

Министерство науки и высшего образования РФ
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Объединенный
институт высоких температур Российской академии наук (ОИВТ РАН)

На правах рукописи

Быстров Никита Сергеевич

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ ПЕРСПЕКТИВНЫХ БИОТОПЛИВ

Специальность: 1.3.14 – теплофизика и теоретическая теплотехника

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
д-р ф-м. наук, профессор
А. В. Еремин

Москва - 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ	16
1.1 История публикационной динамики	16
1.2 Кинетические данные по горению и методы их получения	18
1.2.1 Идеализированные эксперименты	19
1.2.2 Кинетическое моделирование и химические кинетические модели	21
1.3 Перспективные классы соединений и веществ на роль биотоплив	25
1.3.1 Предельные одноатомные спирты	25
1.3.1.1 Бутанолы	27
1.3.1.2 Пропанолы	31
1.3.1.3 Пентанолы	33
1.3.2 Простые эфиры	34
1.3.2.1 Диметиловый эфир	37
1.3.3 Биогаз	38
1.3.3.1 Биометан	39
1.3.4 Фуран, тетрагидрофуран и их производные	41
1.3.4.1 Фураны	43
1.3.4.2 Тетрагидрофураны	44
1.4 Выводы к главе 1	45
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ БИОТОПЛИВ	47
2.1 Экспериментальная установка	47
2.1.1 Элементарная теория ударных труб	47
2.1.2 Теория метода атомно-резонансной абсорбционной спектроскопии	50
2.1.3 Описание экспериментальной установки	51
2.1.4 Газы и системы смешения	53
2.1.5 Спектроскопическая диагностика методом АРАС на линии атома кислорода	54
2.1.6 Калибровка АРАС на линии атомарного кислорода	55
2.1.7 Анализ данных и оценка неопределенностей	59
2.2 Экспериментальные результаты	63
2.2.1 Спиртовые биотоплива	63
2.2.1.1 Изомеры пропанола с N ₂ O	63
2.2.1.2 Н-бутанол с N ₂ O	66
2.2.1.3 Изомеры пентанола	68
2.2.1.3.1 Смеси с N ₂ O	68

2.2.1.3.2 Смеси с O ₂	71
2.2.2 Эфирные биотоплива	73
2.2.2.1 Диметиловый эфир с N ₂ O	73
2.2.3 Биогаз	75
2.2.3.1 Биометан с N ₂ O	75
2.2.4 Фурановые биотоплива.....	76
2.2.4.1 Фуран с O ₂	77
2.2.4.2 Тетрагидрофуран с O ₂	78
2.3 Выводы к главе 2	80
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ КИНЕТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ И АНАЛИЗ	
КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ БИОТОПЛИВ	81
3.1. Условия кинетического моделирования и анализа	81
3.1.1 Базовые принципы, программный пакет, реактор.....	81
3.1.2 Методы кинетического анализа.....	82
3.1.3 Используемые кинетические модели	83
3.2 Результаты кинетического моделирования	84
3.2.1 Изомеры пропанола с N₂O.....	85
3.2.1.1 Смесь 1 ppm н-пропанола	85
3.2.1.2 Смесь 1 ppm и-пропанола	86
3.2.1.3 Смесь 10 ppm н-пропанола	88
3.2.1.4 Смесь 10 ppm и-пропанола	90
3.2.2 Н-бутанол с N₂O.....	92
3.2.3 Изомеры пентанола	95
3.2.3.1 Н-пентанол с N ₂ O	95
3.2.3.2 И-пентанол с N ₂ O	96
3.2.3.3 Н-пентанол с O ₂	98
3.2.3.4 И-пентанол с O ₂	100
3.2.4 Диметиловый эфир с N₂O	102
3.2.5 Биометан с N₂O.....	104
3.2.6 Фурановые соединения с O₂.....	106
3.2.6.1 Фуран	106
3.2.6.2 Тетрагидрофуран	109
3.3 Результаты кинетического анализа.....	111
3.3.1 Изомеры пропанола	112
3.3.1.1 Смесь 10 ppm н-пропанола с N ₂ O	112
3.3.1.2 Смесь 10 ppm и-пропанола с N ₂ O	117

3.3.2 Н-бутанол с N ₂ O.....	120
3.3.3 Изомеры пентанола	123
3.3.3.1 Н-пентанол с N ₂ O	123
3.3.3.2 И-пентанол с N ₂ O	127
3.3.3.3 Н-пентанол с O ₂	130
3.3.3.4 И-пентанол с O ₂	134
3.3.4 Диметиловый эфир с N ₂ O.....	137
3.3.5 Фурановые топлива с O ₂	140
3.3.5.1 Фуран	140
3.3.5.2 Тетрагидрофуран	146
3.4 Выводы к главе 3	151
ГЛАВА 4. ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ	154
4.1 Исследование кинетики окисления ацетилена.....	154
4.1.1 Экспериментальные исследования	154
4.1.2 Кинетическое моделирование.....	155
4.1.4 Кинетический анализ	158
4.2 Исследование мономолекулярной диссоциации молекулярного кислорода.....	159
4.2.1 Предыдущие измерения скорости диссоциации O ₂	159
4.2.2 Выражения константы скорости диссоциации O ₂ в современных моделях горения	161
4.2.3 Экспериментальные измерения скорости диссоциации O ₂	162
4.3 Выводы к главе 4	166
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЯ	168
ЛИТЕРАТУРА	169
ПРИЛОЖЕНИЕ 1.....	200
ПРИЛОЖЕНИЕ 2.....	205
ПРИЛОЖЕНИЕ 3.....	211
ПРИЛОЖЕНИЕ 4.....	219

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Текущие темпы роста населения и стремительное мировое социально-экономическое развитие приводят к неуклонному глобальному росту спроса на энергию. Несмотря на продолжительные обширные инвестиции в развитие альтернативной энергетики по всему миру, доля энергии, получаемая от сжигания ископаемых топлив, согласно ежегодным глобальным обзорам British Petroleum (BP) [1], стабильно составляет более 80% от общемирового энергетического потребления.

Традиционные запасы топлива ограничены и, в условиях настоящих скоростей потребления, невозобновляемы. Глобальные оценки запасов ископаемых топлив колеблются в зависимости от типа углеводорода и оцениваются сроками от 30 до 70 лет [1–3]. Отмечают [4], что такие оценки сильно подвержены экономическим искажениям, поскольку нет ни унифицированного стандарта подсчета запасов, ни умеренного регулирования проверки данных, публикуемых публичными нефтегазовыми компаниями. Более того, отдельные страны не только часто не отображают корректные оценки запасов, когда это экономически нецелесообразно, но и многократно пересматривают цифры, например, в сторону понижения после падения нефтяных котировок [1; 2]. Кроме того, осредненные за последние 35 лет данные, согласно [1], показывают, что большинство стран ежегодно увеличивают как потенциальные нефтегазовые объемы запасов (открывая все больше и больше нефтегазовых источников), так и реальные, стабильно повышая объемы добычи ископаемых топлив из уже существующих углеводородных месторождений. Можно заключить, что, не следует ожидать не только того, что в ближайшее время запасы ископаемого топлива закончатся, но и того, что в будущем у нас будет меньше ископаемого топлива, чем сейчас.

Рассматривая объемы запасов ископаемых углеводородов в подобном ключе, ожидают следующие идеологически близкие сценарии:

1. Продолжающееся потребление ископаемого топлива приведет к тому, что предельные затраты на их добычу возрастут до такой степени, что баррель нефти, тонна угля и/или кубический метр природного газа будут дороже, чем иные источники экологически чистой энергии [5] – так называемая «теория предложения», то есть мир исчерпает недорогие ископаемые виды топлива.
2. Технологический прогресс сможет повысить энергоэффективность существующих технологий и/или разработать новые, более дешевые безуглеродные технологии – так называемая «теория спроса» [5], то есть мировая экономика просто перестанет требовать

ископаемые топлива, поскольку альтернативные источники энергии станут полностью конкурентоспособными с экономической точки зрения.

Не исключена и совместная реализация таких сценариев, что, в конце концов, приведет к смене доминирующей энергетической модели. Тем не менее, ни каждый сценарий по отдельности, ни их комбинация не накладывают каких-либо временных ограничений на такой энергетический переход. В данном контексте будет уместно отметить некоторые из вредных последствий от сжигания ископаемых углеводородов, или же, несколько перефразировав, последствия от ожидания естественного перехода к новой энергетической модели: (i) повышение уровня моря из-за таяния ледяных шапок, истощение озонового слоя, вызванные оксидами углерода (CO_x), азота (NO_x), серы (SO_x) и др., (ii) обширные подкисления почвы вызванные, опять же, азотными, серными и другими оксидами, (iii) образование приземного озона, вредного не только для человека, но и для растительности и животного мира, (iii) нарушение переносимости кислорода, расстройства сердца и центральной нервной системы, вызванные CO, (iv) кашель, раздражение глаз, нарушение сна, вызванные несгоревшими углеводородами, (v) и другие множественные серьезными проблемы со здоровьем, такие как раздражение дыхательных путей, астма, рак легких, вызванные твердыми частицами сажи, полиароматическими ароматическими углеводородами (ПАУ) и оксидами [6–10], непрекращающееся уничтожение флоры и фауны разливами/утечками нефти и прочими техногенными катастрофами. Цена использования ископаемых энергоносителей в настоящих объемах понятна; негативные факторы и их сложные механизмы взаимовлияний, более того, подробно освещены в [6].

Приблизительно 65% всех вредных выбросов образуется от сжигания ископаемых углеводородов [11; 12], где две трети их сжигания так или иначе приходится на транспортный сектор [13], который не только фактически, но и идеологически, первостепенно требует инновационных решений. В мировом срезе транспортный сектор представлен на 85% двигателями внутреннего сгорания (ДВС) и на 15% электрическими и/или гибридными двигателями (ЭД и ГД) [14]. И тут стоит отметить недавние исследования, показавшие, что современный электротранспорт в пересчете на рассчитанный средний срок его службы «грязнее» актуальных традиционных транспортных средств примерно на 30% [15; 16] по подробно охарактеризованным причинам: с одной стороны - достаточно «грязная» добыча лития, кобальта и никеля; энергоемкий процесс производства непосредственно самих батарей; специфика их утилизации и/или переработки [17–20], с другой – практически повсеместно доминирующая угольная электроэнергия, темпы наращивания которой, согласно последним ежегодным отчетам [21], только укрепляются. Понятно, что технологии

производства и утилизации батарей могут быть и будут улучшены, однако на их долю приходится менее половины вредной эмиссии, помимо того, что такие энергоэффективные, понижающие эмиссию технологии еще только предстоит создать; другие источники выбросов представляют собой значительно более неопределенную задачу, поэтому их описывают как процессы, негативные последствия воздействия которых, хоть и нельзя устранить, но можно контролировать, а затем, соответственно, скомпенсировать.

Принципиальные сценарии, при которых эта компенсация может быть реализована, представлены в недавней работе [22], и заключаются в реализации сложно-структурных энергетических систем, предполагающих совокупность направлений и технологий преобразования, накопления и реконверсии электроэнергии с высокой долей возобновляемой генерации [23; 24], которые позволят эффективно связать электроэнергетику с транспортным, промышленным и другими секторами. Ключевое звено в таких системах – интеграция возобновляемых источников энергии в энергетические системы с заменой ископаемых углеводородов на биотоплива различных жидких (кислородсодержащие углеводороды) и газообразных (аммиак, водород, био-/синтез-газ) типов [25]. Рассматривая вышеупомянутую интеграцию, стоит кратко отметить, что водородная энергетика, даже при самых благоприятных сценариях, обойдется в невероятное количество экономических, технологических и временных ресурсов и вряд ли будет реализована хотя бы в перспективе ближайших десятилетий [26]; аммиак на данный момент перспективен и интересен как энергоноситель, но, пока что, не как прямая альтернатива ископаемым топливам [27–30], и, может быть, сыграет важную роль в энергетике будущего, однако глобальный энерго-экологический кризис нужно и придется решать уже «сейчас».

Так, потенциально, хоть и не сразу, в несколько так называемых поколений [31–33], решение было найдено в конкретных классах жидких и газообразных биотоплив. И если с газообразным биотопливом все достаточно понятно – это экологически чистый газ переменного состава, получаемый из биомассы, то представители жидких биотоплив – десятки и сотни различно-структурных кислородсодержащих углеводородов. Такое множество кандидатов на роль новой энергетической единицы, с одной стороны, потребовало невероятных многолетних исследований научного, экономического, социального и прикладного характеров, собранных в обзорных работах [34–37], но с другой, позволило выделить ряд перспективнейших соединений, физико-химические свойства которых практически полностью удовлетворяют современным инфраструктурным, энергетическим, экономическим, экологическим и социальным потребностям: предельные спирты, например *n*-бутанол, *n*-/*i*-пропанол, *n*-/*i*-пентанол;

фурановые соединения, например фуран, тетрагидрофуран; простые эфиры, например диметилэфир; биогаз, например, биометан.

Следует отметить, что перечисленные вещества – одни из наиболее перспективных представителей своих классов соединений, но никак ими не ограничиваются. Следует отметить также и то, что их актуальная сырьевая стоимость неконкурентоспособна при текущих ценах на традиционные энергоносители и, в реалиях существующей мировой экономики, не может быть и речи об использовании 100%-х биотопливных смесей до реализации обсуждаемых ранее сценариев, согласно теориям «спроса» и «предложения» [5]. Балансируя между экономикой и экологией, следует ожидать, что современная энергетика не только пойдет, но и уже идет по пути использования комбинаций традиционных топлив с биотопливами. Это согласуется с недавними оценками организации стран – экспортеров нефти (ОПЕК) [14], предполагающих сохранение доминирующей общемировой доли ДВС в 75% к 2045 году, работающих на высокотехнологичных полусинтетических смесях традиционных топлив и биотоплив, которые способны эффективно ингибировать образование вредных оксидов, ПАУ и сажи. Понятно, что реализация чистого сжигания таких топливных смесей потребует обширных знаний детальной химии их горения.

Разработанность темы

Химия сжигания кислородсодержащих биотоплив активно изучалась мировым научным сообществом в последние 15 лет [35], однако, в основном, исследования были сосредоточены на этаноле и метаноле, то есть на самых простых предельных спиртах, где были достигнуты значительные успехи в понимании кинетики их горения; также было показано, что перспектива использования данных спиртов сопровождается рядом существенных проблем [31], не позволяющих рассматривать их в качестве новых энергетических единиц, вследствие чего фокус внимания перешел на другие классы перспективных в качестве биотоплив соединений: высшие спирты, фурановые соединения, эфиры и биогаз.

Исследования по этанолу и метанолу сформировали прочнейший фундамент для дальнейших исследований химии горения большого разнообразия потенциальных видов биотоплив, рассматриваемых для использования как в качестве смесового компонента, так и в качестве чистого топлива 100%-го состава. Было показано, что различные классы соединений проявляют различную реакционную способность и могут приводить к различному составу загрязняющих веществ, при этом было показано и то [38], что многие параметры горения, например воспламеняемость и структура выбросов, могут быть

спрогнозированы с использованием подробных химических кинетических моделей, где использование фундаментального кинетического подхода, а не инженерных процедур на отдельных параметрах, например октановых числах, выявило острую необходимость в обширных данных по кинетике элементарных реакций, протекающих при горении.

Разработка таких кинетических моделей горения – это самый сложный итеративный процесс, включающий объединенные целевые модельные и прикладные эксперименты [39]. На данный момент созданы химические кинетические модели горения высших спиртов, фурановых топлив и простых эфиров, однако существующий объем фундаментальных кинетических сведений не покрывает и 20% используемых в этих моделях данных [40], вынуждая полагаться на оценки и реакционные объединения с использованием автоматической генерации, сильно повышая общие неопределенности существующих кинетических моделей горения традиционных углеводородов и биотоплив. Так, многие авторы указывают, что каждая итерация точности на пути к созданию комплексной химической кинетической модели горения требует огромного количества кинетических данных, в особенности, прямых прецизионных измерений, связанных с элементарной кинетикой протекающих процессов при горении, которые являются фундаментом разработки и уточнения любой химической кинетической модели горения биотоплив.

Цели и задачи работы

Цель работы – получить новые, прецизионные экспериментальные данные и теоретические сведения о кинетике окисления различных классов биотоплив молекулярным и атомарным кислородом в широком диапазоне термодинамических условий, среди которых наиболее перспективными представителями соответствующих классов биотоплив были выбраны: высшие спирты – н-/и-пропанол, н-бутанол, н-/и-пентанол; фурановые соединения – фуран, тетрагидрофуран; простые эфиры – диметиловый эфир; биометан.

Задачи работы:

1. Экспериментально получить точные концентрационно-временные профили образования и потребления одного из важнейших радикалов горения – атомарного кислорода, при окислении н-/и-пропанола, н-бутанола, н-/и-пентанола, фурана, тетрагидрофурана, диметилового эфира и метана в относительно низко-, средне- и высокотемпературных режимах их окисления при различных соотношениях биотопливо/окислитель.

2. Провести численное моделирование экспериментальных условий по наиболее актуальным химическим кинетическим схемам горения углеводородов и их кислородсодержащих производных.
3. Провести численный анализ полученных численных и экспериментальных данных, на основе которых определить специфику низко-, средне- и высокотемпературной кинетики окисления исследуемых биотоплив атомарным и молекулярным кислородом.
4. Провести, в соответствии с выявленной спецификой кинетикой окисления биотоплив, последующие теоретические и экспериментальные исследования, направленные на улучшение понимания кинетики ключевых реакционных путей.
5. Сформулировать конкретные предложения и рекомендации по улучшению точности предсказательных способностей используемых химических кинетических моделей горения биотоплив; предоставить обширные верификационные данные по кинетике окисления н-/и-пропанола, н-бутанола, н-/и-пентанола, фурана, тетрагидрофурана, диметилового эфира и метана в широком диапазоне термодинамических и химических условий, пригодные для проверки любых химических кинетических моделей горения углеводородов и их кислородсодержащих производных.

Научная новизна работы

1. Представлены новые, отсутствующие в литературе, экспериментальные данные по окислению н-/и-пропанола, н-бутанола, н-/и-пентанола, диметилового эфира и метана атомарным кислородом в ультраразбавленных смесях при температурах $1600-3200 \pm 50$ К и давлениях $2-3 \pm 0.1$ бар; н-/и-пентанола, фурана и тетрагидрофурана молекулярным кислородом в ультраразбавленных смесях при температурах $1600-4000 \pm 50$ К и давлениях $1.5-3 \pm 0.1$ бар.
2. Впервые предоставлены кинетические экспериментальные данные по специфике окисления н-/и пропанола, н-бутанола, н-/и-пентанола и диметилового эфира в присутствии азотной NO_x химии.
3. Расширен и верифицирован диапазон термодинамических и химических условий экспериментального исследования окисления ацетилена и метана атомарным кислородом в присутствии NO_x химии.
4. Определены общие закономерности и специфика относительно низко-, средне- и высокотемпературного окисления высших спиртов, фурановых соединений и диметилового эфира в исследуемых химических условиях.
5. Впервые современные химические кинетические модели протестированы на новых данных; показано, что существующие модели горения биотоплив недостаточно точно

описывают полученные кинетические данные при исследуемых термодинамических и химических условиях, вследствие чего, в соответствии с полученными результатами, были предложены и, в случае модели Коннова [41], реализованы конкретные модификации со значительным улучшением предсказательной эффективности данной модели.

6. Показано, что диссоциация O_2 определяет кинетику окисления исследуемых биотоплив уже с 3000 К, оценка скорости которой сильно разнится между кинетическими моделями из-за высокой неопределенности, в связи с чем константа скорости реакции мономолекулярной диссоциации молекулярного кислорода $O_2 + Ar = 2O + Ar$ измерена в диапазоне температур $2500-5000 \pm 50$ К и давлений $1.5-2.5 \pm 0.1$ бар с точностью, превышающей существующие измерения в данных термодинамических условиях не менее, чем в три раза.

Теоретическая и практическая значимость

Полученные кинетические данные по окислению перспективных классов биотоплив могут быть использованы для верификации не только существующих химических кинетических моделей, но и любых впоследствии созданных. Тестируемые в настоящем исследовании кинетические модели, с одной стороны, могут быть редуцированы до использования в прикладных расчетных задачах горения биотоплив, а с другой, расширены до универсальной модели горения углеводородов и их кислородсодержащих производных, являясь еще одним шагом на пути к чистому и эффективному горению.

Методология и методы исследования

Все эксперименты проводились на высокочистой кинетической ударной трубе диафрагменного типа, которая использовалась в качестве реактора для создания необходимых термодинамических и химических условий. Все исследования проводились в Лаборатории «Неравновесных процессов» ОИВТ РАН. Прецизионные измерения концентрационных профилей образования и потребления атомарного кислорода при окислении перспективных биотоплив, ацетилена и диссоциации молекулярного кислорода были выполнены методом атомно-резонансной абсорбционной спектроскопии (АРАС); диагностика реализована на линии резонансного перехода атома кислорода на длине волны 130.5 нм. Параметры за отраженными ударными волнами определялись в программном пакете Equilib. Кинетический анализ и моделирование проводились в программном пакете OpenSmoke++ [42]. Данные и графические иллюстрации систематизировались и обрабатывались в программном пакете OriginPro.

Положения, выносимые на защиту

1. Результаты концентрационно-временных измерений атомарного кислорода при окислении *n*-и-пропанола, *n*-бутанола, *n*-и-пентанола, фурана, тетрагидрофурана, диметилового эфира, метана и ацетилена в широком диапазоне термодинамических и химических условий.
2. Результаты измерений константы скорости мономолекулярной диссоциации молекулярного кислорода в аргоне в широком диапазоне термодинамических и химических условий.
3. Результаты численного моделирования экспериментальных условий окисления исследуемых биотоплив.
4. Результаты кинетического анализа, реакционных путей и чувствительностей химических тестируемых кинетических моделей горения биотоплив.
5. Результаты модификации химической кинетической модели горения C_1 - C_3 углеводородов и их кислородсодержащих производных Коннова [41].

