расчет параметров за падающей (T_2, p_2) и отраженной (T_5, p_5) ударными волнами (ПУВ, ОУВ) выполнялся на основе одномерных уравнений газовой динамики [24]. Скорость падающей ударной волны измерялась с помощью трех датчиков давления *PCB Piezotronics* (печатная плата модели *113B26*). Для спектроскопических измерений использовались MgF_2-окна диаметром 9 мм с пропусканием в диапазоне вакуумного ультрафиолета (ВУФ). Более подробное описание УТ можно найти в [25–28].

2.2. Газы и составление смесей

Все газовые смеси были приготовлены методом парциальных давлений в 60-литровом смесевом баке из нержавеющей стали, который также последовательно вакуумировался до 2×10^{-7} мбар непосредственно перед каждым новым составлением смеси. Перед каждым этапом разбавления смесь выдерживалась в смесевом баке минимум 4 часа для ее полной гомогенизации. Поскольку н-пентанол при нормальных условиях находится в жидком агрегатном состоянии, его необходимая концентрация добавлялась в смесевой бак через отдельный клапан с помощью специального хроматографического микрошприца объемом 5 микролитров (*ЛАБТЕХ*). В составе исследуемых газовых смесей использовались исключительно сверхчистые газовые компоненты: Ar — 99.9999% (*Voessen*), O_2 — 99.9999% (*Linde Gas*), N_2O — 99.9994% (*Horst company*), n-$C_5H_{11}OH$ — 99.96% (*Компонент-реактив*); в качестве толкающего газа использовался гелий чистотой 99.99% (*МГПЗ*). Основная серия экспериментов проводилась в смесях 10 ppm n-$C_5H_{11}OH$ + 10 ppm O_2 + Ar. Калибровочные серии экспериментов проводились в смесях 1.25 ppm, 2.5 ppm, 5 ppm O_2 + Ar и 0.1–20 ppm N_2O + Ar.

2.3. Атомно-резонансная абсорбционная спектроскопия

Кинетика исследуемых процессов исследовалась посредством регистрации спектров поглощения атомов кислорода методом атомно-резонансной абсорбционной спектроскопии (О-АРАС) на длине волны 130.5 нм,

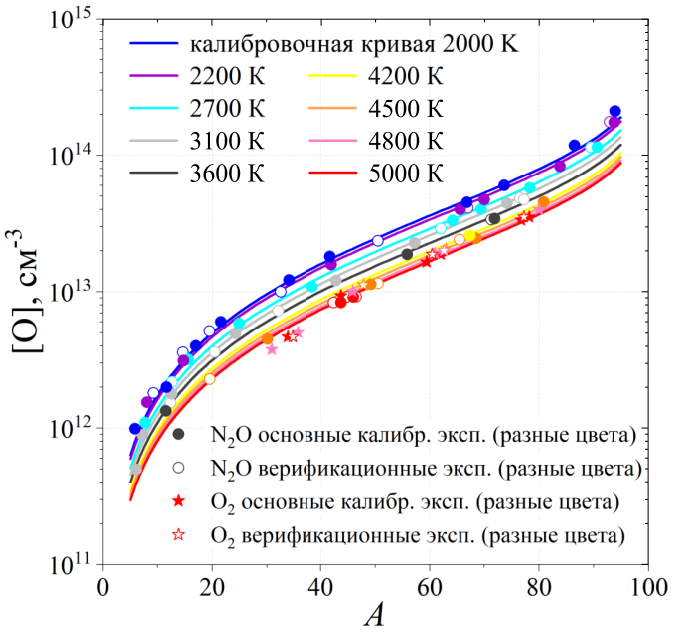


Рисунок 1. Калибровочные кривые абсолютной концентрации атомов кислорода: $[\mathrm{O}] = f[A]$ при различных температурах. Сплошными символами обозначены точки, полученные в основной экспериментальной калибровочной серии; пустыми символами обозначены точки, полученные в единичных верификационных экспериментах.

которая соответствует линии резонансного перехода атомарного кислорода из основного триплетного состояния ($^3\mathrm{S}_1 \to {}^3\mathrm{P}_{2,1,0}$) [29]. Реализованная диагностика также подробно описана в работах [25–28]. Пространственно-временное разрешение регистрируемых сигналов в условиях эксперимента определялось временем распространения отраженной ударной волны (со скоростью от ≈ 400 до ≈ 600 м/с в лабораторной системе отсчета) вдоль диагностического луча (диаметр 7 мм) и оценивалось в 15–20 мкс. Общее время измерения за отраженной ударной волной составляло не менее 1000 мкс и ограничивалось приходом возмущений от контактной поверхности к сечению измерений.

2.4. Калибровка

АРАС-измерения, как известно, требуют предварительной калибровочной процедуры, так как необходимо корректно переводить измеренные уровни атомной абсорбции в соответствующие им уровни концентрации поглощающих атомов. При этом, поскольку формы спектральных линий в микроволновом разряде и в реагирующих смесях трудны для теоретического описания из-за процессов самопоглощения и самообращения, что ранее было отмечено в работах [30, 31], закон Ламберта–Бера напрямую не применим к интерпретации измеряемых сигналов поглощения. Поэтому, чтобы учесть данные явления и преобразовать регистрируемые время-разрешенные профили поглощения атомами кислорода в соответствующие им концентрационно-временные профили с достаточной точностью, были проведены обширные калибровочные измерения. Процедура калибровки также была детально описана в работе [27]. На рисунке 1 приведены результаты калибровочных измерений и их аппроксимация. Функциональная зависимость полученных экспериментальных результатов между концентрацией атомарного кислорода и поглощением A была описана следующей формой модифицированного уравнения Ламберта–Бера:

$$A = 1 - \exp(-\sigma(T)L[\mathrm{O}]^n), \qquad (1)$$

где A — измеренное поглощение, L — длина пути поглощения, [O] – концентрация атомов кислорода, n — эмпирический параметр, $\sigma(T) = \sigma_b[1+\alpha(\frac{T_e-T_b}{T_b})]$ — зависящее от температуры сечение поглощения атомов кислорода, где T_b — базовая калибровочная температура в К при фиксированном сечении поглощения, которое было установлено экспериментально, T_e — температура в каждом эксперименте в К, α — эмпирический параметр. Значения параметров: $n(\mathrm{O}) = 0.714 \pm 0.004$, $L = 10.7 \pm 0.02$ см, $\alpha(\mathrm{O}) = 0.75 \pm 0.05$, $T_b = 2100$ К, $\sigma_b(O_{130.5}) = 1.8 \pm 0.1 \times 10^{-11}$ см$^{1.142}$

2.5. Анализ неопределенностей

Точность измерений, представленных в этой работе, рассматривалась с учетом следующих источников ошибок:

1. Ошибка определения скорости ударной волны (как следствие — ошибки в определении T_5, p_5, n_5), манометрические ошибки при приготовлении экспериментальных смесей.
2. Натекание воздуха из атмосферы в ударную трубу за характерное время проведения эксперимента + дегазация со стенок УТ + влияние примесей, содержащихся в Ar + оценка возможного воздействия остаточных паров воды на стенках УТ с точки зрения вероятной бимолекулярной кинетики.
3. Влияние молекулярного кислорода, н-пентанола, примесей и паров воды на абсорбционный сигнал за счет паразитного поглощения соответствующих атомов и молекул.
4. Ошибка определения уровня поглощения и перевода сигнала поглощения в абсолютные концентрации по модифицированному закону Ламберта–Бера, то есть с помощью калибровочной кривой.