Степень достоверности результатов

Достоверность полученных результатов обеспечивается сочетанием глубоковакуумной ударной трубы, оригинальной системы смешения и прецизионной АРАС-диагностики; такая диагностика именуется «золотым стандартом» химической кинетики. Дополняется использованием исключительно сверхчистых веществ с детальным анализом, учетом и/или оценкой источников экспериментальных неопределенностей. Также достоверность подтверждается соответствием полученных прецизионных экспериментальных данных с численными результатами, полученными с использованием современных методов и программных комплексов, согласуясь с актуальными теоретическими представлениями о кинетике горения углеводородов и их кислородсодержащих производных. Значимость обсуждений и выводов настоящей работы признана мировым научным сообществом, что подтверждается публикациями в высокорейтинговых рецензируемых международных и отечественных журналах, а также высокими оценками на международных и отечественных конференциях профильных и смежных тематик.

Личный вклад автора

Личный вклад автора в представленные в настоящей диссертации исследования является ведущим. Соискатель принимал активное участие в постановке целей, задач и

планировании исследований; все результаты диссертационной работы получены либо лично автором, либо при его активном участии.

Апробация результатов

Результаты по материалам диссертационной работы докладывались на различных международных и отечественных научных конференциях:

1. XXXII International Conference on Interaction of intense energy fluxes with matter, Elbrus, Kabardino-Balkaria, Russia, March 1–6, 2017.
2. XXXIII International Conference on Equations of State for Matter, Elbrus, Kabardino-Balkaria, Russia, March 1–6, 2018.
3. XXXIV International Conference on Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter, Elbrus, Kabardino-Balkaria, Russia, March 1–6, 2019.
4. XXXV International Conference on Equations of State for Matter, Elbrus, Kabardino-Balkaria, Russia, March 1–6, 2020.
5. XXXVI International Conference on Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter, Elbrus, Kabardino-Balkaria, Russia, March 1–6, 2021.
6. XXXVII Fortov International Conference on Equations of State for Matter, Elbrus, Kabardino-Balkaria, Russia, March 1–6, 2022.
7. XXXVIII Fortov International Conference on Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter, Elbrus, Kabardino-Balkaria, Russia, March 1–6, 2023.
8. NEPCAP 2018, Sochi, Russia, October 1-5, 2018.
9. NEPCAP 2019, Sochi, Russia, October 1-5, 2019.
10. NEPCAP 2020, Sochi, Russia, October 5-9, 2020.
11. NEPCAP 2022, Sochi, Russia, October 3-7, 2022.
12. Всероссийская научно-технической конференция молодых ученых и специалистов «Авиационные двигатели и силовые установки», Москва, 28-30 мая, 2019.
13. 9TH EUROPEAN COMBUSTION MEETING 2019, Lisbon, Portugal, April 14-17, 2019
14. XV Всероссийский симпозиум по горению и взрыву, Москва, 29 ноября - 4 декабря, 2020.
15. XI Всероссийская конференция с международным участием ГОРЕНИЕ ТОПЛИВА: ТЕОРИЯ, ЭКСПЕРИМЕНТ, ПРИЛОЖЕНИЯ, Новосибирск, 9-12 ноября, 2021.
16. Ежегодная научная конференция отдела горения и взрыва ИХФ РАН, Москва, 9-11 февраля, 2022.
17. XVI Всероссийский симпозиум по горению и взрыву, Суздаль, 4-9 сентября, 2022.

18. 2d International Conference on Physics and Chemistry of Combustion and Processes in Extreme Environments (ComPhysChem'22), Samara, July 12-16, 2022.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 23 печатные работы, которые включают 6 статей и 17 тезисов докладов и материалов конференций. Из 6 научных работ в рецензируемых изданиях 6 статей принадлежат журналам из списка ВАК РФ, 4 – журналам с индексацией в системе цитирования Scopus, 4 – журналам с индексацией в системе цитирования Web of Science.

1. Bystrov N.S., Alekseev V.A, Emelianov A.V., Eremin A.V., Yatsenko P.I., Konnov A.A. High-temperature oxidation of acetylene by N_2O at high Ar dilution conditions and in laminar premixed $C_2H_2 + O_2 + N_2$ flames // Comb. Flame. 2022, Vol. 238, 111924. (Q1)
2. Bystrov N.S., Capriolo G., Emelianov A.V., Eremin A.V., Yatsenko P.I., Konnov A.A. High-temperature oxidation of propanol isomers in the mixtures with N_2O at high Ar dilution conditions // Fuel 2021, Vol. 287, 119499. (Q1)
3. N. Bystrov, A. Emelianov, A. Eremin, B. Loukhovitski, A. Sharipov, P. Yatsenko, Experimental study of high temperature oxidation of dimethyl ether, n-butanol and methane // Comb. Flame 218 (2020) 121–133. (Q1)
4. Быстров Н. С., Емельянов А. В., Еремин А. В., Яценко П. И. Экспериментальное исследование реакции н-бутанола с кислородом за ударными волнами АРАС методом // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2019. Т.20, вып. 1.
5. Быстров Н. С., Емельянов А. В., Еремин А. В., Яценко П. И. Исследование кинетики окисления тетрагидрофурана за ударными волнами методом атомно-резонансной абсорбционной спектроскопии // Горение и взрыв, 2021, т. 14 №4, с. 30–45.
6. Bystrov N.S., Emelianov A.V., Eremin A.V., Yatsenko P.I. Refined data on O_2 dissociation rate measured by O-ARAS behind shock waves // Combustion and Explosion, 2023, V. 16, №1, P. 3-10.

Соответствие специальности 1.3.14 – теплофизика и теоретическая теплотехника

Диссертационная работа соответствует п. 1 "Фундаментальные, теоретические и экспериментальные исследования молекулярных и макросвойств веществ в твердом, жидком и газообразном состоянии для более глубокого понимания явлений, протекающих при тепловых процессах и агрегатных изменениях в физических системах».

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа включает введение, 4 главы, заключение, список литературы и дополнительные материалы в четырех приложениях. Основной текст диссертации изложен на 168 страницах машинописного текста, без учета 32 страниц списка литературы, включающего 527 наименований, и содержит 106 рисунков и 8 таблиц; текст дополнительных материалов изложен на 25 страницах машинописного текста и содержит 14 рисунков и 5 таблиц.

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю – заведующему лабораторией «Неравновесных процессов» ОИВТ РАН д.ф.-м.н., профессору Александру Викторовичу Еремину за помощь в постановке задачи исследований и общее руководство работой; благодарит сотрудников ОИВТ РАН – к.ф.-м.н. Александра Валентиновича Емельянова и к.ф.-м.н. Павла Ивановича Яценко за помощь в подготовке и проведении экспериментальных исследований.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ

1.1 История публикационной динамики

Самые ранние статьи о сжигании спиртов датируются 1930-ми годами, когда исследователи изучали горение метанола при низких температурах и давлениях ниже атмосферного – это были первые исследования, которые показали, что в ходе термического разложения метанол проходит несколько кинетических стадий, а также помогли оценить скорости протекания реакции [43–45]. Примерно в то же время исследовалось термическое разложение трет-бутанола и трет-изоамилового спирта при схожих термодинамических условиях [46]. С 1957 по 1960 г. изучался пиролиз изо-пропанола [47], н-бутанола [48] и трет-бутанола [49], где было выявлено присутствие карбонильных продуктов (кетонов и альдегидов) с прослеживанием механизмов протекающих химических реакций и соответствующих им коэффициентов скорости. Стоит отметить, что такие новаторские исследования были мотивированы увлечением ученых в некотором фундаментальном смысле, то есть не было каких-либо упоминаний о значимости таких исследований с точки зрения потенциального использования в энергетике или где-либо еще. Тем не менее, эти ранние работы в области экспериментальных методов диагностики сложных физико-химических процессов, безусловно, можно назвать «пионерскими». Наряду с экспериментальными исследованиями, теоретическая работа [50] – по теории химической кинетики, и работа [51] – по цепным реакциям, предоставили прочнейший теоретический фундамент, определивший не только основы понимания химии горения спиртов, но и последующий вектор развития химической кинетики. Нельзя не отметить первую по соответствующей тематике прикладную работу [52], в которой были проведены многочисленные эксперименты по сжиганию углеводородов (парафины, ароматических углеводороды, олефины, нафтены и др.) и спиртов как в бензиновых, так и дизельных двигателях, где было заключено, что спиртовые топлива имеют более подходящие физико-химические свойства, нежели топлива на нефтяной основе, и, более того, что эти свойства можно и нужно использовать для увеличения мощности и эффективности двигателей. Здесь можно упомянуть о всестороннем историческом взгляде на политические, рыночные и социальные факторы, которые все же привели к использованию человечеством нефти и её производных, а не спиртовых соединений [53].

В ходе последующих научных исследований, в том числе немногочисленных по горению спиртов, к началу нового века сформировался экспериментальный, методологический и диагностический фундамент, определивший современные экспериментальные комплексы по исследованию кинетики горения – ударные трубы, реакторы и горелки различных типов в сочетании с разнообразными эмиссионными,

абсорбционными, масс-спектрометрическими и другими методами диагностики; появились первые мотивационные предпосылки в необходимости понимания фундаментальной химии горения спиртов из-за их перспективного использования в качестве альтернативных источников топлива для двигателей внутреннего сгорания; сформировалась концепция, как и в каком виде получаемые экспериментальные данные смогут помочь в проектировании перспективных, более эффективных энергетических установок.

Так, согласно обзору [35], до 2005 года подобные исследования публиковались редко (в среднем менее 1 работы в год) и были, в основном, ограничены метанолом и этанолом, что обусловлено их повсеместной производственной значимостью и доступностью. Далее, в период с 2006 по 2007 год, выходят две наиболее цитируемые по спиртам публикации [54] и [55], в которых подробно показано, как возобновляемое топливо на основе этанола может стать ключом к решению общемировых энерго-экологических проблем; следует «взрывной» рост количества публикаций, а этанол на несколько лет становится глобальным предметом исследований, в то время как на прочие спирты приходится по одной/две работы в год. В 2008 году выходит критический обзор [31] о воздействии жизненного цикла спиртов на окружающую среду, социум и экономику, где обществу напомнили о прямой конкуренции сырья для этанола и метанола с пищевой промышленностью [56], ограниченности сельскохозяйственных угодий для выращивания сельскохозяйственных культур [33], высокие энергозатраты на сельскохозяйственные химикаты и сбор урожая [32], показав крайне ограниченный потенциал традиционного производства этих спиртов. Тут, конечно, следует отметить, что решения всех этих проблем позже были найдены в использовании в качестве сырья лигноцеллюлозной биомассы [57–59]; при этом, в работах [60–63] были представлены общие концепции её производственного внедрения и перспектив использования. Тем не менее, оставались другие нерешенные проблемы этанола и метанола – сложность в транспортировке и хранении из-за их высокой летучести и смешиваемости с водой; травление обоими спиртами алюминиевых деталей и их сплавов.

Такая совокупность факторов спровоцировала исследование новых, более перспективных соединений – в первую очередь высокомолекулярных предельных спиртов и их изомеров, что хорошо прослеживается по значительному росту количества связанных с ними публикаций начиная с 2008 года, согласно данным [35], сохраняя свою динамику и сейчас. Резюмируя, всеобщий интерес научного сообщества к предельным C₂-C₅ спиртам, быстро растущие экспериментальный и теоретический объемы знаний о таких типах соединений, а также значительные успехи в развитии эффективных биохимических методах синтеза практически любых молекулярных структур [64–67] проложили новый вектор комплексных исследований всего многообразия класса кислородсодержащих

углеводородов. Количество соответствующих публикаций стало исчисляться сотнями в год, поэтому, далее, будет разумно только еще раз отметить наиболее перспективные классы кислородсодержащих топлив с указанием некоторых соответствующих обзорных работ – фурановые соединения [34], эфиры [36] и предельные одноатомные спирты [35]. Необходимо также указать, что данный раздел акцентировался на экспериментальных и междисциплинарных исследованиях, практически полностью игнорируя столь же бурно развивающуюся и, ни в коем случае, не менее важную область исследований, связанную с численным моделированием горения перспективных биотоплив, которая в несколько другом ключе будет подробно рассмотрена в следующем разделе 1.2.

1.2 Кинетические данные по горению и методы их получения

Разработка новых технологических концепций, направленных на повышение производительности энергетических установок при минимизации потенциальных выбросов, работающих при этом на широком спектре топлив – трудоемкое междисциплинарное направление исследований, требующее огромного количества информации о физико-химических процессах горения не только прикладного, но и фундаментального характера.

Понятно, что сжигание, например в двигателях внутреннего сгорания, является чрезвычайно сложным нестационарным, неоднородным, трехмерным процессом, включающим распыление топлива, испарение, смешивание топлива с воздухом, воспламенение и, собственно, сгорание, сочетающие динамику жидкости, динамику распыления, химическую кинетику и тепломассоперенос. Понятно и то, что прямое численное моделирование таких процессов требует, во-первых, фундаментального понимания их протекания и, во-вторых, дорогостоящих вычислительных мощностей со знанием множества физико-химических данных в качестве граничных условий.

Так появились феноменологические модели горения формата топливо + кислород → углекислый газ + вода, например горение дизеля в двигателях с непосредственным впрыском топлива [68] или с распределенным впрыском предварительно смешанной топливной смеси [69]. Феноменологическая природа такого подхода, где нельзя разделить физическую динамику с химической кинетикой, определила создание множества таких моделей под каждые специфические сочетания топливо/двигатель, подробно рассмотренные в работе [70]. Позднее, исследования [38] показали, что понимание протекающих в двигателе процессов может быть получено с использованием химических кинетических моделей, утвердившись, например работами [71; 72], где использование фундаментального кинетического подхода, а не инженерных процедур на отдельных

параметрах, например октановых числах, выявило острую необходимость в обширных кинетических сведениях об элементарных реакциях, протекающих при горении топливных смесей.

Таким образом, получение всей специфически-релевантной информации, в особенности кинетической, сугубо инженерными и/или прикладными методами потребовало бы невероятных экономических и временных ресурсов или, что более вероятно, являлось и является принципиально невозможным. При этом успех вышеупомянутого кинетического подхода к пониманию топливных эффектов в двигателях побудил исследователей, с одной стороны, к развитию методик идеализированных экспериментов, а с другой, к развитию методов их численного моделирования, совместно реализовавшись в мощнейшие инструменты передовых исследований процессов горения. Перед тем, как рассмотреть полученные этими инструментами обширные экспериментальные и теоретические данные, связанные как с горением биотоплив в целом, так и конкретных соединений в частности, кратко будут рассмотрены основные идеализированные эксперименты, раздел 1.2.1, и базовые принципы кинетического моделирования, раздел 1.2.2.

1.2.1 Идеализированные эксперименты

Было показано, что изучение химии горения топлив и биотоплив потребовало условий, при которых превращение топлива и окислителя в продукты определяется в основном химико-кинетическими процессами, а процессы смешивания считаются незначительными или, по крайней мере, ограничиваются только диффузией в газовой фазе. Для этих целей были развиты соответствующие экспериментальные системы идеализированных реакторов и пламен, где среди основных (но не ограничены ими): реакторы периодического действия (например ударные трубы и машины быстрого сжатия), реакторы непрерывного действия (например проточные реакторы различного типа смешения), реакторы идеального вытеснения (например реакторы с ламинарным и турбулентным потоком), пламенные реакторы (например ламинарное пламя предварительного смешения, диффузионное пламя без предварительного смешения). Подобные реакторы охватывают ключевые аспекты процессов горения и характеризуются следующими параметрами: время задержки воспламенения, скорость распространения пламени, распределение концентраций различных частиц, молекул, атомов и радикалов в зависимости от протекания реакции. Соответствующие параметры можно отслеживать как функции времени, температуры, давления или пространственной координаты.

Задержка воспламенения – время, которое требуется, чтобы топливно-воздушная смесь при определенной температуре и давлении достигла взрывоопасного состояния, что приводит к значительному выделению тепла, повышению температуры и давления. Измерения времени задержки воспламенения для топливно-воздушных смесей при давлениях 10-20 бар и температурах 600-3000 К в близкой к двигателям стехиометрии топливо/окислитель имеют тенденцию хорошо коррелировать с показателями октанового и цетанового чисел топлива и, таким образом, являются наиболее актуальными для условий эксплуатации двигателей. Измерения времени задержки воспламенения при более низких давлениях, более высоких температурах, отличных стехиометриях и/или сильноразбавленных смесях хоть и не отражают реальных условий работы двигателя, однако представляют не менее ценные данные как с фундаментальной, так и с практической сторон – в тестировании и верификации химико-кинетических моделей горения топлив. Обзорные работы [73; 74] представляют исчерпывающее описание и специфику различных экспериментальных установок, используемых для измерения времен задержек воспламенения.

Скорость распространения ламинарного пламени определяется как скорость, с которой фронт пламени распространяется в несгоревшую газовую смесь при фиксированных температуре, давлении и составе смеси. Это фундаментальное свойство горения, которое является основным показателем реактивности топлива при высоких температурах, а также критическим параметром для скорости распространения турбулентного пламени, его стабилизации или свойств затухания. Огромное количество экспериментальных данных о ламинарных скоростях пламен углеводородного и кислородсодержащего топлива, о которых сообщалось в последние годы, собрано, объединено и детально проанализировано в обзоре [75].

Профили концентраций различных частиц, молекул, атомов и радикалов – ценнейшая информация, связывающая количество образующихся частиц с молекулярной структурой биотоплива и внешними условиями горения, ведущая к идентификации кинетики реакционных путей и, вследствие, определению состава конечных выбросов. Методы регистрации ключевых соединений при горении были реализованы на большинстве типах идеализированных экспериментов [73–75]. Интересующие соединения в смеси реагирующего газа и/или сгоревшего газа могут анализироваться в режиме онлайн, с помощью оптической диагностики, или, в режиме офлайн, в химический анализаторах. Методы онлайн-диагностики не нарушают идеализированные условия эксперимента и сохраняют химическую природу исследуемого газа, позволяя измерять ограниченное число химических соединений, присутствующих в относительно высоких концентрациях; обычно

используются различные методы абсорбционной и/или эмиссионной спектроскопий в диапазонах длин волн от ультрафиолетового до инфракрасного излучения [76–85]. Офлайн методы дают возможность измерять большее количество химических соединений при более низком концентрационном пороге регистрации, где исследуемый газ экстрагируют на газовый хроматограф с различными детекторами (например, детектор ионизации пламени [86], масс-спектрометр [87; 88]) или инфракрасными спектрометрами (например, инфракрасным с преобразованием Фурье или недисперсионным инфракрасным детекторами [89–91]).

1.2.2 Кинетическое моделирование и химические кинетические модели

Процессы, контролирующие воспламенение, и механизмы образования вредной эмиссии протекают в условиях быстрого изменения температур и давлений. Эти процессы, несколько абстрагируясь от физической динамики, зависят от скорости каждой отдельной химической реакции, то есть кинетики, которая определяется температурой, давлением, концентрацией реагентов и продуктов. Кинетика таких процессов может быть описана химической кинетической моделью, которая представляет собой кинетическую схему реакций, т. е. совокупность элементарных реакций (описывают превращение реагентов в продукты на молекулярном уровне), термодинамических данных о реагентах, интермедиатах, продуктах (используются для расчет прямых и обратных скоростей элементарных реакции) и транспортных данных о свойствах переноса (моделирование горения, когда нельзя пренебречь процессами смешения, например, в пламенах). Такая кинетическая модель может быть объединена с физической моделью геометрии и конкретных условий сжигания, описываемой дифференциальными уравнениями сохранения массы, импульса и энергии. Их последующее численное интегрирование позволяет моделировать концентрационную динамику образования/потребления соединений, выделение/поглощение тепла и другие практически значимые параметры, предсказательная адекватность которых напрямую зависит от степени разработанности используемой химической кинетической модели [92]. Процесс итеративной разработки и проверки химических кинетических моделей был описан в [93], обобщен в [94] и совсем недавно дополнен в [40]. Для полноты понимания результатов настоящей диссертации будет уместно привести базовые принципы построения кинетических моделей; и, дополнительно, некоторые результаты исследования [40] с их последующим обсуждением:

1. Сбор кинетической схемы, состоящей из полного набора элементарных путей реакций.

2. Присвоение значений констант скоростей для всего набора элементарных реакций с корректным учетом зависимости этих констант скоростей от температур и/или давлений; присвоение значений термодинамическим параметрам соединений, участвующих в кинетической схеме, необходимых для расчета равновесных констант обратных скоростей реакций; присвоение значений транспортным свойствам соединений, участвующих в кинетической схеме; оценка неопределенностей констант скоростей, термодинамических данных и транспортных свойств.
3. Поиск надежных экспериментальных данных, которые способны выступить верификационным источником кинетической модели.
4. Численное моделирование с вычислением значений, наблюдаемых в отобранных верификационных экспериментах; применение анализов путей образования и чувствительности для определения влияния используемых констант скоростей на сравниваемые с экспериментом результаты.
5. Отбор чувствительных элементов, оказывающих наибольшее влияние на сравниваемые параметры; оптимизация чувствительных элементов; пересмотр используемых реакционных путей и/или коэффициентов скорости согласно надежным экспериментальным и/или численным исследованиям → следующий виток итерации.

Видно, что экспериментальные и численные исследования следуют друг за другом, объединяясь для получения уточненной модели.

Так, наиболее полные детальные химические модели, описывающие горение углеводородов и их кислородсодержащих производных, включают десятки тысяч реакций и тысячи соединений. Такие размеры обусловлены их построением по иерархическому принципу, в основе которого лежит относительно проверенный базовый механизм, например $C_0-C_2/O_2/N_2$, дополняемый, по мере необходимости, элементарными реакциями более крупных частиц и радикалов. Такое наращивание кинетических моделей, по причине отсутствия множества надежных кинетических данных, осуществляется методами автоматической генерации [95–101] с использованием большого числа оценок и предположений, приводя к верификации детальных моделей горения биотоплив только на ~20%, сильно повышая их неопределенность [40]. Уточнение таких кинетических моделей, соответственно, может быть осуществлено за счет данных об элементарных реакциях, включающих полноту реакционных путей, коэффициенты скорости, термические и транспортные свойства участвующих в реакциях соединений. Надежные кинетические данные, в свою очередь, могут быть получены с помощью квантово-химических вычислений высоких уровней теории и прецизионных экспериментальных измерений.

При этом, в работе [40], при анализе кинетических моделей горения углеводородов в рамках теории количественной оценки неопределенности [39; 102], было показано, что даже если кинетические схемы полны и завершены с точки зрения реакционных путей, основная проблема – это накладывающаяся друг на друга неопределенность используемых в них данных. В исследовании [40] этот факт продемонстрирован на модельной задаче окисления этилена в идеальном реакторе с использованием базовой кинетической модели [103]. На рисунке 1.1 представлена совокупность предсказаний модели [103] в образования важного радикала горения ОН, согласно использованию в ней кинетических данных с реальными погрешностями, и с гипотетическими.

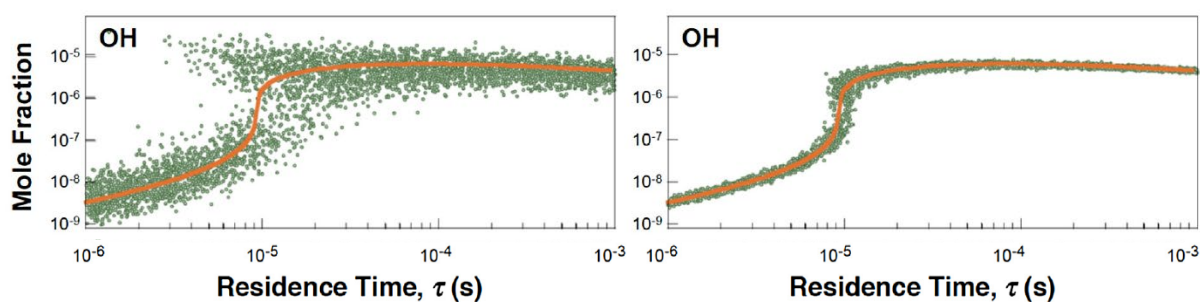


Рисунок 1.1. Линии представляют номинальные, полностью экспериментально верифицированные, оптимизированные прогнозы модели [103]. Слева, значения констант скоростей реакций модели, согласно статистической выборке Монте-Карло [104], были присвоены с реальными погрешностями: фактор от 1.15 до 2 для 8% реакций, от 2 до 3 для 30% реакций и от 5 до 10 для оставшихся реакций. Справа, значения констант скоростей реакций модели были присвоены с гипотетическим фактором неопределенности 1.15.

Авторы заключили, что, во-первых, текущие неопределенности чрезвычайно велики, чтобы модель могла быть предсказательной, во-вторых, даже если бы все параметры скорости могли быть определены с точностью до 15% и учитывались бы все пути реакции, комбинированная ошибка все равно достигает до порядка по времени и до двух порядков по концентрации. Более того, стоит уточнить, что полученные результаты относятся к этилену – простому, широко изученному углеводороду, т. е. в случае биотоплив (за исключением, пожалуй, метана) порядки неопределенностей были бы много больших порядков. Тем не менее, авторы отмечают, что, поскольку большая часть неопределенности результатов моделирования обычно возникает из-за неопределенности констант скоростей лишь небольшого числа ключевых реакций, то эти проблемы точности предсказательных способностей моделей принципиально могут быть разрешены методами количественных оценок и минимизации неопределенностей, требующих больших объемов точных кинетических данных, которые, как уже упоминалось, могут быть получены квантово-

химическими вычислениями высоких уровней теории и экспериментальными измерениями с хорошо охарактеризованными неопределенностями.

На данный момент, большинство идеализированных экспериментов, в зависимости от их типа, способны обеспечить химическую точность с факторами от 2 до 5 [40]. Исключение составляют ударные трубы, оборудованные современными оптическими методами диагностики, например [105], и пламена, в сочетании с масс-спектрометрией и молекулярно-лучевым отбором проб пламени [106–110], обеспечивая неопределенность измерений с фактором 1.15 при высоких температурах.

Высокие уровни *ab initio* теорий, например метод связанных кластеров CCSD(T) [111], при расчете термодинамических данных и энергетических барьеров соединений способны обеспечить точность ± 1 ккал/моль [112; 113]. Такая точность приводит к факторам неопределенности 1.3-1.7 при температурах от 2000 до 1000 К, соответственно; учет неточностей в частотах колебаний и внутренних вращениях с использованием теории переходного состояния или теории РПКМ [114–116] приводит к ожидаемой неопределенности с фактором не менее 1.5.

И, как сказано ранее, хоть таких прецизионных данных самих по себе недостаточно для достижения действительно предсказательного моделирования, оно может быть достигнуто в их сочетании с анализом количественной оценки неопределенностей, программно- и идейно-реализуемых, например проектами CMCS (Collaborative Multi-scale Chemical Science) [117], PRIME (Process Informatics Model) [118; 119], CloudFlame [120], которые включают централизованный набор баз данных для эффективного обмена экспериментальными и численными данными [121], потенциал использования которых в областях, связанных с горением, только начинает демонстрироваться новейшими исследованиями, например [122; 123]. Так, вышеперечисленное составляет разработку химических кинетических моделей горения согласно пунктам 1-3.

Численное моделирование, составляющее пункт 4, заключается в решении основных дифференциальных уравнений, описывающих идеальные реакторы. Они могут быть решены с использованием современных программных пакетов, которые в состоянии оценивать кинетические, термодинамические и транспортные свойства каждого дифференциального элемента с течением времени при вычислительных мощностях, доступных современным персональным компьютерам. Программные пакеты для моделирования химически реагирующих систем в основном представлены CHEMKINPRO [124], CANTERA [125], OPENSMOKE++ [126; 127], CMCL [128] и DETCHEM [129]. Также, в большинстве представленных программных пакетов реализованы численные алгоритмы, позволяющие проводить анализы путей образования и чувствительности, с помощью

которых можно поэтапно выделять чувствительные при конкретных физических условиях, например в условиях низко- и/или высокотемпературного окисления, элементы, определяющие специфику протекающей кинетики, с целью дальнейших исследований и оптимизации, то есть составляют реализацию пункта 5.

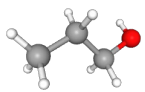
1.3 Перспективные классы соединений и веществ на роль биотоплив

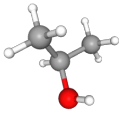
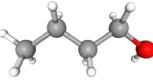
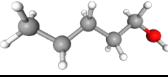
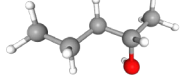
В начале данного раздела важно еще раз отметить, что вещества, выделенные внутри каждого класса – одни из наиболее перспективных представителей класса, но никак ими не ограничиваются. Выбор исследуемых веществ определялся как совокупностью экономического/практического потенциала, так и принципиальной возможностью их экспериментального изучения методами настоящего исследования. Далее будет видно, что каждое вещество обладает специфическими физико-химическими свойствами, и, в зависимости от потенциальных условий эксплуатации (например тип двигателя, климат, законодательство и т. д.) будет более или, наоборот, менее предпочтительно в использовании. Это означает, что какой-либо один класс соединений, и, тем более, одно конкретное вещество не может стать универсальным биотопливом, которое сможет удовлетворить энергетический (помимо экономического и экологического) спрос конкретной страны, как и общемировой в целом. Это, в свою очередь, обязывает иметь несколько экспериментально и теоретически проработанных, перспективных претендентов на роль будущих экологически чистых энергоносителей.

1.3.1 Предельные одноатомные спирты

Кислородсодержащие органические соединения, производные предельных углеводов, в которых атом водорода замещен гидроксильной группой, положение и наличие которой обуславливает свойства спиртов с общей формулой $C_nH_{2n+1}OH$. В таблице 1 перечислены исследуемые спирты и их некоторые релевантные свойства при сравнении с традиционными бензиновым и дизельным топливами.

Таблица 1.

Топливо	Молекулярная структура	O ₂ , %	Низшая теплота сгорания, МДж/л	Точка кипения, °С	Скрытая теплота парообразования, кДж/кг при 25 °С	ОЧИ	ОЧМ	ЦЧ
Н-пропанол	n-C ₃ H ₇ OH 	27	24.7	104	792.1	104	89	-
И-пропанол	i-C ₃ H ₇ OH	27	24.1	117	756.6	117	95	-

								
Н-бутанол	n-C ₄ H ₉ OH 	22	26.9	98	707.9	98	85	18
Н-пентанол	n-C ₅ H ₁₁ OH 	18	28.5	138	647.1	80	74	20
И-пентанол	i-C ₅ H ₁₁ OH 	18	27.8	131	617.1	94	84	20
Бензин	Average C ₈ H ₁₅	-	30-33	27-225	351	88-98	88-98	-
Дизель	Average C ₁₄ H ₃₀	-	35.66	124-400	232	-	-	45-55

ОЧИ – исследовательское октановое число, ОЧМ – моторное октановое число, ЦЧ – цетановое число.

Присутствие гидроксильного фрагмента в спиртах делает их жидкими при комнатной температуре и, таким образом, обеспечивает пригодность спиртов в качестве топлив для транспортных средств и существующей транспортной инфраструктуры.

Увеличение молекулярной массы спиртовых топлив соответствует уменьшению массового содержания кислорода и увеличению содержания углерода и водорода — это приводит к увеличению содержания энергии, на что указывает объемная низшая теплота сгорания; C₄-C₅ спирты близки по содержанию энергии к бензиновому и дизельному топливам.

Температура кипения C₃-C₅ спиртов, как правило, в средней точке диапазона традиционных топлив, то есть их можно смешивать с нефтяным топливом в больших концентрациях.

Скрытая теплота парообразования спиртов значительно выше, чем у традиционных топлив, что отрицательно влияет на возможность запуска двигателя в холодных условиях. Видно, что с увеличением молекулярной массы скрытая теплота образования спиртов падает, что, в сочетании с современными достижениями в области систем подачи топлива, в значительной степени нивелирует трудности с холодным запуском [130; 131].

Детонационная стойкость спиртов является их наиболее привлекательной характеристикой для применения в двигателях внутреннего сгорания: изомеры пропанола имеют высокие октановые числа и уже давно используются для повышения октановых чисел бензинового топлива; н-бутанол имеет октановое число, близкое к бензину, и поэтому подходит для бензиновых двигателей; изомеры пентанола имеют октановые числа ниже, чем у бензина, и, следовательно, снижают его детонационную стойкость при

смешивании с традиционными топливами, тем не менее пониженное октановое число коррелирует с повышенным цетановым числом, т. е. склонностью к воспламенению, что делает C_5 спирты подходящими для смешения с дизельным топливом и использования в дизельных двигателях внутреннего сгорания [132].

1.3.1.1 Бутанола

Можно сказать, что качество и количество исследований, посвященных изомерам бутанола, несмотря на относительную сложность молекулярных структур всех четырех изомеров, носят эталонный характер. Причиной этому, вероятно, является давнее знакомство человечества с производством *n*-бутанола из биомассы [133], реализовавшись в развитие современных биологических путей производства всех его изомеров [134; 135]. Это, в том числе, послужило мотивацией к первым обширным детальным исследованиям горения *n*-бутанола как одного из очевидных кандидатов на роль биотоплива, на примере которого можно проследить, как итеративное объединение экспериментальных и численных исследований, реализуясь в разработке кинетических моделей, привело к качественно новым виткам понимания химии горения сложных кислородсодержащих углеводородных соединений. С этой целью динамика исследований бутанола будет показательно рассмотрена первой, и несколько более подробно, поскольку эти результаты заложили основу исследований всех прочих кислородсодержащих углеводородов, рассматриваемых в рамках настоящей диссертации.

Четыре изомера бутанола представляют собой *n*-бутанол, *i*-бутанол, 2-бутанол и 3-бутанол. Хотя исследования настоящей работы и будут касаться *n*-бутанола, в обзоре уже полученных данных достаточно сложно отделить исследования *n*-бутанола от его изомеров, поскольку они, в основном, проводились сразу для ряда изомеров – такой подход позволил получить ценнейшую информации об уникальных структурных эффектах, например, замещении метила и/или ОН, и их влияния на общие свойства горения и образование вредных выбросов.

Обзор объемной исследовательской работы по фундаментальной химии горения изомеров бутанола подробно представлен в [35], где также качественно описаны общие механизмы ингибирования бутанолами вредной эмиссии, включая собственные потенциалы их образования; позднее, в обзоре по прикладным двигательным исследованиям [132], тенденции снижения вредной эмиссии были обобщены и подтверждены количественно.

Прежде всего будут рассмотрены работы, относящиеся к фундаментальной химии. Исследования включают эксперименты в идеальных реакторах в условиях окисления и

пиролиза [136–138]; диффузионных пламенах без предварительного смешивания и предварительного смешения [139–141]; ламинарных пламенах в широком диапазоне условий [142–145]. Имеются данные по окислению в реакторах со струйным перемешиванием [89; 137; 146] и проточном реакторе [138]. Отдельно отметим исследования, проведенные в ударных трубах и машинах быстрого сжатия: регистрация частиц при воспламенении [147–150]; измерение времен задержек воспламенения [150–153], в том числе в условиях, близких к двигателям [154–157]. Обилием экспериментальных данных было заключено, что н-бутанол, среди своих изомеров, является наиболее реакционноспособным и обладает наибольшей скоростью распространения пламени, что подтвердилось в широком диапазоне температур, давлений и отношений эквивалентности. Более подробно будут рассмотрены ключевые из приведённых работ, определившие динамику теоретических исследований и развития кинетических моделей горения изомеров бутанола. По экспериментам окисления, в условиях струйного перемешивания (800–1100 К, 10 бар) [89], была создана первая кинетическая модель горения н-бутанола [89; 158]. Примерно в то же время, по высокотемпературным (1200–1800 К, 1–4 бара) измерениям задержек воспламенения в ударной трубе [151], была предложена кинетическая модель для всех четырех изомеров бутанола с использованием программного пакета автоматической генерации [151; 159]. Кинетическая модель для н-бутанола была предложена также в работе [153], которая верифицировалась на измерениях [89] и собственных измерениях в ударной трубе (1100–1800 К, 1–8 бар) [153]. Вышеупомянутые исследования горения н-бутанола заложили фундамент для создания кинетических моделей горения изомеров бутанола, которые все еще были ограничены отсутствием кинетических данных в различных реакционных средах. Первые попытки смоделировать большой набор экспериментальных данных для н-бутанола были предприняты в [101; 160; 161], где авторы использовали программное обеспечение автоматического генератора механизмов реакций [162] для создания модели горения н-бутанола, способной описать все накопленные экспериментальные данные, полученные в ударных трубах, реакторе струйного перемешивания, диффузионных и ламинарных пламенах.

Дальнейшее развитие кинетических моделей для их использования в прикладных двигательных расчетах, например при низких температурах и высоких давлениях, потребовало экспериментальных данных о специфике низкотемпературной кинетики протекающих реакций. Вскоре такие данные были представлены: в работе [156], на ударной трубе, были измерены задержки воспламенения н-бутанола (770–1250 К, 10–42 бар); в работе [154], в машине быстрого сжатия, исследовали воспламенение н-бутанола (675–925 К, 15/30 бар); в работе [157], также на ударной трубе, дополнительно измерили задержки

воспламенения (795-1200 К, 80 бар). Сравнение этих исследований с существующими на тот момент кинетическими моделями показало, что они предсказывают 10-кратные времена задержек воспламенения при температурах ниже 1000 К, предположительно показывая, что в моделях отсутствуют важные низкотемпературные реакционные пути. Так, в работе [163], опираясь на комплекс низкотемпературных исследований, была собрана новая кинетическая модель, которая включила подробные пути низкотемпературных реакций для всех изомеров бутанола и была способна воспроизводить данные воспламенений при пониженных температурах и повышенных давлениях, однако все еще оставалась слаба в предсказании образований конкретных соединений, ведущих к формированию вредных оксидов, полиароматики и сажи. Полученные результаты определили следующий виток развития кинетических моделей, в котором потребовались точные данные о мономолекулярном разложении спиртов, отщеплении водорода от исходных молекул различными радикалами (Н, О, ОН, НО₂, СН₃ и др.), а также дополнительная кинетическая информация о специфических реакционных путях окисления при низких, средних и высоких температурах соответственно.

Так, в исследовании [164] ударная труба использовалась для прямых измерений дегидратации н-бутанола, где авторы оценили коэффициенты скорости разрыва С-С связей, используя результаты измерений методами газовой хроматографии и масс-спектрометрии, и показали, что оценки, использованные в моделях горения [89; 151; 160] для этих реакций, не согласовываются с их коэффициентами скоростей и требуют пересмотра. В теоретической работе [146] было проведено исследование мономолекулярного разложения н-бутанола с использованием вариационной теории переходного состояния, где авторы получили соответствующие, зависящие от температуры и давления, коэффициенты скорости, которые оказались в 2-4 раза больше, чем ранее экспериментально измеренные в работе [164]. Затем, в работах [148; 149], в экспериментах по ударно-трубному пиролизу, были предоставлены концентрационно-временные профили образования ряда важных соединений, чувствительных к скорости мономолекулярного разложения соответствующих изомеров бутанола, моделирования которых в работе [165] показало, что большинство этих данных можно точно смоделировать, приняв константы скорости мономолекулярного разложения, экспериментально измеренные в [164].

Коэффициенты скорости отщепления Н-атомов Н-радикалами от бутанолов экспериментально не измерялись. Тем не менее, в работах [166; 167] были представлены обширные *ab initio* расчеты для всех изомеров бутанола, где показано отсутствие влияния расположения гидроксильной группы в соответствующих изомерах бутанола на коэффициенты скорости отщепления Н-атомов Н-радикалами; эти данные, впоследствии,

были распространены на все спирты в целом. Основываясь на этом предположении, при построении кинетической модели, в работе [163] коэффициент скорости отщепления H-атомов H-радикалами от углеродных и гидроксильного фрагментов был принят на основании исследований и измерений в этаноле, согласно работе [168].

Коэффициенты скорости отщепления H-атомов OH-радикалами были изучены как экспериментально, так и теоретически. Суммарные, поскольку разрывы с конкретных положений C-H связей измерить напрямую невозможно, коэффициенты скорости были получены от 220 до 1800 К: скорость отщепления атомов водорода от бутанола OH-радикалами при высоких температурах (выше 1000 К) была независимо измерена в работе [169], и работах [170–172], которые хорошо согласуются друг с другом; при низких температурах (ниже 1000 К) коэффициенты скорости были измерены в работе [173], их результаты показали превосходное согласие с предыдущими измерениями [174–178]. Для уточнения коэффициентов скоростей отрыва с конкретных положений C-H связей, были проведены теоретические расчеты [179–182], однако они не сходились с экспериментальными данными; по этой причине, в работе [163], коэффициенты скоростей для конкретных положений были оценены косвенно, путем объединения предыдущих теоретических расчетов, алканового подобия и корреляций Эванса-Поляни [183], обеспечив согласие с экспериментальными данными с фактором 2.

Коэффициенты скорости отщепления H-атомов O-радикалами, опять же суммарные, были измерены экспериментально только в метаноле, этаноле и изомерах пентанола несколькими научными группами [184–190] в низкотемпературном диапазоне 297–886 К; результаты этих измерений плохо согласовывались между собой. Позднее, было проведено комплексное теоретическое и экспериментальное исследование, направленное на получение точных кинетических данных о взаимодействии O-атомов с этанолом [191]: методом атомно-резонансной спектроскопии в сочетании с импульсным лазерным фотолизом были получены прямые измерения скоростей отрыва H-атомов этанола O-радикалами в расширенном диапазоне температур 782–1410 К, которые, тем не менее, не позволяли разрешить разрывы конкретных C-H-связей; поэтому были проведены теоретические расчеты высоких уровней теории, например CCSD [111], позволившие уточнить константы скорости отрыва H-радикалов с конкретных положений, а также определить коэффициенты ветвления между каналами отрыва. Полученные по этанолу данные, без модификации, легли в основу наиболее разработанной модели горения изомеров бутанола [163], а также практически во все другие модели горения биотоплив. Коэффициенты скорости отщепления H-атомов более тяжелыми радикалами, например HO_2 или CH_3 не измерялись экспериментально. При построении комплексной кинетической

модели горения изомеров бутанола [163], авторы использовали комбинацию теоретических *ab initio* расчетов на уровне теории CCSD [111], проведенных в [192], с оценками значений констант скоростей отрыва крупными радикалами Н-атома в метаноле, этаноле и н-пропаноле.

Понятно, что после отрыва водорода образуются различные крупные радикалы, например C_4H_9O , которые, как показано экспериментально [193; 194], и, впоследствии, теоретически [195–198], играют большую роль в дальнейшей кинетике окисления н-бутанола и, очевидно, других биотоплив, уточнение которой требует нового витка обширных комбинированных квантово-химических расчетов и экспериментальных измерений.