Итоговые оценки погрешностей (подробное качественное и количественное описание источников ошибок и методов их учета согласно каждому пункту) представлены в нашей недавней работе [27]. Используя анализ представления ошибок через среднеквадратичные отклонения, расчетное значение экспериментальной погрешности настоящих измерений по неопределенности отдельных факторов составило 11.1% в исследуемом диапазоне температур 1700–3000 К и давлениях 2–3 бар.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

3.1. Экспериментальные и расчетные профили концентрации атомарного кислорода

Основная серия экспериментов проводилась в смеси 10 ppm n-$C_5H_{11}OH$ + 10 ppm O_2 + Ar в диапазоне температур 1700–3000±50 К и давлениях 2–3 бар. Во всех экспериментах по окислению н-пентанола регистрировалось резонансное поглощение атомарного кислорода на длине волны 130.5 нм и профиль давления. Примеры типовых экспериментальных сигналов представлены

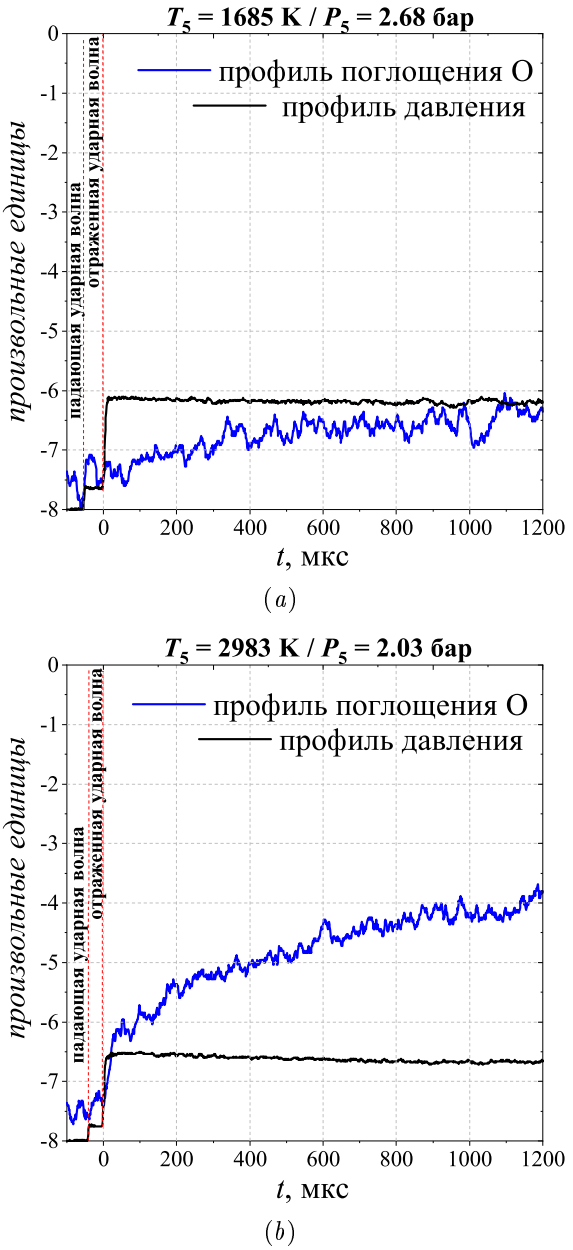


Рисунок 2. Типичные сигналы поглощения атомов кислорода и давления в смеси 10 ppm n-$C_5H_{11}OH$ + 10 ppm O_2 + Ar при относительно высоких и низких температурах.

на рисунке 2. За фронтом отраженной ударной волны наблюдается увеличение сигнала поглощения, вызванное диссоциацией O_2 на O-атомы — более быстрой в случае высоких температур и медленной в случае низких. Сигнал поглощения при низких температурах заметно увеличивается на первых 500 мкс, однако далее растет незначительно. При высоких температурах абсорбционный профиль показывает рост в течение всего экспериментального времени наблюдения. Профили давления за отраженными ударными волнами остаются практически неизменными на протяжении времени экспериментального наблюдения и отражают постоянство плотности и температуры смеси (в рамках заявленных неопределенностей) в исследовательской секции ударной трубы. На рисунке 3 приведены экспериментальные профили окисления н-пентанола во всем исследуемом диапазоне температур и давлений. В диапазоне температур от ≈ 1700 до 2000 K наблюдается плавное, ускоряющееся (с ростом температуры) повышение мольной доли O-атомов на протяжении всего времени экспериментального наблюдения. При температуре ≈ 2200 K профиль имеет явный излом первоначального наклона образования атомов кислорода, который происходит на ≈ 200 мкс. Начиная с 2400 K профили имеют практически идентичный излом с характерным временем в ≈ 50 мкс, однако дальше скорость образования атомов кислорода планомерно увеличивается с ростом температуры. Такие изломы могут свидетельствовать о резкой смене кинетического механизма, то есть реакций, отвечающих за образование и/или потребление атомов кислорода в ходе взаимодействия н-пентанола и продуктов его распада с атомами и молекулами кислорода.

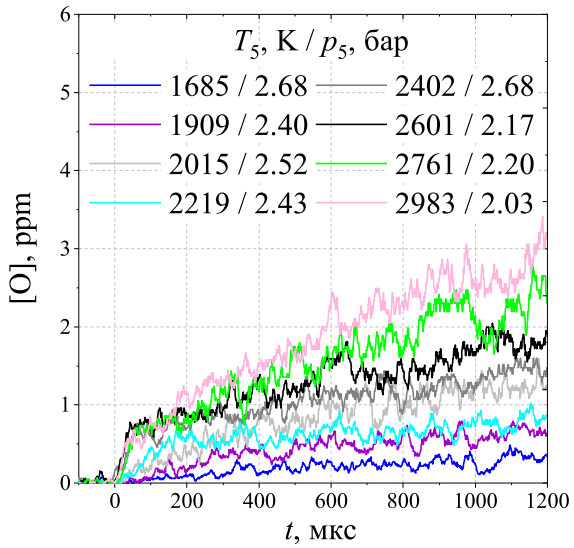


Рисунок 3. Экспериментальные профили мольных долей образования атомарного кислорода в исследуемом диапазоне температур и давлений.