1.3.1.2 Пропанолы

Два изомера пропанола – н-пропанол и и-пропанол, обычно производятся из нефтехимии, но изучаются и новые биологические способы их производства [199]. Многообещающие термодинамические, топливные, а также химические свойства ингибирования вредной эмиссии подробно описаны в исследованиях [200–206].

Опубликован ряд теоретических, экспериментальных и междисциплинарных работ, связанных с изучением кинетики горения изомеров пропанола. В [35] освещена хронология экспериментальных исследований изомеров пропанола до выхода соответствующего обзора. Следом, в работе [207] была детально описана вся динамика теоретических и экспериментальных исследований пропиловых спиртов за последние 30 лет. Ознакомившись с данными обзорами, можно увидеть, что между количеством данных по другим спиртам, например этанолу и бутанолу, и изомерами пропанола, существенная как количественная, так и качественная разница не в пользу последнего. В основном исследования были сфокусированы на измерениях времен задержек воспламенения [72; 143; 207–209] и ламинарных скоростей горения (ЛСГ) [199; 210–214] преимущественно при атмосферных условиях. Авторы работы [212] измерили ЛСГ смеси н-пропанола/воздух при давлениях 1/10 бар и температурах 343/373 К соответственно, при коэффициентах эквивалентности 0.55-1.5; полученные ими данные были сравнены с первой предложенной моделью [208], которая была создана для изомеров пропанола по аналогии с другими спиртами и до этого была протестирована только на ударно-трубных экспериментах в диапазоне температур 1350-2000 К [72; 143; 207–209] – в результате чего было заключено, что кинетическая модель удовлетворительно описывает горение пропанолов при низком давлении, однако при высоких давлениях требует серьезных доработок; при этом они указали, что среди таких спиртов как метанол, этанол и н-бутанол, модель н-пропанола

имеет наибольшие отклонения от экспериментальных данных [212]. Подобные сравнения и измерения проводились также в работах [199; 211]. Немного позднее, в работе [213], измерили ЛСГ смеси н-пропанол/воздух при температурах 343/393 К, давлении 1 бар и коэффициентах эквивалентности 0.7-1.6; для моделирования авторы модифицировали кинетическую модель [208], где обновили C₁-C₄ подмеханизм до новейшего механизма [215], в котором, тем не менее, не учитывались некоторые пути окисления пропиловых спиртов; при этом, полнота этих реакций была реализована в модели [72]. Использование нескольких моделей позволило авторам [213] добиться лучшего описания экспериментальных данных, но только при атмосферном давлении и только для н-пропанола. И совсем недавно, в работе [216], исследования горения пропиловых спиртов были проведены в проточном реакторе пиролиза и цилиндрической камере сгорания, где были измерены ЛСГ при температуре 423 К, давлениях 1/10 бар и коэффициенте эквивалентности 0.6-1.5; для описания своих экспериментальных данных авторы использовали собственную кинетическую модель [217] с использованием кинетических, термодинамических и транспортных предыдущих кинетических моделей [72; 208]; в результате чего авторам [216] удалось добиться отличного согласия экспериментальных данных с моделированием как при низких, так и при высоких давлениях.

Исследования по видообразованию при пиролизе и окислении изомеров пропанола проводилась в реакторах различного действия [47; 218–225]; результаты этих исследований подробно описаны в работе [216]. Особый интерес, в силу близости с исследованиями настоящей диссертации, представляет ударно-трубное исследование [207], в котором были проведены эксперименты по пиролизу изомеров пропанола в ударной трубе с точной количественной регистрацией СО при температурах 1150–1550 К и давлениях 3.5–11 бар с использованием лазерной абсорбционной спектроскопии; авторы сравнили свои концентрационно-временные экспериментальные профили образования и потребления СО с прогнозами актуальных на тот момент моделей горений биотоплив [35; 72; 208; 209] и заключили, что модели сильно различаются в своих предсказаниях при более менее адекватных прогностических способностях. Так, основываясь на предсказании динамики образования соединений и концентрационных корреляционных функциях, авторы [207] указали на конкретные сильные и слабые стороны протестированных кинетических моделей.

На комплексе полученных экспериментальных данных были собраны и другие кинетические модели горения пропиловых спиртов [199; 210; 211; 224], в большей или меньшей степени основанные на модели [208], поскольку теоретические данные по расчету коэффициентов скорости различных специфических реакций отсутствуют, а

экспериментально существует только одно измерение скорости отщепления Н-атома радикалом ОН при температурах соответствующих горению, выполненное в работе [226]. Таким образом, во всех кинетических моделях горения пропиловых спиртов использовались коэффициенты скорости мономолекулярных реакций распада н- и и-пропанола согласно оценкам по энергиям связей при сравнении с другими спиртами: важные высокотемпературные реакционные пути отрыва воды, скорости разрыва С-С связей, важные пути низкотемпературных реакций, коэффициенты скорости реакции отщепления Н-атома Н, О, СН₃ и другими радикалами с конкретных положений – были присвоены и введены либо по оценочной аналогии с изомерами н-бутанола и этанола, либо напрямую без каких-либо модификаций [72; 163]. Понятно, что такие подходы активного использования подобия в разработке кинетических моделей, при выборе реакционных путей и коэффициентов скоростей, привели к значительному увеличению неопределенности и слабым общим предсказательным способностям таких моделей [41].

1.3.1.3 Пентанола

Два исследуемых изомера пентанола производится естественной микробной ферментацией и биосинтезом из глюкозы [135], для синтеза которых, в отличие от короткоцепочечных спиртов, требуется значительно меньшее количество энергии [134]. Общий обзор результатов исследований по горению высших спиртов представлен в обзоре [35]; из него видно, что сведений по кинетике горения изомеров пентанола, как, впрочем, и для других высших 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- и и-пентанола в двигателях выступили стимулом для ряда прикладных исследований их сжигания [227–231] и подробно, с сугубо прикладной точки зрения, рассмотрены в обзоре [132], где подтверждаются тенденции в снижении массовой концентрации выбросов вредной эмиссии и концентрации твердых частиц при использовании высших спиртов в смешении с традиционными топливами.

Детальная кинетика окисления изомеров пентанола была исследована в реакторах струйного перемешивания (423 К, 10 бар) [232; 233] и предварительно смешанных ламинарных пламенах (423 К, 1 бар) [233], где были предоставлены концентрационные профили ряда промежуточных соединений и стабильных продуктов; на своих данных авторы [232; 233] разработали соответствующие кинетические модели. Поведение воспламенения изучалось в работе [234], где были представлены данные по задержкам

воспламенения в ударной трубе как для н-пентанола, так и для и-пентанола; эти данные были воспроизведены с помощью кинетических моделей [232; 233] с удовлетворительным согласием. Дополнительно, в работе [235] были проведены измерения времен задержек воспламенения для н-пентанола (640-1200 К, 9-30 бар) и и-пентанола (640-1200 К, 7-60 бар) в ударной трубе и машине быстрого сжатия [236; 237]; с использованием этих данных, опираясь на алкановое и спиртовое подобия, авторы расширили свои кинетические модели окисления н-бутанола до н-пентанола. Также были проведены экспериментальные и теоретические исследования [238; 239] с использованием фотоионизационной масс-спектрометрии; эти результаты позволили добавить и, отчасти, верифицировать низкотемпературные реакционные пути разложения н- и и-пентанола. Полезные кинетические данные с использованием реактора струйного перемешивания [240], пламен с молекулярно-лучевой масс-спектрометрией были получены по другим изомерам пентанола [241; 242]. Следом, пути окисления трех различных изомеров пентанола, н-, и- и 2-пентанола, были исследованы в ламинарных плоских пламенах (433 К, 1 бар) с использованием масс-спектрометрии с электронно-ионизационным молекулярным пучком [243]; полученные по видообразованию данные легли в основу новой детальной кинетической модели горения линейных изомеров пентанола [243], 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 Н-атомов различными радикалами, широко применялись спиртовые и алкановые подобия в назначении ключевых реакционных путей и соответствующих им коэффициентов скоростей.

1.3.2 Простые эфиры

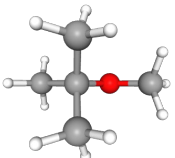
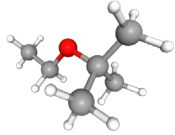
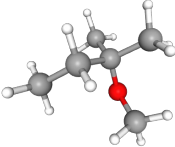
Соединения, в которых два углеводородных радикала (алкилы, арилы, карбонилы и прочие) связаны между собой атомарным кислородом. Данный класс веществ уже более двадцати лет успешно используется в качестве 5-15% октан-повышающей добавки к бензину [244–246]: метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ), этил-трет-бутиловый эфир (ЭТБЭ) и трет-амилметиловый эфир (ТАМЭ).

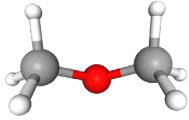
Многолетний опыт использования прежде всего относится к МТБЭ, и, тут стоит отметить, что верхняя граница его добавления обусловлена, во-первых, низкой температурой кипения (сильное падение октанового числа в летний период из-за высокой летучести), во-вторых, сильнодействующим ядовитым воздействием, что в совокупности с хорошей растворимостью в воде и быстрым испарением, делает его фатально опасным в

эксплуатации (на данный момент запрещен во всех штатах США и ограничен в Европе) [247–249]. В качестве альтернативы стали использовать менее токсичные, биоразлагаемые ЭТБЭ и ТАМЭ, которые синтезируются на тех же промышленных мощностях из биоэтанола [250]. Тем не менее, ЭТБЭ и ТАМЭ как кислородсодержащие углеводороды, хоть и обладают антидетонационными и некоторыми ингибирующими эмиссию свойствами, не имеют потенциала для удовлетворения растущих экологических и технологических требований к бензиновым двигателям [250].

К дизельному топливу подобных официальных присадок не используется из-за его специфики (смесь парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов переменного состава). Экологичность топлива такого состава много ниже, чем у бензина [251], хотя требования к нормам эмиссии дизельных двигателей, тем не менее, столь же высокие (евро 6, евро 7). Такое соответствие нормам, очевидно, достигается за счет более сложных и дорогих систем нейтрализаторов и сажевых фильтров [252], которые, в действительности, согласно отчетам и исследованиям [253; 254], не обеспечивают регламент эмиссии, многократно превышая выбросы. Следовательно, должен быть реализован иной подход – модификация топлива. Перспективная, признанная и рекомендуемая альтернатива дизельному топливу – диметиловый эфир (ДМЭ) [255–257]. В таблице 2 приведены свойства соответствующих соединений в сравнении с традиционными топливами.

Таблица 2.

Топливо	Молекулярная структура	O ₂ , %	Низшая теплота сгорания, МДж/л	Точка кипения, °С	Скрытая теплота парообразования, кДж/кг при 25 °С	ОЧИ	ОЧМ	ЦЧ
МТБЭ	<chem>C5H12O</chem> 	18.2	26.04	55.2	322.5	120	100	-
ЭТБЭ	<chem>C6H14O</chem> 	15.7	26.67	73.1	315	120	104	-
ТАМЭ	<chem>C6H14O</chem> 	15.7	26.67	86.3	326	112	99	-

ДМЭ	C_2H_6O 	34.7	18.92	-24.9	412	-	-	55
Бензин	Average C_8H_{15}	-	30-33	27-225	351	88-98	88-98	-
Дизель	Average $C_{14}H_{30}$	-	35.66	124-400	232	-	-	45-55

ОЧИ – исследовательское октановое число, ОЧМ – моторное октановое число, ЦЧ – цетановое число; низкая температура кипения ДМЭ обуславливает его использование в сжиженном виде, т. е. на форсунки он подается в виде жидкости, затем капли вместе с воздухом впрыскиваются в камеру горения с воздухом, где идет последующее сжатие и, соответственно, горение.

Диметиловый эфир при нормальных условиях – газ, переходит в жидкость уже при 5 бар, позволяя транспортировку и хранение в условиях существующей инфраструктуры [258–261].

Высокое содержание кислорода относительно водорода обуславливает относительно низкое объемное содержание энергии, которое можно компенсировать увеличенным топливным расходом. Отсутствие углеродных связей обеспечивает минимальную эмиссию полиароматики и сажи.

Температура кипения, агрегатное состояние, теплота парообразования и высокое цетановое число накладывают определенные условия на использование ДМЭ как в дизельных двигателях [262–264], так и, совместно с биометаном, в бензиновых двигателях и турбинах [258; 265–268].

Стоит отметить, что не только простые, но и сложные эфиры являются перспективным подклассом соединений на роль биотоплив, например метиловые и этиловые эфиры жирных кислот (МЭЖК, ЭЭЖК) [269; 270]. Подобные вещества, как правило, имеют сложные структуры (от $C_6H_{12}O_2$ до $C_{20}H_{32}O_2$ и далее), поэтому, с одной стороны, кинетика их горения, на данный момент, согласно иерархическим подходам моделирования, может быть осуществлена только в далеком приближении, поскольку слишком сложна, а с другой, их молекулярные веса (до 500 г/моль и выше) сильно осложняют и их экспериментальные исследования, направленные на разработку и верификацию кинетических моделей горения таких соединений. То есть, как далее будет показано на фурановых соединениях, в полной мере реализуется итеративный подход – экспериментальными и теоретическими методами исследуется кинетика горения более простых представителей класса, например диметилового эфира, с последующим переходом к более сложным и тяжелым эфирам, таким как МЭЖК и ЭЭЖК.

1.3.2.1 Диметиловый эфир

Может быть синтезирован различными способами из природного газа [259], угля [271], черного щелока [272] или биомассы через дегидрирование метанола из синтез-газа [273; 274].

Поскольку использование диметилэфира в качестве биотоплива для ДВС и газотурбинных установок уже активно разрабатывается во многих странах [275], например в России («КАМАЗ»), Швеции («Volvo»), Японии («Nissan»), Китае («SAIC»), США («Ford»), исследование свойств его горения было более чем мотивированной задачей. В этих прикладных исследованиях, резюмированных в недавнем обзоре [259], показаны отличные свойства сжигания данного линейного эфира, где были отмечены высокий КПД, экологически чистая выхлопная эмиссия, экономичность и ряд других преимуществ.

Так, кинетика горения и окисления диметилового эфира была исследована в реакторах струйного перемешивания (500-1300 К, 1 бар) [276–279], проточных реакторах (490-1500 К, 1-2 бар) [280–289], ударных трубах (400-2015 К, 1-18 бар) [277; 290–295], машинах быстрого сжатия (615-1250 К и 10-20 бар) [293], ламинарных предварительно смешанных и диффузионных пламенах (293-298 К, 0.027-1 бар) [266; 296–302], сферических бомбах (293-298 К, 0.8-15 бар) [303–307], с измерениями времен задержек воспламенения, скоростей распространения пламен, концентрационных профилей образования и потребления ряда важных соединений, например формальдегида CH_2O и перекиси водорода H_2O_2 , с использованием, в основном, методов масс-спектрометрии с молекулярным пучком, синхротронной фотоионизационной масс-спектрометрии ВУФ области, масс-спектрометрии с синхротронным излучением и газовой хроматографии с резонансной спектроскопией непрерывного действия.

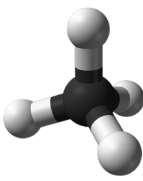
Помимо множества моделей, которые были предложены для предсказаний локальных результатов соответствующих исследований, например [276; 282], были также представлены комплексные кинетические модели, поддержанные обширными квантово-химическими вычислениями, способные воспроизводить широкий спектр экспериментальных условий [279; 293; 308]. Тем не менее, в недавнем исследовании [279], при сравнении всех трех моделей, было показано, что согласие между ними в предсказании экспериментальных результатов можно назвать лишь удовлетворительным и требуются дополнительные комплексные исследования, способные ограничить константы скорости, присвоенные, опять же, согласно алкановым и спиртовым аналогам. Более того, в данном исследовании показано, что присутствие атома кислорода в топливной молекуле вызывает

важные изменения в химии окисления по сравнению с алканами, например более высокая реакционная способность и усиленное образование оксигенированных загрязнителей.

1.3.3 Биогаз

Смесь метана (50-87%), диоксида углерода (13-50%) и водорода (~1%) переменного состава, получаемая относительно чистыми методами анаэробной ферментации и/или термообработки растительной биомассы [309]. Биогаз занимает одно из ключевых положений в многоступенчатых технологических и энергетических цепочках «Power-to-X» [22]. Отметим идеологически для настоящей диссертации важные: использование биогаза в качестве сырья для производства синтез-газа, простейших спиртов и эфиров [310], которые, в свою очередь, открывают пути синтеза к более сложным соединениям; и использование с очищением до чистого биометана – простейшего углеводорода, являющегося полным аналогом ископаемого метана, который уже достаточно обширно распространен в качестве биотоплива, таблица 3.

Таблица 3.

Топливо	Молекулярная структура	O ₂ , %	Низшая теплота сгорания, МДж/л	Точка кипения, °С	Скрытая теплота парообразования, кДж/кг при 25 °С	ОЧИ	ОЧМ	ЦЧ
Биометан	CH ₄ 	-	35.9	-164	510	110	107.5	-
Бензин	Average C ₈ H ₁₅	-	30-33	27-225	351	88-98	88-98	
Дизель	Average C ₁₄ H ₃₀	-	35.66	124-400	232	-	-	45-55

ОЧИ – исследовательское октановое число, ОЧМ – моторное октановое число, ЦЧ – цетановое число.

Биометан для автомобильных атмосферных и турбодвигателей используется в сжатом до 200 бар состоянии; для турбин условия использования хоть и сильно отличаются из-за специфики их проектирования, в том числе при работе на смесях биометана с диметилэфиром, где последний используется в качестве промотора воспламенения [267; 293; 311], однако в полной мере разработаны как со стороны транспортировки/хранения, так и со стороны технической реализации [312; 313].

Отсутствие кислорода и углеродных связей обеспечивают высокие значения теплоты сгорания при, соответственно, минимальной эмиссии сжигания. Температура

кипения и агрегатное состояние, опять же, определяют реализованную специфику использования.

Высокая теплота парообразования не осложняет эксплуатацию в пониженные температуры благодаря гибридной, совместно с жидкими топливами, топливной системе автомобилей. Высокая детонационная стойкость биометана позволяет его активное использование в широком диапазоне нагрузок как в атмосферных бензиновых, так и в турбированных двигателях.

1.3.3.1 Биометан

Как уже упоминалось, современные методы производства биогаза [309] позволяют получить чистый биометан, идентичный природному метану.

Исследования горения метана как ключевого соединения современной и будущей энергетики [22; 314] обширны: фундаментальные подробно рассмотрены в обзоре [315], дополненные, например работами [215; 316–328], и многими другими – эти исследования легли в основу общеприменимых, широко испытанных «ядер» кинетических моделей, например [329], реализовавшись в кинетические модели горения углеводородов, например [103; 215; 325; 330–333]; практические – подробно представлены в работах [314; 334–341], где показано, что чистый метан сравнительно инертен и обладает плохими свойствами воспламенения. Поэтому, в рамках тематики настоящей диссертации, подробно будут рассмотрены лишь работы, связанные с горением метана при добавлении диметилового эфира, а также отдельные исследования, касающиеся сенсibiliзирующего действия NO_x химии на горение метана, поскольку результаты настоящей диссертации могут быть полезны для дальнейших исследований в этой области.

Исследования кинетики горения смесей метана с диметиловым эфиром проводились в ударных трубах и машинах быстрого сжатия [293; 339; 342–344], реакторах вытеснения [342–345], диффузионных и ламинарных пламенах [346–351], где были измерены времена задержек воспламенения и скорости распространения пламен в широком диапазоне температур (323–3000 К), давлений (0.1–100 бар) и стехиометрий (0.06–20). Исследования дополнены совсем недавней количественной регистрацией ряда важных интермедиатов и продуктов, например ряда альдегидов CH_2O , CH_3CHO и ацетилена C_2H_2 , с помощью электронно-ионизационной молекулярно-лучевой масс-спектрометрии [351]; также было проведено практическое исследование в одноцилиндровом двигателе [340].

Результатами приведенных и нескольких дополнительных работ было показано, что добавление ДМЭ оказывает промотирующее действие как на общую реакцию

способность [295; 342; 352], так и на общую скорость распространения пламени метана [353; 354], а также ингибирующее действие на образование полиароматики и сажи [329]. Существующие C_0 - C_2 кинетические модели, например [293] и [329], являющиеся иерархическими ядрами большинства комплексных кинетических моделей сжигания углеводородов, способны хорошо предсказывать свойства горения как метана, так и диметилового эфира, поскольку достаточно хорошо оптимизированы и верифицированы по отдельности, однако, как показано в [351], адекватное предсказание параметров их совместного сжигания вновь требует вмешательства в коэффициенты скорости базовых элементарных реакций; под вмешательством, конечно, имеется ввиду переоценка, согласно новым экспериментальным или теоретическим данным либо по отдельным компонентам, либо по смесям этих компонентов. Так, совсем недавно, в работе [351], взяв за основу результаты исследований [342; 344; 355–357], авторы разработали комплексную кинетическую модель [351], которая способна воспроизводить широкий спектр имеющихся экспериментальных сведений по горению метана, диметилового эфира и, соответственно, их смесей; тем не менее авторы указывают, что модель имеет большие отклонения в предсказании образования мольных долей ацетилена и формальдегида, характерные для всех кинетических моделей, взятых за основу в построении последней.

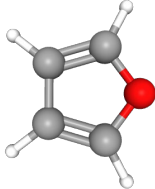
Интерес представляет и хорошо известное сенсibiliзирующее воздействие оксида азота на окисление метана и ряда других углеводородов [358–363], поскольку оно повышает реакционную способность топливной смеси благодаря усиленному образованию промежуточных звеньев разветвления цепи в процессе окисления. В данных работах были идентифицированы реакции, определяющие сенсibiliзирующее воздействие присутствия NO_x химии на углеводороды, и заключена необходимость переоценок констант скоростей ряда связанных с ней реакций. Недавно, с этой целью было изучено взаимодействие метана с NO_x в реакторе струйного перемешивания (650–1200 К, 1 бар) [364] с использованием различных диагностических методов, включающих газовую хроматографию с количественным определением CH_4 , CO , CO_2 , C_2H_4 , C_2H_6 и C_2H_2 , хемилюминесцентный анализатор NO с определением NO и NO_2 , спектроскопию с непрерывной волной в резонаторе с определением CH_3NO_2 и HCN , инфракрасную спектроскопию с преобразованием Фурье с определением H_2O , CH_2O и $HONO$. На основе полученных результатов был предложен подробная кинетическая модель, развитая на основе [75] с модификациями в соответствии с недавними оценками и *ab initio* расчетами [365–370]; авторы отметили, что настоящая модель [364] хоть и способна воспроизводить обширные экспериментальные данные по горению метана в присутствии NO_x химии, например [371–373], но отсутствующие кинетические сведения об образовании многих промежуточных

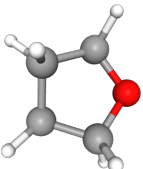
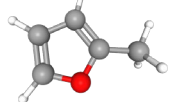
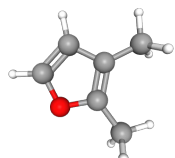
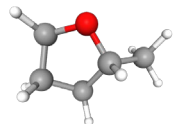
соединений, в особенности радикалов, значительно бы поспособствовали более глубокому пониманию специфики взаимодействия углеводородов с оксидами азота и дальнейшей разработке надежной кинетической модели их горения.

1.3.4 Фуран, тетрагидрофуран и их производные

Насыщенные и ненасыщенные циклические кислородсодержащие соединения, представленные фураном, тетрагидрофураном и их производными. Здесь необходимо добавить, что это наиболее современный класс веществ и в настоящее время имеют место быть следующие обстоятельства: практическими исследованиями достаточно быстро были установлены физико-химические свойства семейства фурановых топлив, из чего заключили, что наибольший прикладной интерес представляют именно производные фурана и тетрагидрофурана, но не они сами, но в то же время кинетика их горения слишком сложна для непосредственного моделирования, то есть требует предварительных обширных теоретических и экспериментальных исследований более простых соединений – фурана и тетрагидрофурана; соответственно, решение этой задачи, обусловленное, прежде всего, основополагающими иерархическими принципами кинетического моделирования, потребовало знаний детальной кинетики горения базовых представителей исследуемого ряда циклических соединений – фурана и тетрагидрофурана. Потому, для ознакомления, в таблице 4, будут приведены физико-химические и топливные свойства наиболее перспективных фурановых производных – 2-метил-фурана (2МФ), 2,3-диметил-фурана (2,3ДМФ) и 2-метил-тетрагидрофурана (2МТГФ), а релевантная обзорная кинетика, где это возможно, поскольку практически все исследования касались сразу ряда соединений, будет посвящена исследуемым в настоящей диссертации – фурану и тетрагидрофурану (ТГФ).

Таблица 4.

Топливо	Молекулярная структура	O ₂ , %	Низшая теплота сгорания, МДж/л	Точка кипения, °С	Скрытая теплота парообразования, кДж/кг при 25 °С	ОЧИ	ОЧМ	ЦЧ
Фуран	<chem>C4H4O</chem> 	23.5	-	31.4	-	-	-	-

ТГФ	C_4H_8O 	22.2	-	66.0	-	-	-	-
2МФ	C_5H_6O 	19.5	27.6	64.7	358.4	103	86	-
2,3ДМФ	C_6H_8O 	16.6	30.1	94	330.5	119	94	-
2МТГФ	$C_5H_{10}O$ 	18.6	28.2	78	375.3	86	73	20.5
Бензин	Average C_8H_{15}	-	30-33	27-225	351	88-98	88-98	
Дизель	Average $C_{14}H_{30}$	-	35.66	124-400	232	-	-	45-55

ОЧИ – исследовательское октановое число, ОЧМ – моторное октановое число, ЦЧ – цетановое число.

При нормальных условиях – жидкости, что делает их пригодными в качестве топлива для транспортных средств и существующей транспортной инфраструктуры. Наличие и специфика гетероароматического кольца значительно влияет на параметры воспламенения – как правило, общая реакционная способность уменьшается с увеличением числа двойных связей и является достаточно низкой для гетероароматических топлив [374].

Тенденции по содержанию кислорода относительно углерода и водорода аналогичны спиртам; величины содержания энергии подобны традиционным топливам. Температуры кипения фуранов, опять же, в средней точке диапазона бензинового/дизельного топлив, позволяя их смешение с нефтяным топливом в больших концентрациях. Скрытая теплота парообразования фуранов аналогична бензину, что делает их пригодными в использовании в двигателях в условиях холодного запуска.

Высокие октановые числа 2-метил-фурана и 2,3-диметил-фурана крайне привлекательны для бензиновых двигателей; низкая детонационная стойкость 2-метил-тетрагидрофурана прекрасно подходит для смешения с дизельным топливом и, соответственно, сжигания в дизельных двигателях [375].

1.3.4.1 Фураны

Могут быть синтезированы различными способами из сахаров и биомассы [376–380]; методы синтеза и прикладные исследования подробно рассмотрены в [381].

Экспериментальные кинетические исследования проводились в ударных трубах и проточных реакторах [382–390; 390–393], в диффузионных, ламинарных пламенах и ряде других реакторов [391; 394–400], несколько исследований посвящено образованию выбросов при горении [401–403], где, помимо классических измерений времен задержек воспламенения и скоростей распространения пламен, современными методами диагностики, например лазерной абсорбционной спектроскопией, инфракрасной спектроскопией с преобразованием Фурье, время-пролетной масс-спектрометрией, синхротронной вакуумной ультрафиолетовой фотоионизационной масс-спектрометрией, в достаточно широком диапазоне термодинамических условий (293–3000 К, 0.1–20 бар) были определены основные пути молекулярной диссоциации фуранов, продукты их разложения, коэффициенты ветвления и другие ценные кинетические данные.

Экспериментальные исследования были поддержаны квантово-химическими расчетами, направленными, прежде всего, на изучение кинетики реакционных путей разложения фурановых соединений. Были проведены *ab initio* расчеты с использованием различных уровней теории [404–419], где были предложены различные механизмы разложения, определены энергии диссоциации некоторых связей углерод-водородных и водород-кислородных связей, рассчитаны поверхности потенциальной энергии и предложены константы скорости для ключевых реакционных путей, рассмотрена специфика водородного отщепления и раскрытия колец.

С помощью кинетических данных, полученных первичными экспериментами и расчетами, были предложены первые кинетические модели окисления простых фурановых соединений [385; 406]. Следом были разработаны более подробные модели [420–422] с их последующим развитием посредством использования анализов скоростей образования и чувствительности для последующих квантово-химических расчетов и целевых экспериментов. Затем, на основе предыдущих моделей и новых исследований, преимущественно [396; 397; 399], были разработаны обширные химические кинетические модели горения и более сложных фурановых соединений [391; 402; 403; 423; 424], верифицированные по всем доступным экспериментальным сведениям, где было показано, что разработанные модели способны разумно воспроизводить существующих набор экспериментальных данных в условиях оптимизации, но не вне ее пределов, требуя дополнительных теоретических и экспериментальных исследований.

1.3.4.2 Тетрагидрофураны

Могут быть синтезированы различными способами из янтарной, левулиновой и итаконовой кислот [34]; методы синтеза и прикладные исследования подробно рассмотрены в [381].

Экспериментальные исследования тетрагидрофуранов менее обширны, поскольку, в основном, проводились как часть фурановых, и ограничиваются пиролизом в реакторе идеального вытеснения [393] (900–1100, 1.7 бар), окислением в реакторе струйного перемешивания [400] (500–1000 К, 1 бар), и исследованием реакций инициирования при низкотемпературном окислении [395], где в пламенах регистрировали ряд интермедиатов и продуктов с помощью фотоионизационной масс-спектрометрии ВУФ области (400–700 К, 0.1–2.6 бар). В результате исследований были определены некоторые пути разложений тетрагидрофуранов с коэффициентами их ветвления, основные продукты и интермедиаты, их реакционная специфика.

Теоретические исследования тетрагидрофуранов представлены работами [374; 395; 425–427], где были выполнены расчеты энтропий, энтальпий образования и других термодинамических параметров ключевых соединений, определена специфика отщепления Н-атома некоторыми радикалами, в частности ОН и НО₂, определены константы скорости мономолекулярной диссоциации тетрагидрофуранов и идентифицированы некоторые переходные состояния; в целом было заключено, что реакционные пути тетрагидрофуранов аналогичны алканам, открыв тем самым широко используемое алкановое подобие при назначении реакционных путей и соответствующих им констант скоростей, которое значительно поспособствовало разработке кинетических моделей окисления тетрагидрофуранов.

Так были предложены химические кинетические модели [393; 428–430]. Первая модель [428] была разработана на основе профилей мольных долей продуктов, реагентов и ряда промежуточных частиц, включая радикалы, которые были получены экспериментально в предварительно смешанных пламенах; было отмечено только условно качественное согласие численных и экспериментальных данных. Следом была представлена еще одна модель [393], разработанная на базе обновленных теоретических расчетов, где модель продемонстрировала хорошее согласие с экспериментальными данными профилей мольных долей ключевых соединений и скоростей ламинарного горения с некоторым завышением экспериментальных данных. Также была предложена и другая подробная кинетическая модель окисления тетрагидрофуранов с расширением до более высоких температур (более 1000 К) [429], где, на сравнении прогнозов модели с имеющимися экспериментальными кинетическими сведениями, были проведены анализы

скоростей образования и чувствительности, которые показали, что реакции отщепления Н-атомов различными радикалами имеют определяющее значение и требуют серьезных уточнений. Так была предложена новая модель горения тетрагидрофуранов [430], где авторы использовали методы автоматической генерации [95–101], корреляции Эванса-Поляни [183] и теоретические расчеты более высоких уровней теории [111]; тем не менее, авторы отметили, что модели по-прежнему показывает хоть и несколько более точное, но только качественное согласие с экспериментальными результатами, указывая на необходимость дальнейших обширных теоретических и экспериментальных исследований в широком диапазоне термодинамических и химических условий.

1.4 Выводы к главе 1

Фундаментальное понимание кинетики горения биотоплив в первую очередь основано на экспериментальных наблюдениях, которые позволяют разрабатывать комплексные химические кинетические модели. Единая всеобъемлющая модель, способная прогнозировать горение различных биотоплив – отсутствует; необходимы фундаментальные экспериментальные измерения по каждому отдельному соединению, в особенности при повышенных температурах и давлениях; более того, практически полностью отсутствуют, за редким исключением метана и диметилового эфира, экспериментальные и численные исследования горения биотоплив в присутствии NO_x химии, являющейся важной областью практического значения при прогнозировании загрязняющей эмиссии.

Необходимый прогресс в разработке химических кинетических моделей горения перспективных биотоплив должен быть реализован посредством уменьшения неопределенностей большого числа элементарных реакций – это указывает на необходимость совершенствования экспериментальных и теоретических методов для дальнейшего ограничения параметров кинетических моделей, в особенности коэффициентов скоростей ключевых элементарных реакций, что, как показано, может быть эффективно использовано для улучшения предсказательных способностей таких моделей. Отдельно следует выделить необходимость в точных количественных измерениях кинетики образования важнейших радикалов горения при релевантных термодинамических условиях, где наблюдается острейший дефицит надежных данных для большинства исследуемых биотоплив.

Эти условия полностью определили цели и задачи настоящего исследования, где впервые, составив содержание второй главы, будут представлены прецизионные экспериментальные данные по кинетике окисления перспективных соединений на роль

биотоплив: н-/и-пропанола, н-бутанола, н-/и-пентанола, фурана, тетрагидрофурана и биометана в широком диапазоне релевантных термодинамических условий, в том числе в присутствии NO_x химии; дополнительно, следуя современной парадигме развития кинетических моделей, путем последовательных численных и экспериментальных подходов, которые составят содержание третьей главы, будут представлены и реализованы новые, важные для развития фундамента современных кинетических моделей горения, данные, которые составят содержание последней, четвертой главы настоящей диссертации.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ БИОТОПЛИВ

2.1 Экспериментальная установка

2.1.1 Элементарная теория ударных труб

Ударная труба – устройство, в стандартном виде состоящее из камеры высокого давления (КВД) и камеры низкого давления (КНД), которые отделены между собой диафрагмой (рисунок 2.1 а.). Воздействием резкого перепада давлений между КВД И КНД можно спровоцировать разрыв диафрагмы, в результате чего в КНД образуется волна сжатия с быстрым образованием фронта ударной волны. Одновременно, в противоположную сторону, по КВД идет волна разрежения, однако ее фронт в толкающем газе распространяется со скоростью звука и давление изменяется плавно, а не скачкообразно, как во фронте ударной волны – так образуется веер волн разрежения. Толкающий и толкаемый газы соприкасаются на контактной поверхности, которая быстро движется вдоль ударной трубы вслед за ударной волной; схематически процесс распространения фронта ударной волны, веера волн разрежения и контактной поверхности приведен на рисунке 2.1 б., дополненный распределением давлений и температур на рисунках 2.1 в., г. соответственно.

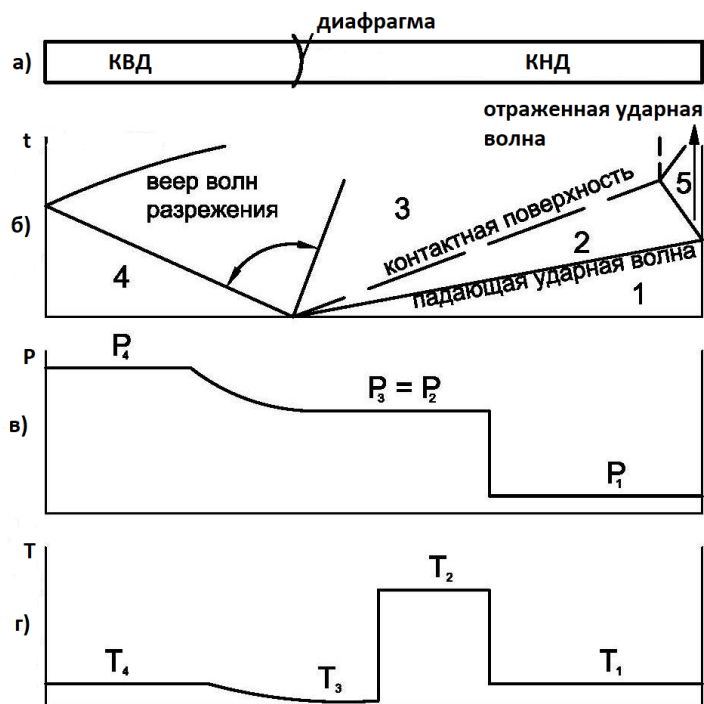


Рисунок 2.1, а) схема классической ударной трубы; б) x, t -диаграмма распространения ударной волны, волн разрежения и контактной поверхности; в, г) профили давлений и температур газа для момента времени t , где индексом «1» принято обозначать параметры невозмущенного газа в КНД, индексом «2» обозначаются параметры газа между фронтом

ударной волны и контактной поверхностью, индекс «3» приписывается параметрам газа между веером разрежения и контактной поверхностью, индекс «4» обычно присваивается параметрам газа в КВД, а индексом «5» – параметры газа после прохождения отраженной от торца КНД ударной волны.

Расчет параметров за ударными волнами производится с помощью одномерных уравнений газодинамики без учета химических реакций, поскольку исследования проводились в ультраразбавленных смесях исследуемых веществ в инертном газе; для расчетов, поскольку при исследуемых термодинамических условиях межмолекулярными силами можно пренебречь, использовалось уравнение Менделеева-Клапейрона

$$P = \rho RT, \quad (2.1)$$

где P – давление газа, ρ – плотность газа, R – газовая постоянная смеси, T – температура газа.

Выполнение законов сохранения массы, импульса и энергии через ударную волну, при рассмотрении потока газа через единичную площадь покоящегося фронта, позволяет записать:

$$\rho_1 u_1 = \rho_2 u_2 \quad (2.2)$$

$$P_1 + \rho_1 u_1^2 = P_2 + \rho_2 u_2^2 \quad (2.3)$$

$$H_1 + u_1^2/2 = H_2 + u_2^2/2, \quad (2.4)$$

где u – скорость газа относительно системы координат фронта ударной волны, H – удельная энтальпия газа, индексами «1» и «2» обозначены начальные и конечные параметры газа.

Использование приведенных уравнений справедливо, поскольку продолжительность течения газа исчисляется несколькими миллисекундами, что позволяет пренебречь потерями энергии за счет теплопроводности; низкая излучательная способность газа позволяет пренебречь потерями энергии на излучение, а пренебрежимо низкая вязкость позволяет исключить конвективный теплообмен.

Параметры до фронта ударной волны известны – легко контролируются измерительными приборами; скорость газа u_1 равна скорости распространения фронта ударной волны, поскольку газ в КНД, по которому идет распространение ударной волны, покоится относительно лабораторной системы координат, а скорость падающей ударной волны можно измерить экспериментально. Так, в системе уравнений (2.1–2.4), среди неизвестных параметров: P_2, ρ_2, T_2, u_2 .

Далее, поскольку начальная и конечная температуры соответственно связаны с начальной и конечной энтальпиями, где энергия и энтальпия идеального газа выражаются через теплоемкость, по определению можно записать:

$$H = E + RT \quad (2.5)$$

$$H = C_p T \quad (2.6)$$

$$E = C_v T, \quad (2.7)$$

где E – внутренняя энергия газа, C_p и C_v – удельные теплоемкости при постоянном давлении и объеме соответственно.

Введя для удобства число Маха M и показатель адиабаты γ :

$$\gamma = C_p / C_v \quad (2.8)$$

$$M = u/a, \quad (2.9)$$

где a – скорость звука в среде.

Теперь, подставив уравнения (2.5–2.7) в уравнения сохранения (2.2–2.4), можно получить соотношения для давлений, плотностей и температур газа через его начальные, известные параметры:

$$\frac{\rho_2}{\rho_1} = \frac{(\gamma - 1)M_1^2}{(\gamma - 1)M_1^2 + 2} \quad (2.10)$$

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{2\gamma M_1^2 - (\gamma - 1)}{\gamma + 1} \quad (2.11)$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{(\gamma M_1^2 - \frac{\gamma - 1}{2})(\frac{\gamma - 1}{2} M_1^2 + 1)}{\left(\frac{\gamma + 1}{2}\right)^2 M_1^2} \quad (2.12)$$

Из уравнений (2.10–2.12) видно, что температура, давление и скорость газа после прохождения ударной волны неограниченно возрастают при увеличении её интенсивности; плотность, тем не менее, возрастает лишь в конечное число раз, независимо от величины интенсивности ударной волны и зависит от молекулярных особенностей среды.

Уравнения сохранения (2.1–2.4) также справедливы и в условиях отражения падающей ударной волны, которая, распространяясь после отражения по уже разогретому газу, приводит к дальнейшему увеличению давления, плотности и температуры; более того, газ, при условии его нулевой скорости до прихода падающей ударной волны, после прохождения по нему отраженной ударной волны, покоится относительно лабораторной системы координат вплоть до прихода контактной поверхности и/или вторичных возмущений, что позволяет проводить исследования над фиксированным объемом газа. Так, согласно приведенным выше соображениям, отношения между термодинамическими параметрами газа за отраженной ударной волной и начальными параметрами могут быть однозначно определены следующими уравнениями:

$$\frac{P_5}{P_1} = \left\{ \frac{2\gamma M_1^2 - (\gamma - 1)}{\gamma + 1} \right\} \left\{ \frac{(3\gamma - 1)M_1^2 - 2(\gamma - 1)}{(\gamma - 1)M_1^2 + 2} \right\} \quad (2.13)$$

$$\frac{T_5}{T_1} = \frac{\{2(\gamma - 1)M_1^2 + (3 - \gamma)\}(3\gamma - 1)M_1^2 - 2(\gamma - 1)\}}{(\gamma + 1)^2 M_1^2} \quad (2.14)$$

Отдельно стоит рассмотреть влияние начального соотношения давлений газов на диафрагме на интенсивность ударной волны, которое, для идеальных газов, впервые было получено в [154]:

$$\frac{P_4}{P_1} = \frac{2\gamma_1 M_1^2 - (\gamma_1 - 1)}{(\gamma_1 + 1)} \left\{ 1 - \frac{(\gamma_4 - 1)a_1}{(\gamma_1 + 1)a_4} \left(M_1 - \frac{1}{M_1} \right) \right\}^{-\frac{2\gamma_4}{(\gamma_4 - 1)}} \quad (2.15)$$

Из соотношения можно заключить, что, во-первых, максимальная интенсивность получается при $P_4/P_1 \rightarrow \infty$ и M стремится к соотношению $\frac{(\gamma_4 - 1)a_1}{(\gamma_1 + 1)a_4}$; во-вторых, при заданных значениях P_4 и P_1 интенсивность распространения в толкаемом газе ударной волны зависит от отношения удельных теплоемкостей и скорости звука толкающего газа, вследствие чего в качестве толкающего газа обычно используют легкие газы с максимальной скоростью звука – водород и гелий.

2.1.2 Теория метода атомно-резонансной абсорбционной спектроскопии

Метод атомно-резонансной абсорбционной спектроскопии (АРАС) основан на поглощении свободными невозбужденными атомами газа квантов электромагнитного излучения $h\nu$, соответствующих энергии резонансного перехода атомов из своего основного энергетического состояния:

$$M + h\nu = M^* \quad (2.16)$$

Подобные методы оптического спектрального анализа применяются для исследований широкого спектра физических и химических явлений, в частности, по интенсивности поглощения электромагнитного излучения можно получить точную количественную информацию о концентрации исследуемых элементов, где абсорбционные методы, в отличие, например, от эмиссионных, оперируют на единичных резонансных линиях, поскольку даже при температурах газа более 3000 К заселенность возбужденных уровней пренебрежительно мала.