Каждый эксперимент при соответствующих термодинамических и химических параметрах был также смоделирован численно с использованием современной модели горения углеводородов и оксигенатов *Polimi* [23]. Расчеты проводились в программном пакете *OpenSMOKE++* [32] с использованием реактора постоянного объема. Экспериментальные и численные концентрационно-временные профили образования и потребления O радикалов при окислении н-пентанола приведены на рисунках 4–6. Для простоты описания соответствующие профили приведены для относительно низко- (1700–2200 K), средне- (2200–2600 K) и высокотемпературных (2600–3000 K) диапазонов исследований (НТ-, СТ- и ВТ-диапазоны, соответственно). В низкотемпературном диапазоне модель *Polimi* [23] находится в разумном согласии с экспериментальными данными. Кинетическая схема удовлетворительно описывает скорость образования O-атомов, несколько ее завышая в первые ≈ 200 мкс, и корректно предсказывает общий уровень концентрации атомов кислорода, незначительно ошибаясь в конце НТ-диапазона на поздних временах экспериментального наблюдения с ≈ 500 мкс. Среднетемпературный диапазон окисления н-пентанола описывается моделью уже менее удовлетворительно.

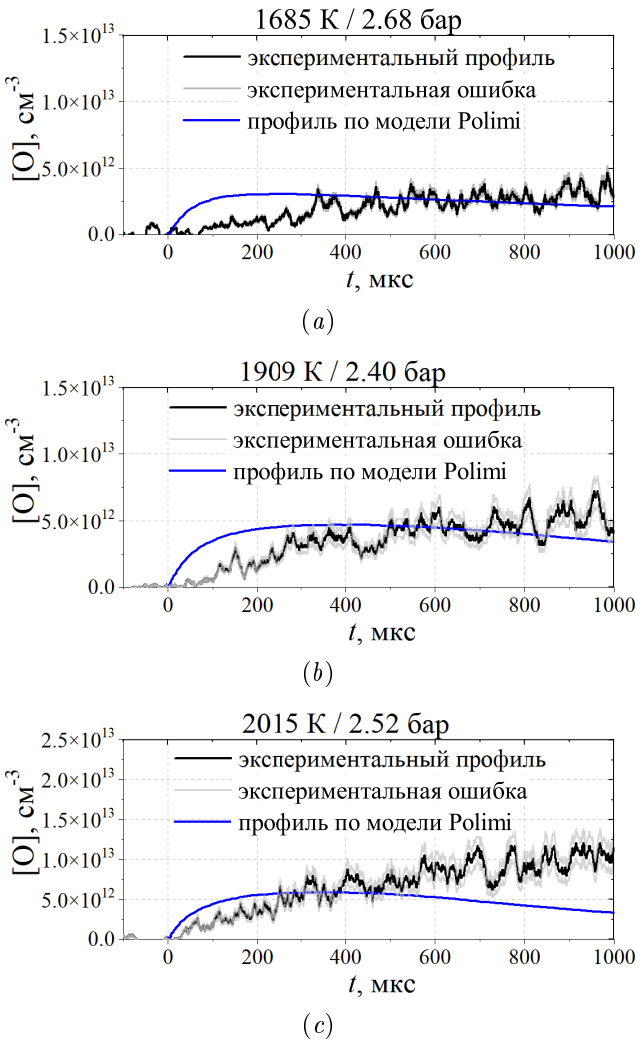


Рисунок 4. Экспериментальные и численные концентрационно-временные профили образования и потребления O-атомов при окислении н-пентанола в относительно низкотемпературном диапазоне (НТ). Нанесенная погрешность оценивается в 11.1%.

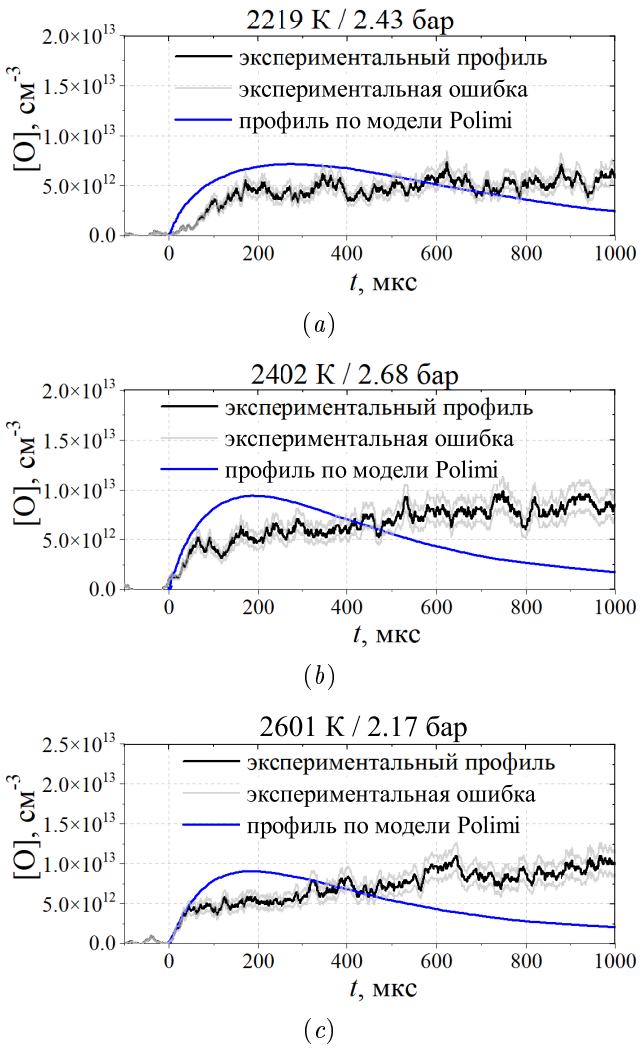


Рисунок 5. Экспериментальные и численные концентрационно-временные профили образования и потребления O-атомов при окислении н-пентанола в относительно среднетемпературном диапазоне (СТ). Нанесенная погрешность оценивается в 11.1%.

Модель относительно корректно описывает начало СТ-диапазона при ≈ 2200 К, ошибаясь в скорости образования атомов кислорода на первых ≈ 200 мкс и в динамике образования атомов кислорода с 400 мкс. С дальнейшим ростом температуры до ≈ 2600 К наблюдается все более сильное расхождение форм экспериментальных и модельных профилей O-атомов. Модель *Polimi* [23] начинает точно описывать скорость образования атомов кислорода на первых ≈ 100 мкс, однако ошибается как в продолжительности данной кинетической фазы, так и в дальнейшей динамике образования и потребления атомов кислорода в бимолекулярных реакциях окисления н-пентанола и продуктов его распада. Кинетическая схема предсказывает формирование локальных пиков концентрации за 250–150 мкс (с ростом температуры), которые не наблюдаются в эксперименте. При максимальных исследуемых температурах до 3000 К модель *Polimi* [23] также точно описывает первичную скорость образования O-атомов при окислении н-пентанола, однако, аналогично СТ-диапазону, после 50 микросекунд экспериментальные и модельные профили начинают сильно расходиться, опять же воспроизводя моделью отсутствующие в экспериментах локальные пики концентрации с последующим доминированием потребления атомарного кислорода над его образованием; также хорошо заметно, что с ростом температуры расхождение между моделью и экспериментом усиливается.

В целом, можно сказать, что модель *Polimi* [23] обладает разумной предсказательной способностью представленных экспериментальных данных только в узком диапазоне температур 1800 ± 150 К. Дальнейшее повышение температуры приводит к сильному падению прогностической эффективности тестируемой модели.

3.2. Кинетический анализ

Для определения специфики протекающей кинетики окисления н-пентанола были проведены интегральные анализы путей образования (АПО) и чувствительности (АЧ) при характерных экспериментальных температурах (выбраны внутри соответствующих НТ-, СТ- и ВТ-диапазонов). Поскольку АПО и АЧ — интегральные, основным параметром анализа являлись их вре-

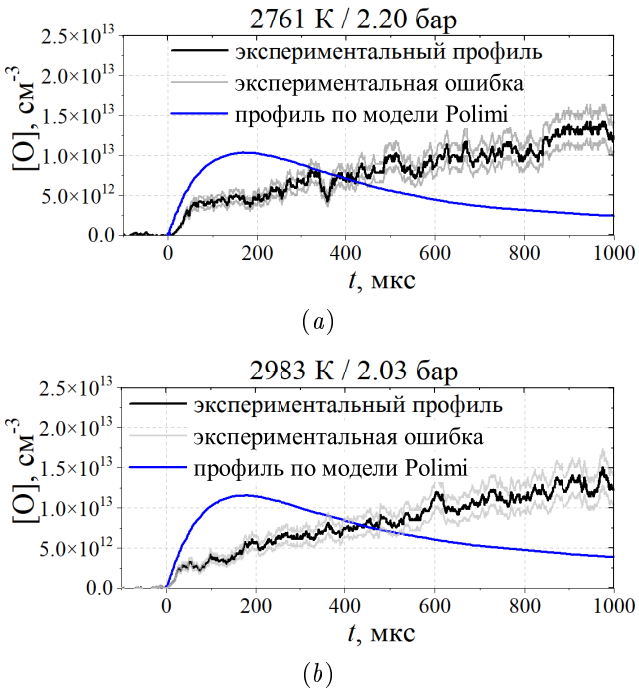


Рисунок 6. Экспериментальные и численные концентрационно-временные профили образования и потребления O-атомов при окислении н-пентанола в относительно высокотемпературном диапазоне (ВТ). Нанесенная погрешность оценивается в 11.1%.

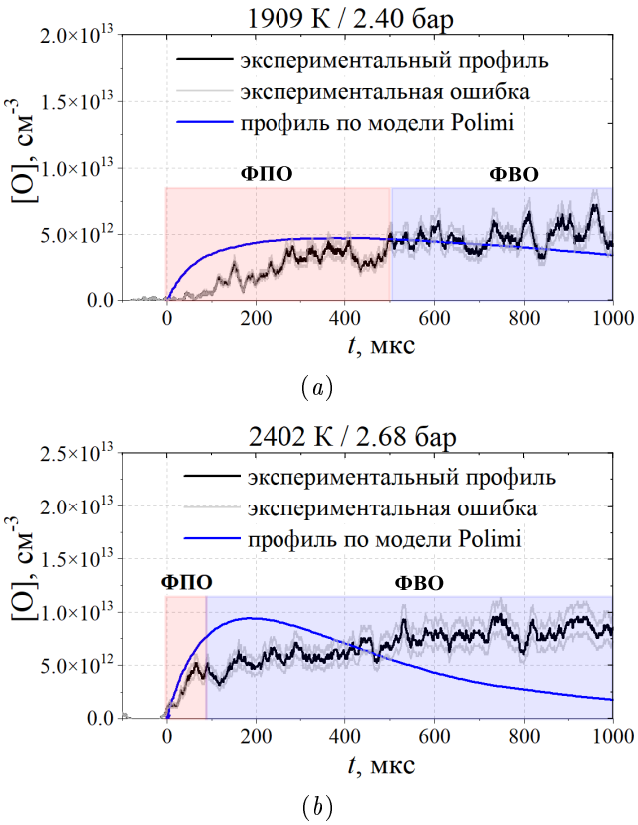


Рисунок 7. Пример выбора фаз первичного образования атомарного кислорода (красные области) и фаз его вторичного образования (синие области) для проведения соответствующих анализов путей образования и чувствительности.

менные интервалы, на которых по каждому моменту времени суммировались локальные коэффициенты чувствительности (для АЧ) и концентрации соответствующих продуктов (для АПО). Коэффициенты чувствительности нормировались на локальную концентрацию атомов кислорода в каждый момент времени. Временные интервалы, на которых проводились анализы, определялись для каждого характерного экспериментального профиля индивидуально. Поскольку в НТ-диапазоне не наблюдалось резких смен доминирующих кинетических механизмов, то профили были разделены на фазу от 0 до 500 мкс, и фазу с 500 до 1000 мкс, чтобы выявить все участвующие в окислении н-пентанола и продуктов его распада реакционные пути. СТ- и ВТ-диапазоны, с характерными ярко-выраженными фазами образования O-атомов, были разделены соответственно, то есть первые 0–50/200 мкс — фаза первичного образования O-атомов (ФПО), и оставшееся после ФПО время наблюдений до 1000 мкс — фаза вторичного образования и расходования O-атомов (ФВО). Примеры выбора временных интервалов ФПО и ФВО приведены на рисунке 7. На рисунках 8–10 приведены анализы путей образования и чувствительности для смеси 10 ppm н-пентанола с 10 ppm O_2 в Ar при соответствующих температурах внутри низко-, средне- и высокотемпературных диапазонов.