Атомно-резонансная абсорбционная спектроскопия стала мощнейший инструментом аналитических исследований благодаря работе Алана Уолша [431], где было показано, как с помощью АРАС можно проводить как качественный, так и количественный элементный анализ веществ, поскольку каждому элементу присущ уникальный, характерный набор спектральных линий. Более того, Уолш сформулировал принципиальные условия, которые должны выполняться для корректного поглощения на атомарных линиях: длина волны, которая соответствует максимальному поглощению

атомов, должна совпадать с длиной волны, соответствующей максимальной интенсивности излучения от источника; полуширина линии поглощения атомов должна быть как минимум вдвое больше полуширины линии испускания источника.

Если не выполняется первое условие, то абсорбция атомами не осуществляется вообще; если же не выполняется второе, то атомами поглощается исключительная малая часть излучения от источника, что приводит к значительному, многократному ухудшению чувствительности, необходимой для реализации спектроскопического анализа. Использование АРАС с линейчатым источником излучения, как правило, позволяет выполнить сразу оба условия, поскольку обеспечивается излучение с высоким спектральным разрешением линий исследуемых элементов.

Подобные методы количественно анализа, основанные на селективном поглощении анализируемым веществом электромагнитного излучения, опираются на закон Ламберта-Бэра:

$$I = I_0 e^{-kl}, \quad (2.17)$$

где I_0 - интенсивность монохроматического пучка света, падающего на вещество, k - показатель поглощения, который, в свою очередь, определяется свойствами поглощающего вещества, l - толщина поглощающего слоя; в условиях оптически тонких слоев с учетом $k = \sigma[C]$, где σ - сечение поглощения, в общем случае зависящее от давления, температуры и длины волны, $[C]$ - концентрация поглощающего вещества, можно записать:

$$I = I_0 e^{-\sigma l[C]} \quad (2.18)$$

Следует отметить, что на практике часто наблюдаются отклонения от закона Ламберта-Бэра, поскольку, с одной стороны, на светопоглощение оказывает влияние степень разбавления, неоднородность состава вследствие протекающих реакций и множество других факторов, подробно рассмотренных в [432], и, принципиально, с другой, неабсолютная монохроматичность излучения, поэтому достаточно часто используется эмпирически модифицированный, посредством различных коэффициентов, закон Ламберта-Бэра, например с помощью дополнительного степенного коэффициента n к концентрации, используемого, в том числе, для калибровки настоящей диссертации

$$I = I_0 e^{-\sigma l[C]^n} \quad (2.19)$$

2.1.3 Описание экспериментальной установки

Все исследования проводились на высоковакуумной кинетической ударной трубе диафрагменного типа, оборудованной атомно-резонансной абсорбционной спектроскопией; в Лаборатории «Неравновесных процессов» №19 Объединенного

института высоких температур Российской академии наук. Общая схема экспериментальной установки приведена на рисунке 2.2, диагностика АРАС в деталях, дополнительно, приведена на рисунке 2.3.

Ударная труба представляет собой цилиндрический канал из нержавеющей стали. Камеры высокого и низкого давлений ударной трубы имеют длину 2.7 и 6.6 м соответственно, внутренний диаметр 107 мм. В качестве диафрагмы между камерами использовались предварительно отожженные алюминиевые пластинки толщиной 170 мкм, самопроизвольный прорыв диафрагм, для лучшей воспроизводимости экспериментов, контролировался с помощью четырехлепесткового стального ножа, установленного во фланце КНД. Перед каждым экспериментом КВД вакуумировалась спиральным безмасляным насосом до $8 \cdot 10^{-6}$ бар; КНД последовательно вакуумировалась спиральным безмасляным и турбомолекулярным насосами до $2 \cdot 10^{-10}$ бар. Процесс откачки КНД сопровождался прогревом ее стенок для лучшей дегазации и контролировался вакуумметром Pfeiffer Vacuum PKR 251, показания с которого выводились на 6-канальный монитор управления Pfeiffer Vacuum TPG 256A. Средние величины натекания в УТ и дегазация со стенок УТ в КНД строго отслеживались, и суммарно составляли не более $8 \cdot 10^{-7}$ бар/мин.

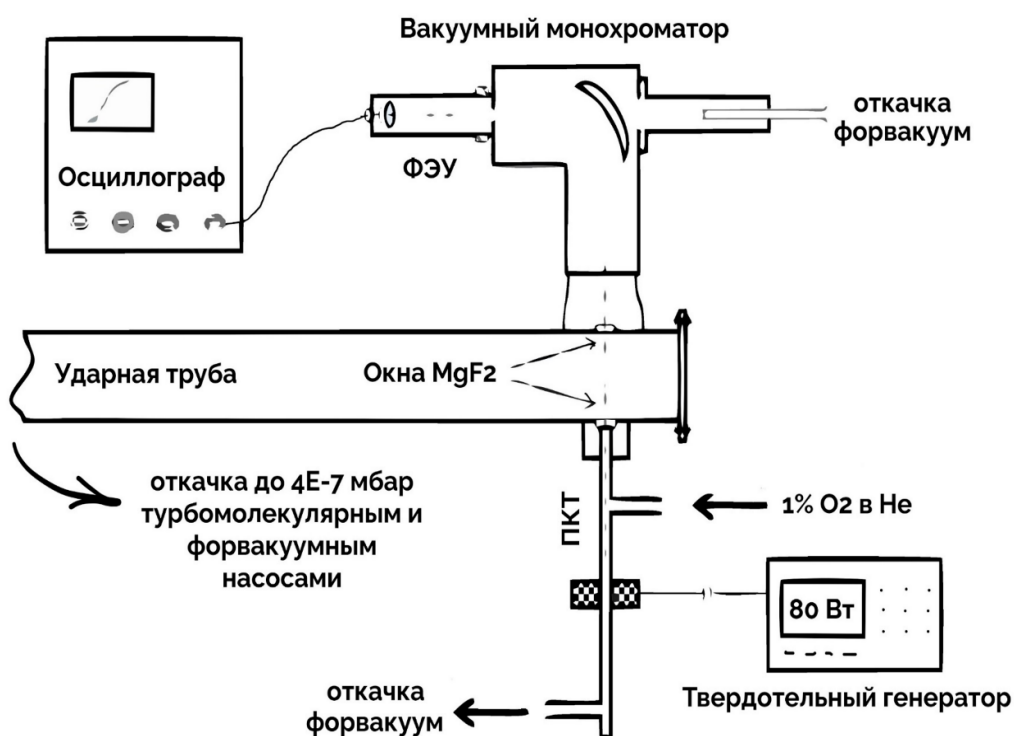


Рисунок 2.2. Общая схема экспериментальной установки; ФЭУ – фотоэлектронный умножитель, ПКТ – проточная кварцевая трубка, O₂ – молекулярный кислород, He – гелий, MgF₂ – фторид магния.

Расчет параметров за падающей (T_2, p_2) и отраженной (T_5, p_5) ударными волнами (ПУВ, ОУВ) был выполнен на основе одномерных уравнений газовой динамики (2.13-2.14). Скорость падающей ударной волны измерялась с помощью трех датчиков давления РСВ Piezotronics (печатная плата модели 113B26), которые были установлены от торцевой части КНД на равных расстояниях 435 мм. Для спектроскопических измерений использовались MgF_2 -окна диаметром 9 мм, просвечивающие в диапазоне вакуумного ультрафиолета (ВУФ), установленные в 15 мм от торца КНД ударной трубы; на этом же участке был установлен дополнительный датчик давления (113B26) для определения момента прихода фронта отраженной ударной волны с синхронным запуском регистрирующей аппаратуры: генератора импульсов Stanford Research Systems DG535, осциллографов Tektronix TDS 2014B и Lecroy WaveRunner 6050A.

2.1.4 Газы и системы смешения

Все газовые смеси были приготовлены методом парциальных давлений в 60-л смесевом баке из нержавеющей стали, который также последовательно вакуумировался до $2 \cdot 10^{-10}$ бар непосредственно перед каждым новым смешиванием. Объемные доли газовых компонентов смеси контролировались электронными вакуумметрами Pfeiffer Vacuum моделей CMR 262 и CMR 361, показания которых также выводились на монитор управления Pfeiffer. Перед каждым этапом разбавления смесь выдерживалась в смесевом баке минимум 4 часа для ее полной гомогенизации. Поскольку часть веществ в исследуемых смесях, при нормальных условиях, находилась в жидких агрегатных состояниях, необходимые концентрации таких веществ добавлялась в смесевой бак через отдельный клапан с помощью специальных хроматографических микрошприцов объемами 1, 5 и 10 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), н-/и-пропанол, н-бутанол, н-/и-пентанол – 99.96% (Компонент-реактив), диметилловый эфир – 99.99% (Demeon D), метан – 99.9% (НИИКМ), фуран, тетрагидрофуран – 99.99% (Acros Organics) и ацетилен – 99.5% (Linde Gas); в качестве толкающего газа использовался гелий чистотой 99.99% (MGPZ). Исследования проводились в смесях ppm-концентраций; наиболее характерными являлись смеси 10 ppm биотоплива + 10 ppm окислителя + Ar.

2.1.5 Спектроскопическая диагностика методом АРАС на линии атома кислорода

Регистрация атомов кислорода осуществлялась с помощью атомно-резонансной абсорбционной спектроскопии на атоме кислорода (О-АРАС) на длине волны 130.5 нм, которая соответствует линии резонансного перехода атомарного кислорода из основного триплетного состояния ($^3P_{2,1,0} \rightarrow ^3S_1$) [433].

Реализованный метод АРАС, рисунок 2.3, состоит из источника излучения линейного эмиссионного спектра, тонких MgF_2 -окошек на обеих стенках УТ диаметром 9 мм, монохроматора Acton VM-502 и фотоэлектронного умножителя ПМТ-181. Источник излучения – разряд в воздушно-охлаждаемой проточной кварцевой трубке (ПКТ); разряд создавался с помощью твердотельного высокочастотного микроволнового генератора Sairem GMS-200, передающего СВЧ-излучение через антенну, установленную вокруг трубки. ПКТ откачивалась спиральным насосом до вакуума $5 \cdot 10^{-6}$ бар, контролируемого ионизационно-термопарным вакуумметром ВИТ 2, после чего непрерывно подавалась предварительно подготовленная смесь 1% O_2 в He до установления в трубке давления $1.5 \cdot 10^{-4}$ бар, регулируемого игольчатым вентилем и манометром Edward CG16K; при таких условиях, в ПКТ, при мощности генератора в 80 Вт, создавался индуктивно-связанный высокочастотный разряд. Рабочие параметры были выбраны эмпирически из минимизации шума и отраженной мощности без ощутимой потери интенсивности сигнала. Вакуумный тракт монохроматора откачивался отдельным спиральным насосом до давления $5 \cdot 10^{-6}$ бар при ширине входной и выходной щелей монохроматора 30 мкм (спектральное разрешение 1.2 нм). ФЭУ питался от источника высокого напряжения 0-2000 В; рабочее напряжение составляло 1500 В.

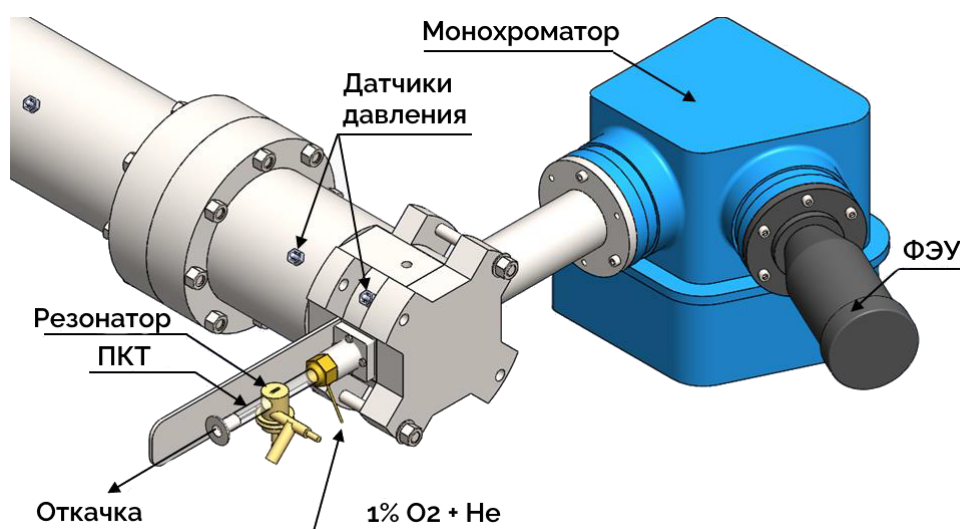


Рисунок 2.3. Детальная схема реализованного метода атомно-резонансной абсорбционной спектроскопии на высоковакуумной кинетической ударной трубке; ФЭУ – фотоэлектронный умножитель, ПКТ – проточная кварцевая трубка.

Пространственно-временное разрешение регистрируемых сигналов, в условиях проведения эксперимента, в основном определялось временем прохождения отраженной ударной волны (от ~ 400 до ~ 600 м/с) через 9-миллиметровый диагностический луч и оценивалось в 25–30 мкс. Общее время испытаний за отраженной ударной волной составляло не менее 500 мкс и ограничивалось 1500 мкс, так как на больших временах точность измерений снижалась из-за прихода вторичных возмущений от контактной поверхности.

2.1.6 Калибровка АРАС на линии атомарного кислорода

АРАС-измерения, как известно, требуют предварительной калибровочной процедуры, так как необходимо корректно переводить измеренные уровни атомной абсорбции в соответствующие им уровни концентрации. При этом, поскольку формы спектральных линий в микроволновом разряде и в реагирующих смесях трудны для теоретического описания из-за процессов самопоглощения и самообращения, что также было отмечено в работах [434–437], закон Ламберта-Бэра 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 совместно с оригинальной модификацией закона Ламберта-Бэра.

С использованием спектрального сканирования монохроматора, данные с которого выводились на осциллограф, был получен спектр излучения разряда в проточной кварцевой трубке, который, как уже упоминалось, создавался в протекающей по нему смеси 1% $O_2 + Ne$ под давлением ~ 15 мбар; посредством диссоциации молекулярного кислорода на атомы кислорода регистрировалась наиболее интенсивная линия в ВУФ спектре, приведена на рисунке 2.4, приходящаяся на 130.5 нм и соответствующая линии резонансного перехода из основного триплетного состояния атомарного кислорода ($^3P_{2,1,0} \rightarrow ^3S_1$), которая и была использована для последующих экспериментальных исследований.

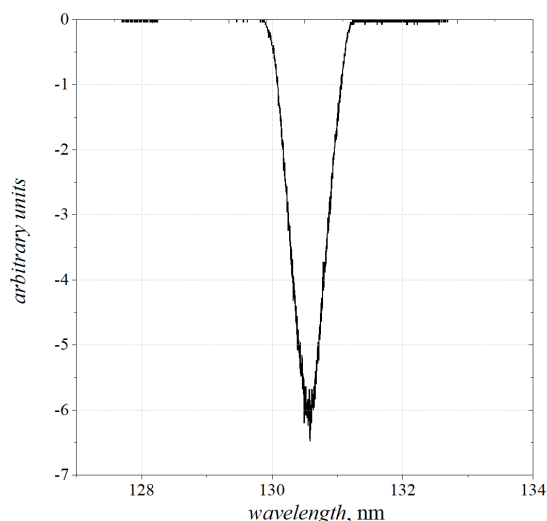


Рисунок 2.4. Спектральная линия излучения разряда в проточной кварцевой трубке с 1% O₂ + He.

Калибровочные эксперименты проводились несколькими основными и верификационными сериями при фиксированных температурах, покрывающих диапазон от 2000 ± 50 до 5000 ± 50 К, когда, соответственно, происходит полная диссоциация N₂O или O₂. Использовались смеси N₂O + Ar с начальной концентрацией N₂O от 0.1 до 20 ppm и O₂ + Ar с начальной концентрацией O₂ от 1.25 ppm до 20 ppm.

Хорошо известно, что закись азота полностью диссоциирует, согласно реакции $N_2O + Ar = N_2 + O + Ar$, при температурах более 1800 К за менее, чем 100 микросекунд [438; 439], в то время как характерное время наблюдения в ударно-трубных экспериментах составляет порядка 1 миллисекунды; быстрая диссоциация в условиях ультраразбавления N₂O позволяет пренебречь ничтожно медленными реакциями рекомбинации, а также возможной вторичной азотной химией, поэтому достоверно можно считать, что также подтверждается полученными калибровочными профилями (рисунок 2.5), что весь атомарный кислород после диссоциации N₂O за отраженной ударной волной находится и сохраняется в атомарной форме – при концентрации, равной изначальной концентрации закиси азота.

На рисунке 2.5 представлены типовые абсорбционные осциллограммы, где в ходе диссоциации N₂O или O₂ наблюдается быстрая убыль излучения от разряда, вызванная поглощением образованных атомов кислорода; хорошо видно, что поглощение после полной диссоциации закиси азота выходит на стационарный уровень, измеряя который при сопоставлении с заранее известной концентрацией N₂O, можно построить калибровочную зависимость уровня поглощения O-атомов от соответствующей ей концентрации (рисунок

2.6); аналогичный подход, при более высоких температурах, был применен и к диссоциации O_2 , калибровочные точки также нанесены на рисунок 2.6.

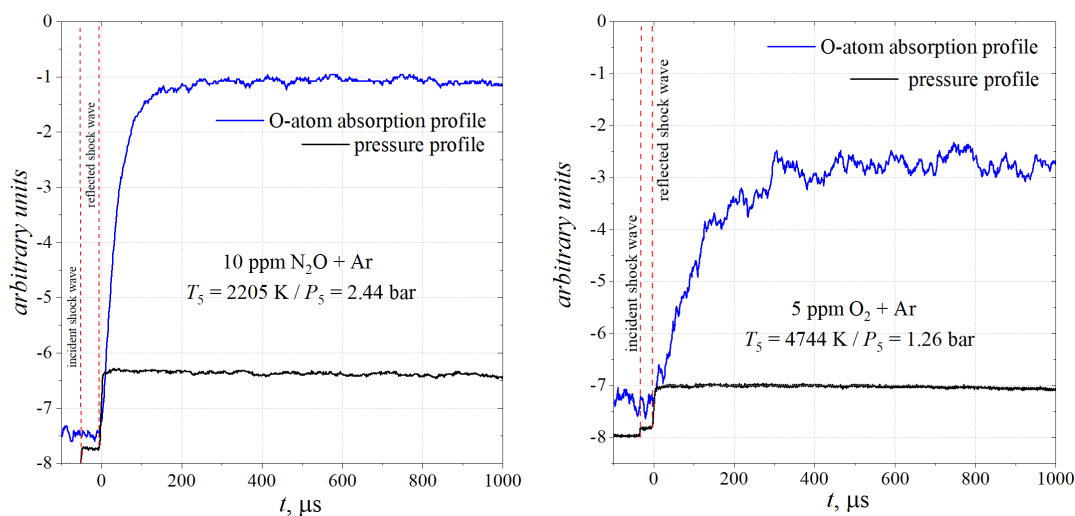


Рисунок 2.5. Типичный экспериментальный абсорбционный сигнал калибровочных серий в результате диссоциации N_2O или O_2 в Ar на линии атомарного кислорода 130.5 нм.

Функциональная зависимость полученных экспериментальных результатов между концентрацией атомарного кислорода и поглощением A была описана следующей формой модифицированного уравнения Ламберта-Бэра (также применяемая в различных формах в работах [434–437; 440]):

$$A = 1 - \exp(-\sigma(T)L[O]^n), \quad (2.20)$$

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, выбранная в соответствии с минимизацией погрешностей при 2100 К, T_e – температура в каждом эксперименте в К, α – эмпирический параметр. Значения параметров: $n(O) = 0.714 \pm 0.004$, $L = 10.7 \pm 0.1$ cm, $\alpha(O) = 0.5 \pm 0.05$, $\sigma_b(O) = 1.8 \pm 0.1 \cdot 10^{-11}$ cm^{1.142}.