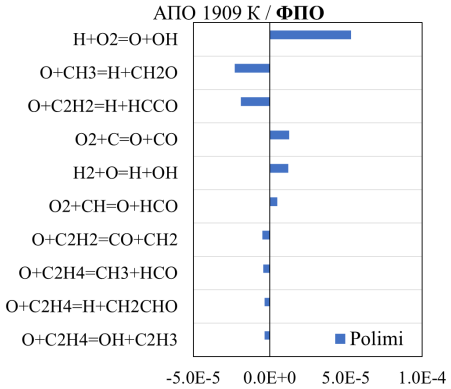
При низких температурах ФПО характеризуется появлением O-атомов посредством реакций ветвления (2–4) цепи, с потреблением атомов кислорода ацетиленом (5, 6) и метильным радикалом (7). В ФВО сохраняется прирост атомарного кислорода за счет реакций разветвления (2, 3), а потребление обусловлено ацетиленом (5, 6), с меньшей ролью метильного радикала (7):

$$H + O_2 = O + OH, \tag{2}$$
$$O_2 + C = O + CO, \tag{3}$$
$$H_2 + O = H + OH, \tag{4}$$
$$O + C_2H_2 = H + HCCO, \tag{5}$$
$$O + C_2H_2 = CO + CH_2, \tag{6}$$
$$O + CH_3 = H + CH_2O. \tag{7}$$

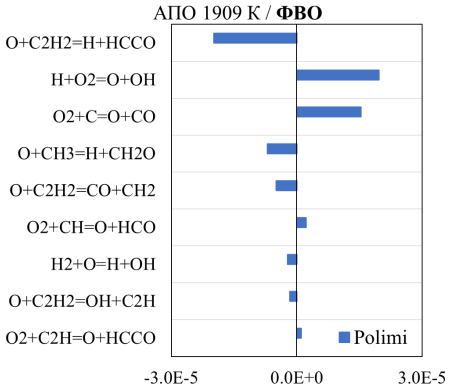
При этом в ФПО наблюдается чувствительность к реакциям ветвления цепи (2–4) и реакции окисления метильного радикала (7); заметная чувствительность наблюдается также к реакциям разложения этилена (8) и н-пентанола (9–11). ФВО чувствительна уже к реакциям ветвления цепи (2, 3), отвечающим за стабильное образование O-атомов, и, преимущественно, к реакциям окисления ацетилена (5, 6), с меньшей чувствительностью к реакции окисления метильного радикала (7), ответственным за их потребление:

$$C_2H_4 + M = H_2 + C_2H_2 + M, \tag{8}$$
$$nC_5H_{11}OH = H_2O + nC_5H_{10}, \tag{9}$$
$$nC_5H_{10} = C_2H_5 + C_3H_5 - A, \tag{10}$$
$$nC_5H_{10} = CH_3 + C_4H_7\text{-}1,3. \tag{11}$$

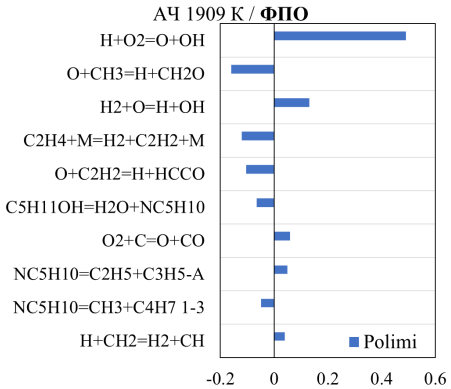
При средних температурах в ФПО наблюдается активация дополнительных каналов образования атомов кислорода через окисление молекулярного кислорода



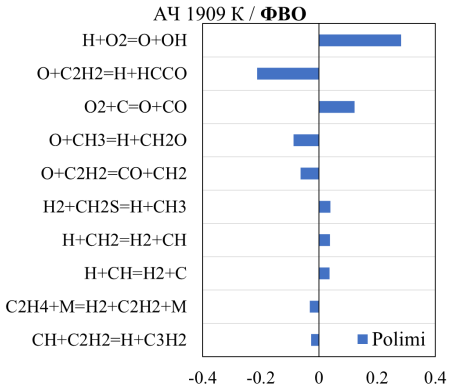
(*a*)



(*b*)

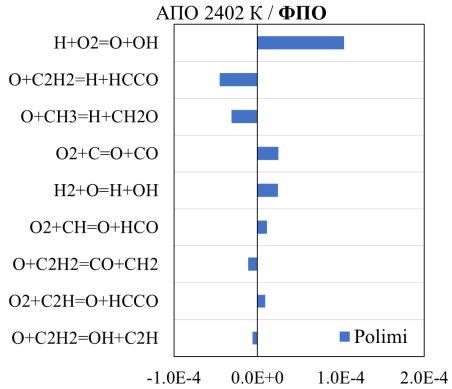


(*c*)

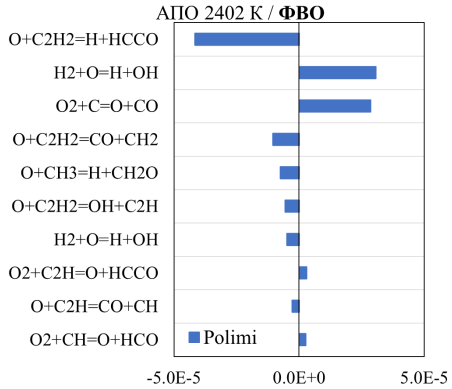


(*d*)

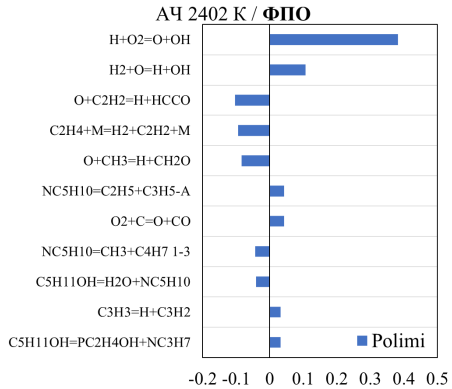
Рисунок 8. Низкотемпературный диапазон. (*a*), (*b*) — анализ путей образования (АПО) атомов кислорода по фазам их первичного (ФПО) и вторичного (ФВО) образований в [кмоль, м$^{-3}$, с$^{-1}$]. (*c*), (*d*) — нормализованные коэффициенты анализа чувствительности (АЧ) по ФПО и ФВО.



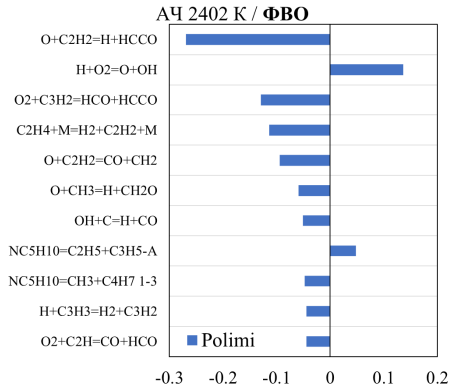
(*a*)



(*b*)

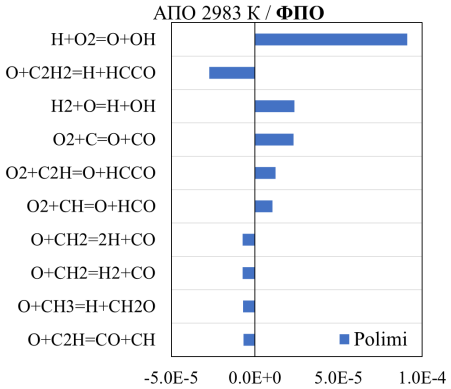


(*c*)

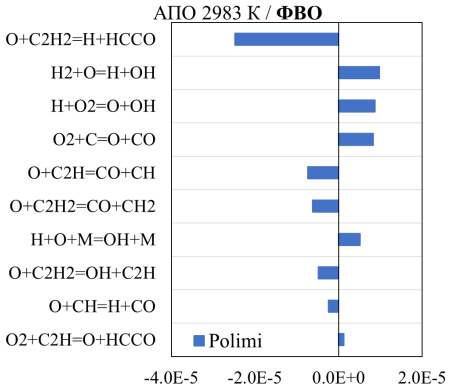


(*d*)

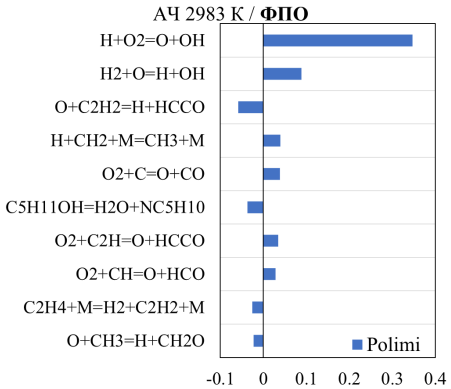
Рисунок 9. Среднетемпературный диапазон. (*a*), (*b*) — анализ путей образования (АПО) атомов кислорода по фазам их первичного (ФПО) и вторичного (ФВО) образований в [кмоль, м$^{-3}$, с$^{-1}$]. (*c*), (*d*) — нормализованные коэффициенты анализа чувствительности (АЧ) по ФПО и ФВО.



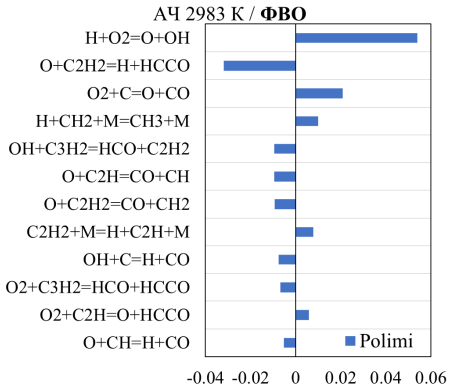
(*a*)



(*b*)



(*c*)



(*d*)

Рисунок 10. Высокотемпературный диапазон. (*a*), (*b*) — анализ путей образования (АПО) атомов кислорода по фазам их первичного (ФПО) и вторичного (ФВО) образований в [кмоль, м$^{-3}$, с$^{-1}$]. (*c*), (*d*) — нормализованные коэффициенты анализа чувствительности (АЧ) по ФПО и ФВО.

активными радикалами C_2H и CH (12, 13), однако их роль мала; потребление контролируется реакциями окисления ацетилена (5, 6) и метильного радикала (7). В ФВО атомы кислорода преимущественно расходуются в реакциях с ацетиленом (5, 6), с активацией дополнительного канала (14) и много меньшей ролью метильного и этинильного радикалов (7, 15):

$$O_2 + C_2H = O + HCCO, \tag{12}$$
$$O_2 + CH = O + HCO, \tag{13}$$
$$O + C_2H_2 = OH + C_2H, \tag{14}$$
$$O + C_2H = CO + CH. \tag{15}$$

При этом в ФПО наблюдается чувствительность к реакциям окисления ацетилена (5), метильного радикала (7), первичного (9, 16) и вторичного разложений (дальнейшее разложение крупных “осколков”) н-пентанола (17, 18). В ФВО определяющей чувствительностью обладают реакции окисления ацетилена (5, 6), а также реакция окисления циклопропенилидена молекулярным кислородом (19), метильного радикала атомарным кислородом (7), с умеренной чувствительностью к разложению этилена (8) и к реакциям вторичного разложения н-пентанола (17, 18):

$$nC_5H_{11}OH = P - C_2H_4OH + nC_3H_7, \tag{16}$$
$$nC_5H_{10} = C_2H_5 + C_3H_5 - A, \tag{17}$$
$$nC_5H_{10} = CH_3 + C_4H_7\text{-}1,3, \tag{18}$$
$$O_2 + C_3H_2 = HCO + HCCO. \tag{19}$$

При дальнейшем повышении температуры до ≈ 3000 K в ФПО заметно увеличивается доля образования кислорода за счет реакций окисления O_2 радикалов CH и C_2H (12, 13); в потреблении атомов кислорода доминирует канал окисления ацетилена (5), умеренную роль также играют реакции O-атомов с метиленом (20, 21), метильным (7) и этинильным (15) радикалами. Потребление в ФВО — это, опять же, ацетилен (5, 6, 14), с меньшей ролью окисления этинильного (15) и CH (22) радикалов атомами кислорода. Также стоит отметить, что такой температуры хватает для диссоциации гидроксильного радикала (23), которая вносит небольшой вклад в образование O-атомов:

$$O + CH_2 = 2H + CO, \tag{20}$$
$$O + CH_2 = H_2 + CO, \tag{21}$$
$$O + CH = H + CO, \tag{22}$$
$$H + O + M = OH + M. \tag{23}$$

При этом в ФПО наблюдается чувствительность, помимо ацетилена (6), к реакциям диссоциации метильного радикала (24) и разложения н-пентанола (9), с появлением небольшой чувствительности к реакциям окисления мелких радикалов O_2 (12, 13); значительно меньшая чувствительность к диссоциации этилена (R7) и реакции окисления метильного радикала (7). В ФВО определяющая чувствительность к кинетике ацетилена (5, 6, 24), высокая к диссоциации CH_3 (25), умеренная к окислению этинильного радикала (12, 15) и кинетике циклопропенилидена (19, 26):

$$C_2H_2 + M = C_2H + H + M, \quad (24)$$
$$H + CH_2 + M = CH_3 + M, \quad (25)$$
$$OH + C_3H_2 = HCO + C_2H_2. \quad (26)$$

Следует заключить, что реакции ветвления цепи (2–4) являются определяющими в образовании атомов кислорода во всем исследуемом диапазоне температур, по мере повышения которой также активируются дополнительные каналы образования атомов кислорода через взаимодействие молекул кислорода с мелкими радикалами, например (12, 13). Потребление атомов кислорода в НТ-диапазоне контролируется ацетиленом (5, 6) и метильным радикалом (7), причем роль последнего значительно падает с ростом температуры и заменяется кинетикой окисления мелких радикалов, например (21, 22). Определяющая чувствительность наблюдается к тем же основным каналам образования и потребления атомов кислорода, перечисленным выше. Отдельно стоит отметить заметную чувствительность модели к реакции первичного разложения н-пентанола (9) во всех температурных диапазонах, которая несколько падает по мере роста температуры; реакции вторичного разложения н-пентанола (10, 11) обладают заметной чувствительностью в НТ- и СТ-диапазонах, которая полностью пропадает в ВТ-диапазоне. С ростом температуры также наблюдается значительная роль реакций диссоциации ряда ключевых соединений, например (23–25).