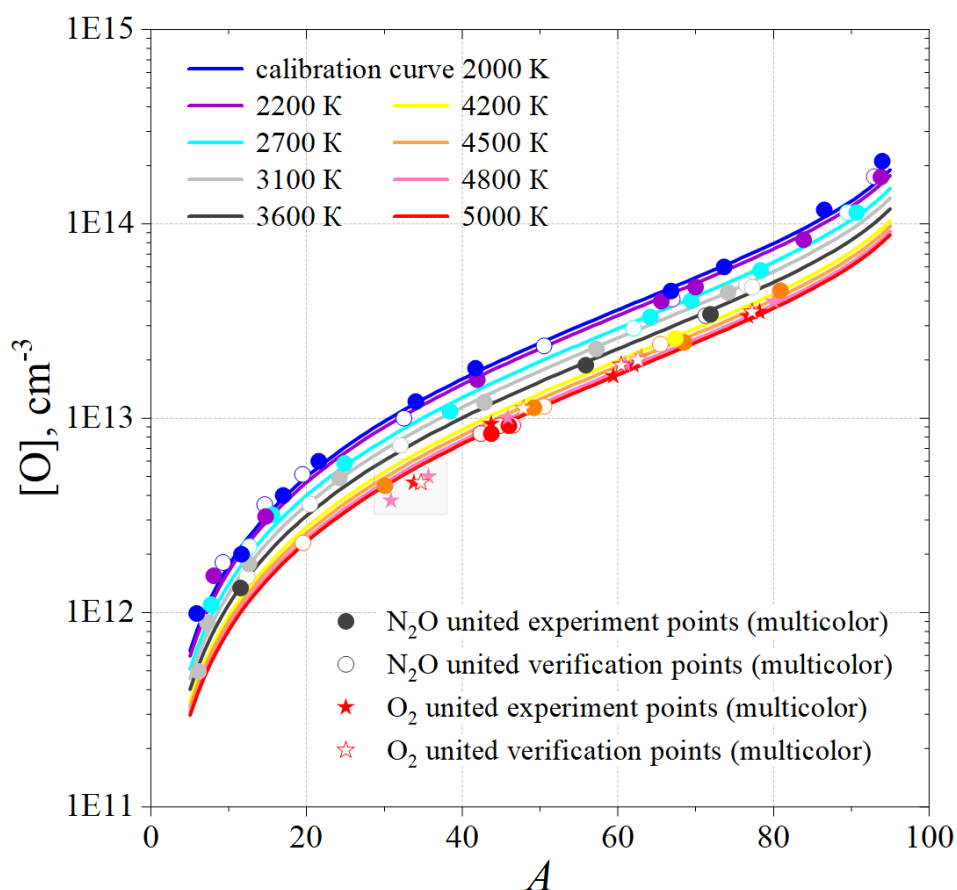


Рисунок 2.6. Калибровочные кривые абсолютной концентрации атомов кислорода: $[O] = f[A]$ при различных температурах. Сплошными фигурами обозначены точки, полученные в основной экспериментальной калибровочной серии; пустыми фигурами объединены точки, полученные в точечных верификационных экспериментах. Прозрачным прямоугольником выделена область небольших отклонений экспериментальных точек от калибровочных кривых, обсуждение которой приводится в разделе анализа данных и неопределенностей 2.1.7.

Как видно из графической интерпретации уравнения (2.20), рисунок 2.6, имеется существенная температурная зависимость калибровочных кривых от температуры, которая может вносить ошибку в порядок и менее по концентрации O-атомов в зоне относительно линейных областей поглощений и более порядка в нелинейных областях поглощений. Наличие таких температурных расслоений также было отмечено в поздних APAC-работах [436; 437].

Дополнительно в данной работе учитывалось влияние интерференционного поглощения молекулами N_2O за счет перехода $D^1\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ [441]. Наиболее подробно это поглощение изучено экспериментально в работе [442]. Вклад поглощения от максимальной смеси концентрации 10 ppm N_2O в суммарный сигнал поглощения может достигать 10–

15% при экспериментальных температурах ниже 1900 К и резко падает с ростом температуры, становясь незначительным уже к 1950 К, составляя менее 1 %. Ниже приведено уравнение, согласно которому, при обработке низкотемпературных экспериментов, учитывался вклад поглощения N_2O в общий сигнал поглощения, форма которого также подробно описана в работе [442]:

$$A_{tot} = A_O + A_{N_2O} = 1 - \exp[(-\sigma_O(T)L[O]^n) - (\sigma_{N_2O}L[N_2O])], \quad (2.21)$$

где $\sigma_{N_2O} = (2.6 \pm 0.1) \times 10^{-17} \text{ см}^2$ – сечение поглощения закиси азота из работы [442], $[N_2O]$ – концентрация закиси азота в см^{-3} ; остальные параметры были определены ранее и использовались без каких-либо изменений.

Так, с использованием калибровочных кривых, согласно экспериментальным абсорбционно-временным профилям, могут быть получены соответствующие концентрационно-временные профили образования и потребления одного из важнейших радикалов горения – атомарного кислорода. Нижний порог концентрационной регистрации, как хорошо видно из калибровки на рисунке 2.6 – $5 \cdot 10^{11}$ молекул/ см^3 , верхний – $1 \cdot 10^{14}$ молекул/ см^3 .

2.1.7 Анализ данных и оценка неопределенностей

С помощью кинетического моделирования, с использованием программного пакета OpenSMOKE++ [42], был осуществлен более глубокий количественный анализ возможных неопределенностей эксперимента. Точность представленных в настоящей работе измерений рассматривалась относительно следующих источников ошибок:

1) Погрешность определения скорости ударной волны (как следствие – погрешности в определении T_5 , p_5 , n_5), манометрические погрешности составления и налива экспериментальных смесей;

- Точность регистрации датчиками давления прохождения ударной волны регистрировалось с точностью 0.5 мкс, что, усредняя, соответствует погрешности 0.2% в определении скорости ударной волны – это дает неопределенность не более 0.4% в параметрах T_5 , p_5 , n_5 . Составление смесей проводилось в два этапа и контролировалось электронными вакуумметрами, заявленная точность измерений которых составляет 0.2%; количество исследуемой смеси, подаваемой в УТ, контролировалось тем же датчиком с погрешностью в 0.2%.

2) Натекание воздуха из атмосферы в ударную трубу за время эксперимента + дегазация со стенок УТ + влияние примесей, содержащихся в баллонах Ar , O_2 , N_2O + оценка возможного влияния остаточных водяных паров на стенках УТ с точки зрения вероятной бимолекулярной кинетики;

• Поскольку доли примесей в газах достаточно хорошо известны и практически полностью определяются чистотой аргона (согласно паспортам газов Ar, O₂, N₂O, суммарные верхние границы примесей в исследуемых смесях: CO < 1 ppm, H₂O < 0.5 ppm, N₂ < 0.45 ppm, O₂ < 0.3 ppm, CO₂ < 0.1 ppm, H₂ < 0.05 ppm, CH₄ < 0.05 ppm); интерес представляет и оценка количества остаточных водяных паров и натекания воздуха (O₂, N₂) в ударную трубу. Для этого были проведены верификационные эксперименты в чистом Ar при температурах выше ~4500 К, когда и вода, и молекулярный кислород, и любые примесныые углеводороды полностью диссоциируют за время экспериментального наблюдения; затем верификационный эксперимент, при добавлении верхних по паспорту границ примесей, был промоделирован по наиболее полной кинетической схеме Полими [443]. Результаты моделирования типичного высокотемпературного верификационного эксперимента приведены на рисунке 2.7.

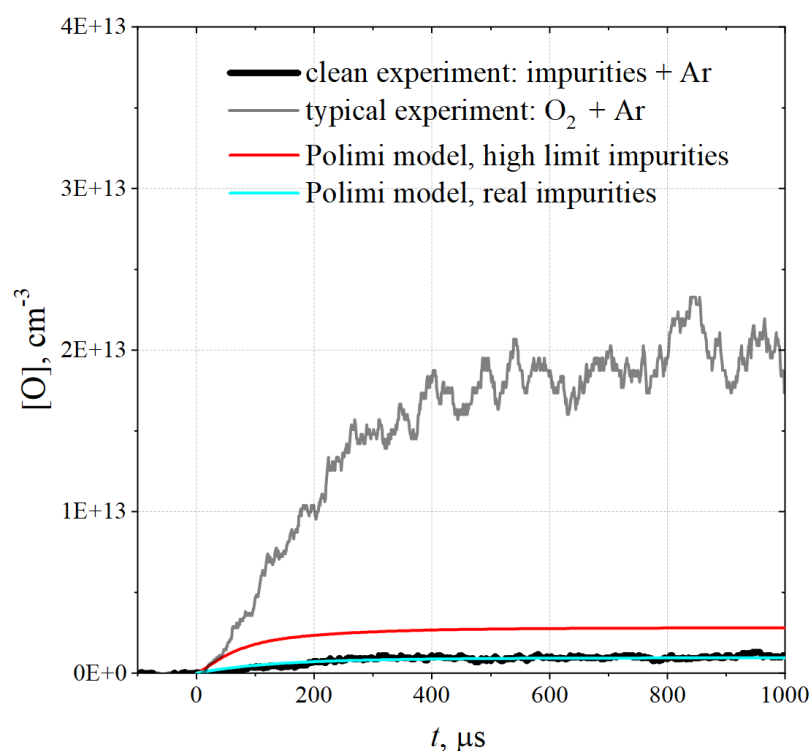


Рисунок 2.7. Оценка верхнего предела и реального вклада примесей в образование атомарного кислорода при температуре 4529 К и давлении 1.70 бар в смеси чистого Ar.

Отчетливо видно, что реальное количество примесей минимум в три раза ниже верхних пределов. При этом, поскольку экспериментальная концентрация $\sim 1\text{E}12\text{ см}^{-3}$ атомов кислорода включает в себя как атомы кислорода от воды и молекулярного кислорода из атмосферы, так и из примесей аргона, то оценить отдельный вклад в концентрацию атомов кислорода от каждого источника не представляется возможным. Поэтому, решая обратную задачу подбора долей примесей под совпадение с

экспериментом, были получены следующие доли примесей: $\text{CO} \sim 0.1 \text{ ppm}$, $\text{N}_2 \sim 0.3 \text{ ppm}$, $\text{O}_2 \sim 0.1 \text{ ppm}$, $\text{H}_2\text{O} \sim 0.3 \text{ ppm}$, $\text{CO}_2 \sim 0.05 \text{ ppm}$, $\text{H}_2 \sim 0.05 \text{ ppm}$, $\text{CH}_4 \sim 0.05 \text{ ppm}$, что суммарно дает $\sim 0.7 \text{ ppm}$ паразитных О-атомов. Это также отчетливо демонстрируется высокотемпературными калибровочными экспериментами – прозрачным прямоугольником выделена область, где калибровочные кривые начинают отклоняться от экспериментальных точек: максимальные экспериментальные концентрации атомов кислорода (из начальных концентраций N_2O или O_2) в этой области составляют от 2 до 2.5 ppm, к которым, при температурах более 4000 К, добавляются паразитные О-атомы из остаточных водяных паров, примесей и натекания, приводя к наблюдаемому отклонению экспериментальных точек от калибровочных кривых; можно заметить, что лишний атомарный кислород не приводит к отклонению в экспериментальных точек с N_2O , поскольку сильно отличающиеся скорости диссоциации N_2O и O_2 позволяют разделить источники образования О-атомов, т. е. экспериментально зафиксировать уровень поглощения атомарным кислородом из закиси азота, который появляется намного быстрее, чем из молекулярного кислорода, рисунок 2.8.

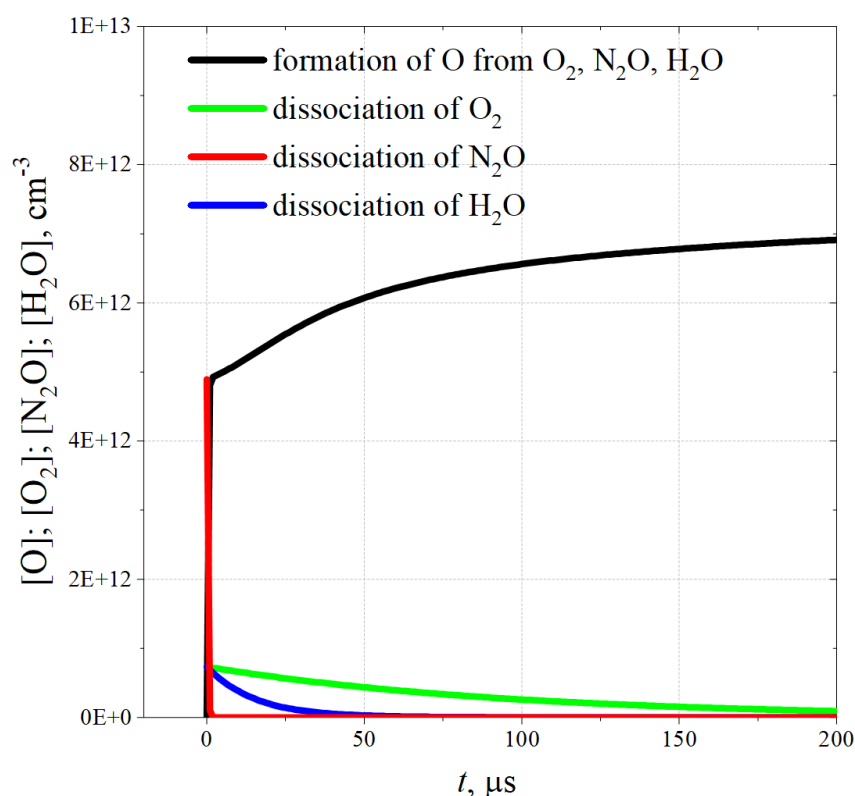


Рисунок 2.8. Кинетическое моделирование скорости образования О-атомов и скоростей диссоциации закиси азота и молекулярного кислорода в смеси типовой смеси 2 ppm N_2O + 0.3 ppm O_2 + 0.3 ppm H_2O + Ar при температуре 4500 К и давлении 1.5 бар.

Дополнительно было проведено кинетическое моделирование влияния бимолекулярных реакций выявленных долей примесей на настоящие эксперименты. Никакого сколь-либо заметного влияния на кинетику окисления исследуемых биотоплив обнаружено не было, рисунок S1, как и на кинетику диссоциации закиси азота, рисунок S2; на рисунке 2.9 приведены результаты для экспериментов с молекулярным кислородом.

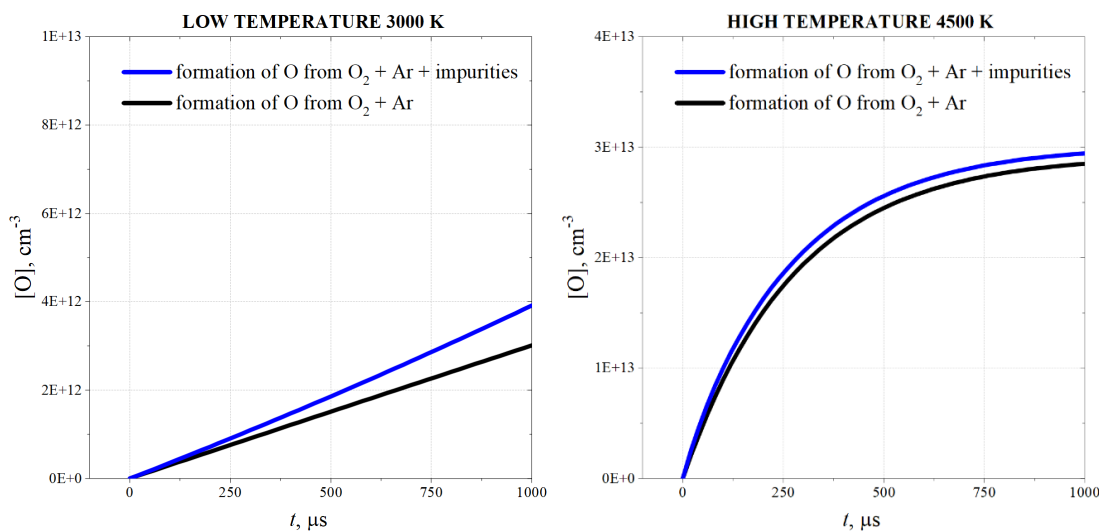


Рисунок 2.9. Кинетическое моделирование кинетики образования О-атомов без примесей – черные кривые, и с примесями $\text{CO} \sim 0.1$ ppm, $\text{N}_2 \sim 0.3$ ppm, $\text{O}_2 \sim 0.1$ ppm, $\text{H}_2\text{O} \sim 0.3$ ppm, $\text{CO}_2 \sim 0.05$ ppm, $\text{H}_2 \sim 0.05$ ppm, $\text{CH}_4 \sim 0.05$ ppm – синие кривые; низкие температуры – типовая смесь 20 ppm $\text{O}_2 + \text{Ar}$, высокие температуры - типовая смесь 5 ppm $\text{O}_2 + \text{Ar}$.

Видно, что полный набор примесей незначительно ускоряет образование О-атомов из молекулярного кислорода, что, тем не менее, будет частично компенсироваться использованием калибровочных уровней также с учетом примесей.

3) Влияние молекулярного кислорода, примесей и водяных паров на абсорбционный сигнал через паразитное поглощение;

- Рассматривая возможность паразитного поглощения от наиболее влиятельных примесей (CO , N_2 , CO_2 , H_2O) и самого O_2 на используемой линии резонансного перехода из основного триплетного состояния атомарного кислорода 130.5 нм, достаточно рассмотреть сечения поглощения соответствующих соединений на данной длине волны: $\sigma_{130.5}(\text{CO}) = 2.6 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2$ [444], $\sigma_{130.5}(\text{N}_2) = 1.6 \cdot 10^{-22} \text{ см}^2$ [445], $\sigma_{130.5}(\text{CO}_2) = 1.03 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$ [446], $\sigma_{130.5}(\text{H}_2\text{O}) = 7.33 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$ [447, с. 17], $\sigma_{130.5}(\text{O}_2) = 4.2 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2$ [448]. Столь низкие величины сечений поглощения в совокупности с ультрамалыми концентрациями таких молекул позволяют полностью пренебречь паразитным поглощением при переводе получаемых сигналов абсорбции в абсолютные концентрации О-атомов.

4) Погрешность определения уровня абсорбции и перевода абсорбционного сигнала с абсолютные концентрации с помощью модифицированного закона Ламберта-Бэра, т. е. калибровочной кривой.

- Точность определения уровня абсорбции составляет 0.04 мВ, что соответствует ошибкам 0.6-3% для области высоких поглощений от 80 до 20%, и ошибкам 3-7% для области низких поглощений 20-0%.

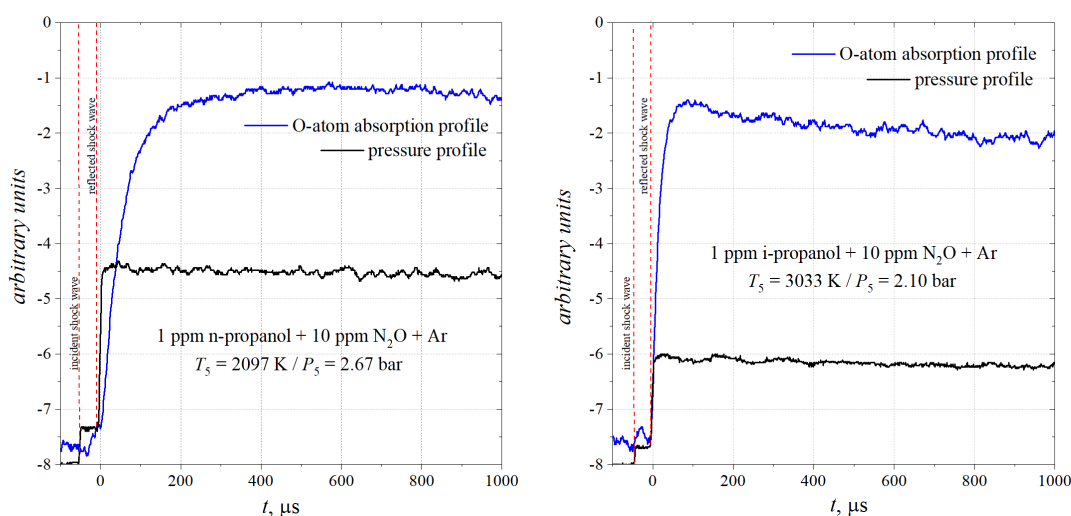
Таким образом, средние суммарные погрешности получаемых сигналов абсорбции через среднеквадратичные отклонения от каждого из источников оцениваются в $\sigma_{ABSORPTION-80-20\%} \sim 6\%$, $\sigma_{ABSORPTION-20-0\%} \sim 10\%$. Тем не менее, экспоненциальная зависимость поглощения от концентрации приводит к несколько большим погрешностям в величинах абсолютных концентраций и $\sigma_{CONCENTRATION-1E14-5E12} \sim 12\%$, $\sigma_{CONCENTRATION-5E12-5E11} = 20\%$.

2.2 Экспериментальные результаты

2.2.1 Спиртовые биотоплива

2.2.1.1 Изомеры пропанола с N₂O

Основная серия экспериментов проведена в смесях 1 ppm н-пропанол + 10 ppm N₂O + Ar, 10 ppm н-пропанол + 10 ppm N₂O + Ar, 1 ppm и-пропанол + 10 ppm N₂O + Ar, 10 ppm и-пропанол + 10 ppm N₂O + Ar в диапазоне температур 1800–3000 ± 50 К и давлений 2–3 ± 0.1 бар. Во всех экспериментах по окислению биотоплив, и далее по тексту при описании типовых профилей, регистрировалось резонансное поглощение атомарного кислорода на длине волны 130.5 нм и профиль давления в ударной трубе. Примеры типовых экспериментальных сигналов представлены на рисунке 2.10.



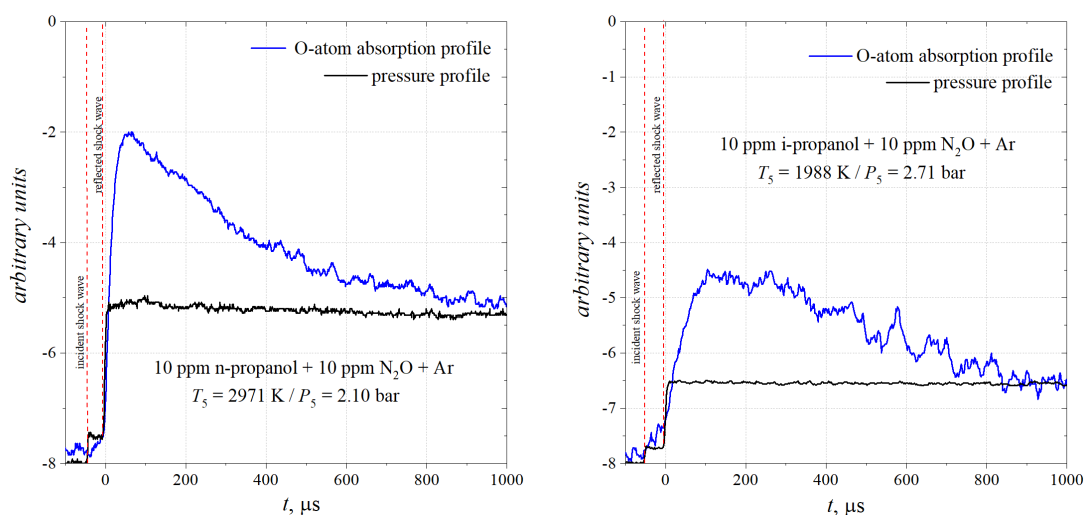


Рисунок 2.10. Типовые абсорбционные сигналы при высоких (~ 3000 K) и низких (~ 2000) температурах при соответствующих низких (1 ppm) и высоких (10 ppm) концентрациях н-/и-пропанола.