4. ОБСУЖДЕНИЕ

Из анализа полученных профилей окисления н-пентанола в НТ-диапазоне (рисунки 4–6) видно, что наибольшие расхождения с моделью *Polimi* [23] проявляются в ФПО, где за образование атомов кислорода ответственны хорошо исследованные и верифицированные реакции ветвления цепи (2–4), составляющие ядро любой кинетической модели, включая исследуемую. И, поскольку даже при низких температурах в ФПО, параллельно с реакциями образованиями атомов кислорода, активно протекают и реакции их потребления, то именно на них и следует обратить внимание. Из анализа чувствительности (рисунок 7) хорошо видно, что реакции окисления метильного ацетилена (5, 6) и метильного радикала (7) крайне чувствительны к изменениям скоростных коэффициентов. Более того, в наших недавних работах мы отмечали важность этих реакций при окислении других кислородсодержащих углеводородов [28, 33, 34], и также провели исследования по кинетике окисления ацетилена [25], которые могут быть полезны в уточнении соответствующих скоростных коэффициентов и/или соотношений ветвления реакций (5, 6) в кинетических моделях горения, включая и модель *Polimi* [23]. Выражение константы скорости важнейшей реакции окисления метильного радикала (7) в тестируемой модели присвоено согласно теоретической работе Хардинга с соавторами [35]. Уточняющие квантово-химические расчеты были проведены в [36], где авторы отметили значительное расхождение полученных ими данных как по абсолютным значениям константы скорости реакции (7), так и по ее температурной зависимости.

Также следует отметить реакции термической диссоциации н-пентанола с последующим разложением его первичных продуктов. Как уже отмечалось, кинетика окисления C_5 спиртов представлена лишь небольшим числом исследований, вследствие чего, помимо недостаточной информации о скоростных коэффициентах реакций, могут также отсутствовать и важные реакционные пути. Тем не менее, основные пути разложения н-пентанола были рассчитаны в теоретических работах, например [15, 18], и частично верифицированы на экспериментальных данных по основным продуктам (H_2O, CO_2, H_2 и др.). Больший интерес вызывают специфические реакции молекул спирта с активными радикалами. В приведенных работах отмечается, что многочисленные реакционные пути отрыва водорода от н-пентанола различными радикалами (H, OH, O и др.) подобны реакциям в н-бутаноле, кинетика окисления которого исследована несоизмеримо лучше [1]. Дальнейшая кинетика взаимодействия первичных продуктов распада н-пентанола, например циклопентана (C_5H_{10}), а также C_4-C_0 соединений, с различными атомами и молекулами представлена и реализована в модели *Polimi* [23] по иерархическому принципу достаточно обширно. Таким образом, предполагается, что основные реакционные пути разложения и окисления C_5 соединений известны, однако константы скорости данных реакций определены либо по аналогии с C_2-C_4 спиртами и/или алканами, либо согласно единичным теоретическим работам, верифицированным экспериментально в узком диапазоне температур и давлений. Эти выводы согласуются с работой [37], в которой авторы показали, что основная проблема эффективности современных кинетических моделей — это, прежде всего, неопределенность используемых в них кинетических данных, поскольку большинство констант скоростей реакций известны с фактором ошибки 5–10. Конкретизируя вышеизложенное, квантово-химическими методами были определены 7 каналов разложения н-пентанола, из которых, как видно, только две реакции (9, 16) имеют чувствительность. Хорошо видно, что эти реакции записаны в упрощенном виде распада без участия третьего тела *M*, требуя дополнительных теоретических и экспериментальных исследований для уточнения скоростных коэффициентов реакций термической диссоциации н-пентанола и взаимодействия спирта и его “осколков” с основными атомами, радикалами и молекулами (H, OH, CH_3, O и др.).

Расхождения численных и экспериментальных данных в СТ- и ВТ-диапазонах (рисунки 5, 6) могут быть обсуждены совместно — это характерное соответствие скоростей образования кислорода в ФПО при несоответствии времен протекания этих фаз, и полном отсутствии описательных способностей модели в ФВО, где модели предсказывают формирование локальных пиков концентрации, отсутствующих в эксперименте. Подобное поведение профилей на ранних временах может быть объяснено, опять же, определяющей ролью реакций ветвления цепи (2–4), которые хорошо воспроизводят первоначальные скорости образования кислорода, а также уменьшением роли реакции (7), константа скорости которой, как было показано, учтена в модели *Polimi* [23] с существенной ошибкой. Интересен и тот факт, что в СТ- и ВТ-диапазонах ослабевает чувстви-

тельность к реакциям разложения н-пентанола (10, 11) и его “осколков” (17, 18), которые также определены с большой ошибкой, однако меньше влияют на форму кислородного профиля в ранние моменты времени. Дальнейшее расхождение профилей, по-видимому, является следствием сильной переоценки моделью констант скоростей основных реакционных путей потребления O-атомов — это, в первую очередь, реакции окисления ацетилена (5, 6) и кинетика метилена, этинильного и CH радикалов. Здесь следует отметить, что кинетика окисления ацетилена изучена куда более детально [25], нежели кинетика окисления мелких радикалов, поэтому основное внимание следует уделить именно им. Так, анализируя модели, можно заметить, что константы скорости реакций окисления метилена (20, 21) и этинильного радикала (12, 15) взяты из несколько устаревшей и глобально оптимизированной кинетической схемы *GRI-Mech 3.0* [38], то есть могут быть уточнены более новыми работами, например [39], где обобщены измерения и рекомендована константа скорости реакции окисления метильного радикала (15). Константа скорости важной при высоких температурах реакции окисления CH радикала (22) оценена согласно работе Мессинга с соавторами [40] и может быть уточнена рекомендациями более современных обзоров, например [41]. В рамках данной работы мы не считаем правомерным проводить подобные компиляции и можем лишь рекомендовать авторам и разработчикам современных кинетических моделей горения учесть полученные результаты и проведенный кинетический анализ.

Перспективность такого иерархического подхода к уточнению элементарной кинетики окисления углеводородов уже была продемонстрирована в наших недавних работах [25, 28], где совместно с создателями оригинальной кинетической модели горения [42], соответствующая модель была пересмотрена с обновлением констант скоростей ключевых реакционных путей, что привело к существенному повышению ее предсказательных способностей при окислении множества углеводородов и их кислородсодержащих производных.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Надежность современной кинетической модели горения *Polimi* [23] была проверена экспериментально путем анализа взаимодействия н-пентанола и молекулярного кислорода за ударными волнами. Образование и потребление атомов кислорода измерялось с помощью атомно-резонансной абсорбционной спектроскопии и сравнивалось с численным моделированием. Хотя предсказания модели в относительно низкотемпературном диапазоне 1700–2000 K были признаны удовлетворительными, эксперименты выявили и слабые предсказательные способности тестируемой модели при температурах 2000–3000 K. Интегральные анализы путей образования и чувствительности показали, что образование атомов кислорода контролируется хорошо известными реакциями ветвления цепи, а потребление — небольшими C_1-C_2 частицами, среди которых определяющую роль играет ацетилен, метильный радикал, метилен и метилидин. На основе анализа кинетических параметров ключевых реакций были предложены рекомендации по замене ряда скоростных коэффициентов на более точные, что, несомненно, повысит предсказательные качества тестируемой модели и может быть полезным для разработки новых иерархических кинетических схем горения высших спиртов. Полученные экспериментальные данные также являются надежным источником верификации и оптимизации последующих моделей горения углеводородов и их кислородсодержащих производных.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Государственное задание № 075-01129-23-00).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sarathy S M, Oßwald P, Hansen N and Kohse-Höinghaus K 2014 *Progress in Energy and Combustion Science* **44** 40–102
2. Koh L P and Ghazoul J 2008 *Biological Conservation* **141** 2450–2460
3. Cann A F and Liao J C 2010 *Appl Microbiol Biotechnol* **85** 893–899
4. Peralta-Yahya P P and Keasling J D 2010 *Biotechnology Journal* **5** 147–162
5. Yaman H and Yesilyurt M K 2021 *Engineering Science and Technology, an International Journal* **24** 1329–1346
6. Yilmaz N and Atmanli A 2017 *Fuel* **210** 75–82
7. Vinod Babu M, Madhu Murthy K and Amba Prasad Rao G 2017 *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **78** 1068–1088
8. Campos-Fernandez J, Arnal J M, Gomez J, Lacalle N and Dorado M P 2013 *Fuel* **107** 866–872
9. Li L, Wang J, Wang Z and Liu H 2015 *Energy* **80** 575–581
10. Rajesh Kumar B and Saravanan S 2016 *Fuel* **170** 49–59
11. Rajesh Kumar B and Saravanan S 2015 *Fuel* **160** 217–226
12. Wei L, Cheung C and Huang Z 2014 *Energy* **70** 172–180
13. Togbé C, Halter F, Foucher F, Mounaim-Rousselle C and Dagaut P 2011 *Proceedings of the Combustion Institute* **33** 367–374
14. Tang C, Wei L, Man X, Zhang J, Huang Z and Law C K 2013 *Combustion and Flame* **160** 520–529
15. Heufer K A, Sarathy S M, Curran H J, Davis A C, Westbrook C K and Pitz W J 2012 *Energy Fuels* **26** 6678–6685
16. Welz O, Klippenstein S J, Harding L B, Taatjes C A and Zádor J 2013 *J. Phys. Chem. Lett.* **4** 350–354
17. Welz O *et al* 2012 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14** 3112
18. Zhao L, Ye L, Zhang F and Zhang L 2012 *J. Phys. Chem. A* **116** 9238–9244
19. Serinyel Z, Togbé C, Dayma G and Dagaut P 2014 *Combustion and Flame* **161** 3003–3013
20. Lucassen A, Park S, Hansen N and Sarathy S M 2015 *Proceedings of the Combustion Institute* **35** 813–820
21. Zhang X, Yang B, Yuan W, Cheng Z, Zhang L, Li Y and Qi F 2015 *Proceedings of the Combustion Institute* **35** 409–417
22. Köhler M, Kathrotia T, Oßwald P, Fischer-Tammer M L, Moshammer K and Riedel U 2015 *Combustion and Flame* **162** 3197–3209
23. Nativel D, Pelucchi M, Frassoldati A, Comandini A, Cuoci A, Ranzi E, Chaumeix N and Faravelli T 2016 *Combustion and Flame* **166** 1–18
24. Gaydon A G and Hurle I R 1963 *The shock tube in high-temperature chemical physics* (London: Chapman and Hall) 23
25. Alekseev V A, Bystrov N S, Emelianov A V, Eremin A V,

Yatsenko P I and Konnov A A 2022 *Combustion and Flame* **238** 111924
26. Bystrov N, Emelianov A, Eremin A, Loukhovitski B, Sharipov A and Yatsenko P 2020 *Combustion and Flame* **218** 121–133
27. Bystrov N, Emelianov A, Eremin A and Yatsenko P 2023 *Combustion and Flame* **258** 113096
28. Capriolo G, Bystrov N, Emelianov A, Eremin A, Yatsenko P and Konnov A 2021 *Fuel* **287** 119499
29. Pamidimukkala K M, Lifshitz A, Skinner G B and Wood D R 1981 *The Journal of Chemical Physics* **75** 1116–1122
30. Jerig L, Thielen K and Roth P 1991 *AIAA Journal* **29** 1136–1139
31. Takahashi K, Yamamoto O, Inomata T and Kogoma M 2007 *Int. J. Chem. Kinet.* **39** 97–108
32. Cuoci A, Frassoldati A, Faravelli T and Ranzi E 2015 *Computer Physics Communications* **192** 237–264
33. Bystrov N S, Emelianov A V, Eremin A V and Yatsenko P I 2019 *PhChGD* **20** 1–15
34. Быстров Н С, Емельянов А В, Еремин А В и Яценко П И 2021 *ГиВ-2021-4* **14** 30–45
35. Harding L B, Klippenstein S J and Georgievskii Y 2005 *Proceedings of the Combustion Institute* **30** 985–993
36. Xu Z F, Raghunath P and Lin M C 2015 *J. Phys. Chem. A* **119** 7404–7417
37. Wang H and Sheen D A 2015 *Progress in Energy and Combustion Science* **47** 1–31
38. Smith G P, Golden D M, Frenklach M, Moriarty N W, Eiteneer B and Goldenberg M GriMech3.0 36 URL `http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/`
39. Nori V N and Seitzman J M 2009 *Proceedings of the Combustion Institute* **32** 895–903
40. Messing I, Filseth S V, Sadowski C M and Carrington T 1981 *The Journal of Chemical Physics* **74** 3874–3881
41. Baulch D L *et al* 2005 *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **34** 757–1397
42. Capriolo G, Brackmann C, Lubrano Lavadera M, Methling T and Konnov A 2021 *Proceedings of the Combustion Institute* **38** 805–812