Сразу за фронтом отраженной ударной волны видно увеличение сигнала поглощения, вызванное быстрой диссоциацией N_2O на N_2 и O, а затем более медленное падение поглощения, за исключением низкотемпературного эксперимента с 1 ppm н-пропанола, отражающее потребление атомов кислорода н-/и-пропанолом и, преимущественно, продуктами их распада, поскольку характерное время суммарного распада обоих изомеров, в исследуемых условиях, меньше суммарного времени образования атомарного кислорода из N_2O , рисунок S3.

Временные профили образования и потребления атомов кислорода для н- и и-пропанола подобны друг другу при соответствующих начальных температурах, давлениях и концентрациях. Самые высокие сигналы поглощения, за которыми следует самое низкое потребление кислорода, были зарегистрированы для смесей 1 ppm н-/и-пропанола + 10 ppm N_2O в Ar, что следует из сверхмалой концентрации спирта в смеси. При этом хорошо видно, что в смесях с добавлением 10 ppm спирта, во-первых, заметно ниже максимальный выход атомов кислорода, что связано с быстрыми вторичными химическими реакциями, а во-вторых, после первых 50 микросекунд наблюдается достаточно быстрое потребление (возрастающее с температурой) атомов кислорода продуктами распада н-/и-пропанола. Во всем диапазоне температур за характерное время измерений (1000–1500 микросекунд) достигалась равновесная концентрация атомов кислорода.

На рисунке 2.11 приведены экспериментальные профили мольных долей атомов кислорода при окислении изомеров пропанола во всем исследуемом диапазоне температур и давлений.

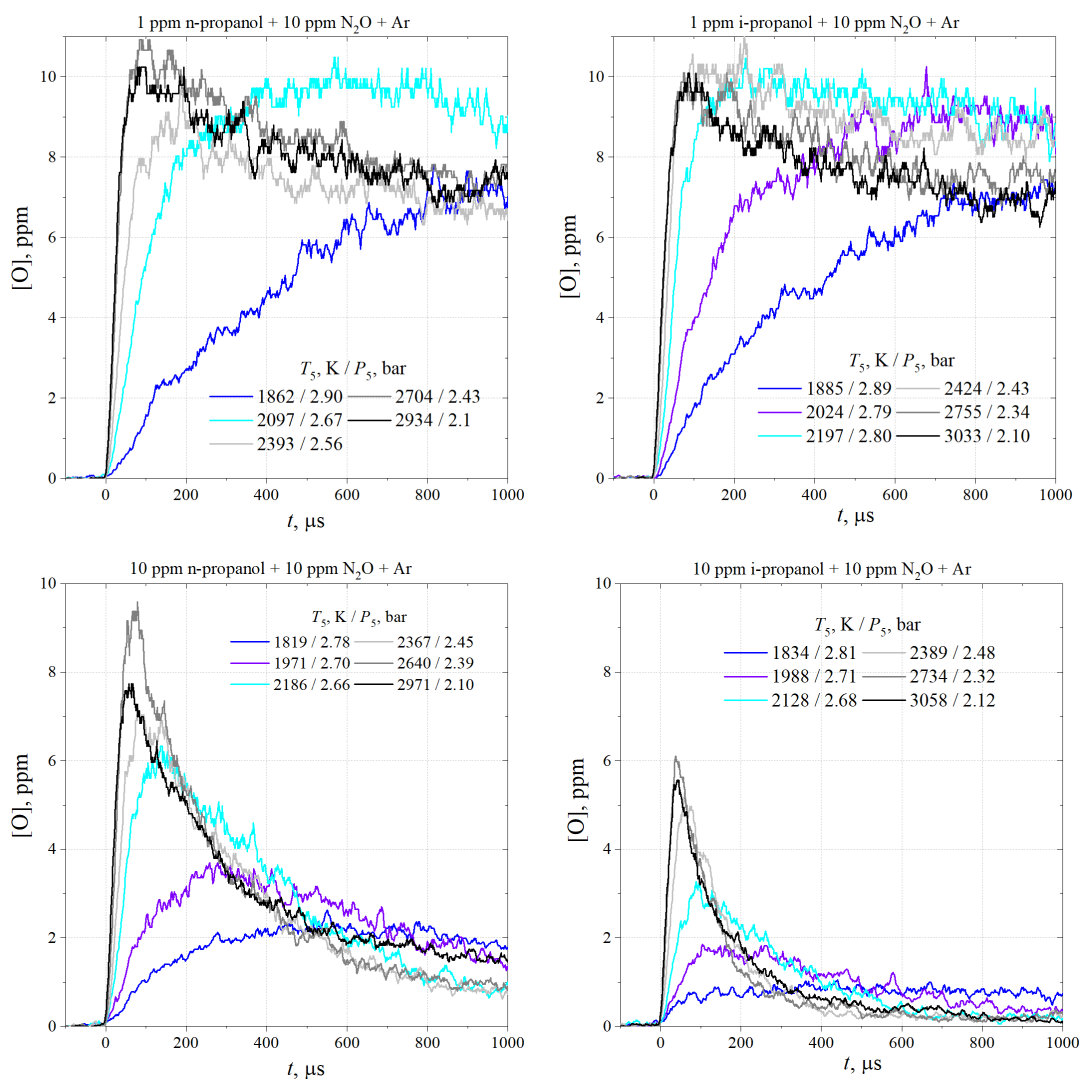


Рисунок 2.11. Экспериментальные профили мольных долей образования и потребления атомарного кислорода в смесях 1 и 10 ppm н-/и-пропанола + 10 ppm N_2O + Ar при различных температурах и давлениях.

Концентрации атомов кислорода пересчитаны в мольные доли, чтобы исключить характерный для ударной трубы эффект уменьшения общей плотности газа при повышении температуры и понижении давления, подразумевается и далее по тексту при описании суммарных профилей. Отчетливо видно ускорение накопления атомов кислорода за счет разложения N_2O с повышением температуры. В смесях с 1 ppm н-/и-пропанола, при температурах ~ 1800 - 2000 К наблюдается плавный рост доли атомарного кислорода; с ~ 2400 К быстрый рост O-атомов с полным, судя по их максимальной мольной доле, распадом N_2O и сменяется плавным потреблением атомарного кислорода, обусловленным началом вторичной химии; с повышением температуры до ~ 2700 К, с увеличением скорости распада N_2O повышается и активность вторичных реакций, что видно по скорости убыли мольной

доли О-атомов, которая, тем не менее замедляется, начиная с 2800 К и сохраняя тенденцию вплоть до 3000 К.

В смесях с 10 ppm н-/и-пропанола, при низких температурах ~1800 К мольная доля атомарного кислорода увеличивается плавно и медленно. Приблизительно с ~2000 К плавный рост выхода О аналогично сменяется незначительным падением, обусловленным вторичными реакциями; с дальнейшим повышением температуры локальные пики концентрации О-атомов начинают проявляться более быстро и выраженно, также отчетливо видно увеличение скорости потребления атомарного кислорода спиртовыми реакциями после достижения локальной пиковой концентрации, продолжаясь до ~2700 К. При дальнейшем повышении температуры от ~2800 К, локальные пики мольной доли О-атомов начинают уменьшаться, сохраняя скорость своего роста с временем выхода в ~40 микросекунд; отдельно стоит отметить, что локальный пик мольной доли атомарного кислорода с н-пропанолом достигает своего максимально возможного значения в ~10 ppm, в то время как с и-пропанолом только ~6 ppm, что свидетельствует о более высокой реакционной способности и-пропанола по отношению к н-пропанолу, указывая на то, что атомарный кислород практически моментально вступает в реакции с изомерами пропанола и соответствующими продуктами их распада. Дополнительно стоит отметить, что, как хорошо видно на рисунке 2.11, профили с 1 ppm пропанола не имеют ярко-выраженных пиков потребления атомарного кислорода, т. е. кинетика в основном определяется его образованием из N₂O, которая и так достаточно хорошо известна, поэтому, далее будут рассматриваться только смеси с 10 ppm биотоплива и 10 ppm окислителя, представляющие наибольший интерес с точки зрения кинетического исследования.

2.2.1.2 Н-бутанол с N₂O

Основная серия экспериментов проведена в смеси 10 ppm н-бутанол + 10 ppm N₂O + Ar в диапазоне температур 1800–3000 ± 100 К и давлений 2–3 ± 0.1 бар. Примеры типовых экспериментальных сигналов представлены на рисунке 2.12.

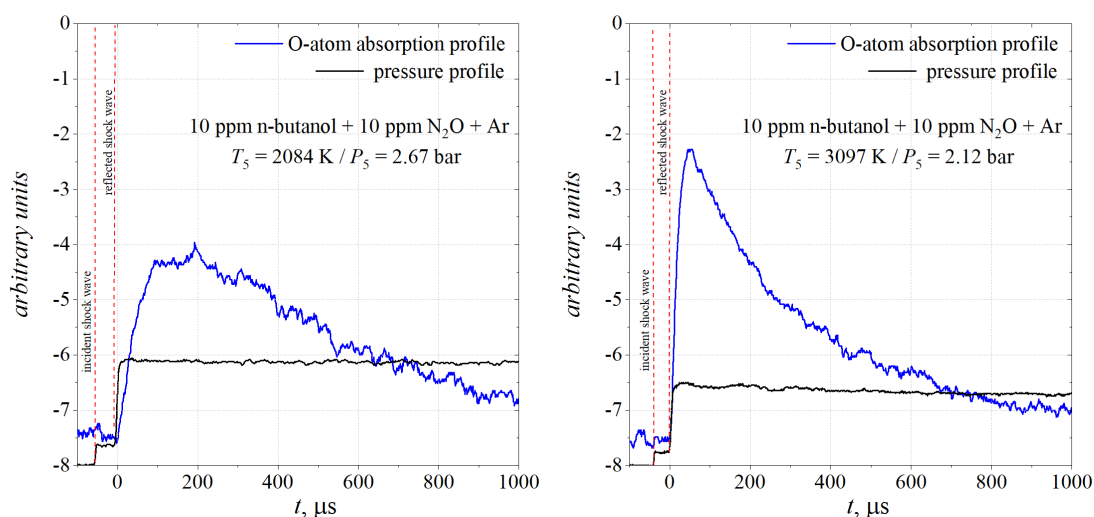


Рисунок 2.12. Типовые абсорбционные сигналы при высоких (~ 3100 K) и низких (~ 2100) температурах.

Увеличение сигнала поглощения – быстрая диссоциация N_2O на N_2 и O, а затем более медленное падение поглощения, отражающее потребление атомов кислорода н-бутанолом и, преимущественно, продуктами его распада, поскольку характерное время суммарного распада н-бутанола в исследуемых условиях, меньше суммарного времени образования атомарного кислорода из N_2O , рисунок S4.

На рисунке 2.13 приведены экспериментальные профили окисления н-бутанола во всем исследуемом диапазоне температур и давлений.

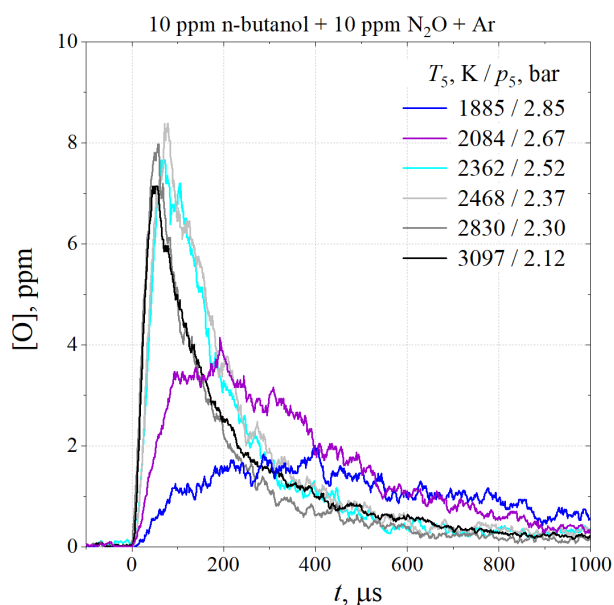


Рисунок 2.13. Экспериментальные профили молярных долей образования и потребления атомарного кислорода в смеси 10 ppm н-бутанола + 10 ppm N_2O + Ar при различных температурах и давлениях.

При низких температурах ~ 1900 К мольная доля атомарного кислорода увеличивается плавно и медленно, достигая своего локального пика концентрации к ~ 400 микросекундам с последующим началом его потребления; приблизительно с ~ 2100 К плавный рост выхода O, уже к 200 микросекундам, аналогично сменяется падением, однако более крутым, обусловленным началом активными вторичными реакциями; с дальнейшим повышением температуры локальные пики концентрации O-атомов начинают проявляться более быстро и выраженно, также отчетливо видно увеличение скорости потребления атомарного кислорода н-бутанолом и продуктами его распада после достижения локальной пиковой концентрации, продолжаясь до ~ 2500 К. При дальнейшем повышении температуры от ~ 2800 К, локальные пики мольной доли O-атомов начинают уменьшаться, сохраняя скорость своего роста с временем выхода ~ 40 -50 микросекунд; локальный пик мольной доли атомарного кислорода с н-бутанолом достигает своего максимально возможного значения в ~ 8 ppm, показывая среднюю реакционную способность между н- и и-пропанолом.

2.2.1.3 Изомеры пентанола

Как видно из обзора литературы, изомеры пентанола и прочие высшие спирты являются наименее исследованными внутри класса, поэтому дополнительно были проведены эксперименты по исследованию кинетики окисления н- и и-пентанола молекулярным кислородом.

2.2.1.3.1 Смеси с N₂O

Основная серия экспериментов проведена в смесях 10 ppm н-пентанол + 10 ppm N₂O + Ar, 10 ppm и-пентанол + 10 ppm N₂O в диапазоне температур 1800 – 3000 ± 50 К и давлений 2 – 3 ± 0.1 бар. Примеры типовых экспериментальных сигналов приведены на рисунке 2.14.

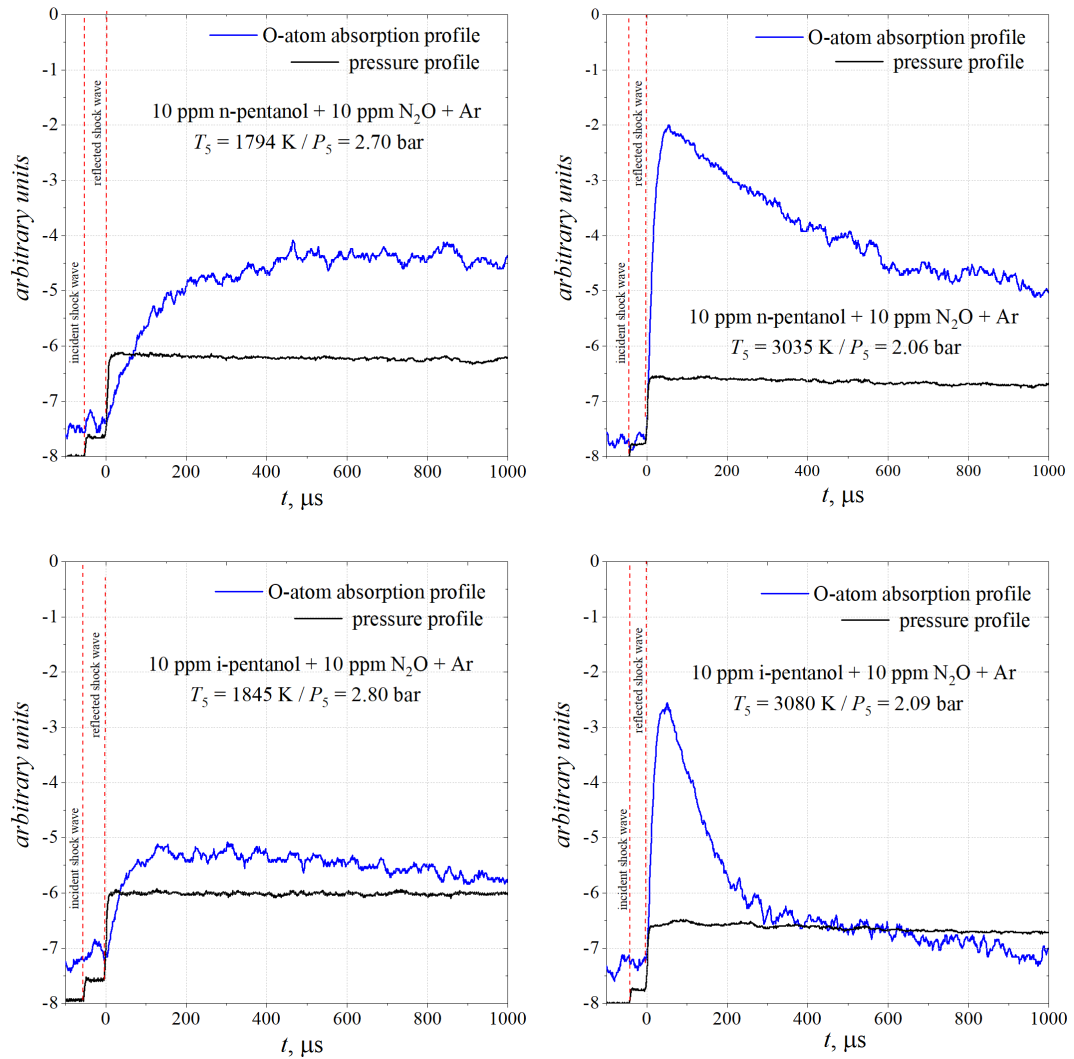


Рисунок 2.14 . Типовые абсорбционные сигналы при высоких ($\sim 3000 \text{ K}$) и низких ($\sim 1800 \text{ K}$) температурах.

Сразу за фронтом отраженной ударной волны видно увеличение сигнала поглощения, вызванное быстрой диссоциацией N_2O на N_2 и O в случае высоких температур, и, более медленной, в случае низких. Абсорбционный сигнал при низких температурах выходит на условно стационарный уровень поглощения. При высоких температурах, после достижения уровня максимального поглощения наблюдается плавное, в случае с н-пентанолом, и более резкое, в случае с и-пентанолом, падение поглощения, отражающее потребление атомов кислорода соответствующими изомерами пентанола и, преимущественно, продуктами их распада, поскольку характерное время суммарного распада н-/и-пентанола, в исследуемых условиях, меньше суммарного времени образования атомарного кислорода из N_2O , рисунок S5. Также, с дальнейшим течением времени наблюдения, отчетливо видно характерное уменьшение крутизны падения поглощения для обоих изомеров.

На рисунке 2.15 приведены экспериментальные профили окисления изомеров пентанола во всем исследуемом диапазоне температур и давлений.

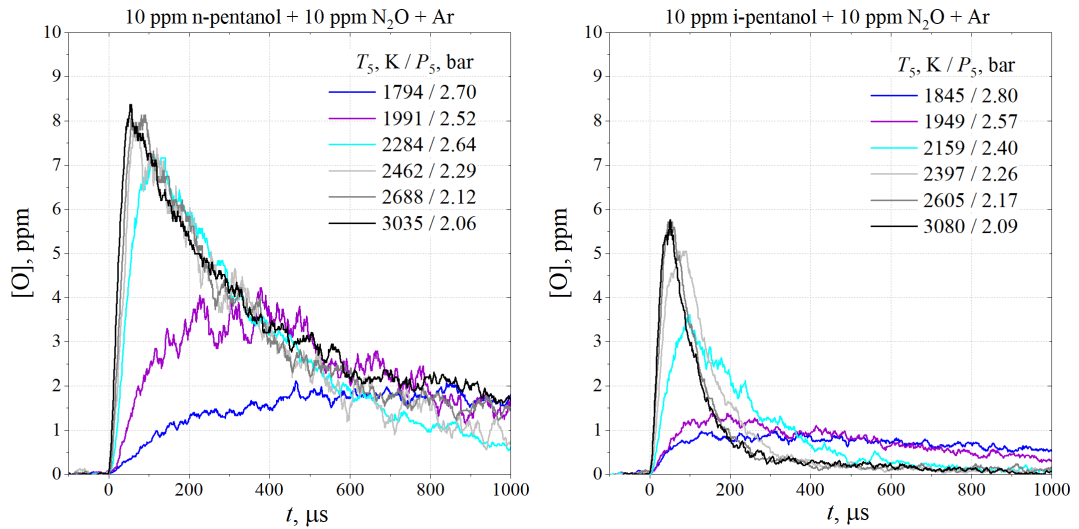


Рисунок 2.15. Экспериментальные профили молярных долей образования и потребления атомарного кислорода в смесях 10 ppm н-/и-пентанола + 10 ppm N₂O + Ar при различных температурах и давлениях.

При низких температурах ~1800-1900 К молярная доля атомарного кислорода увеличивается плавно и медленно, достигая своего локального пика молярной доли к ~500 микросекундам для н-пентанола и ~150 микросекундам для и-пентанола; приблизительно с ~2000 К плавный рост выхода O, уже к ~150-200 микросекундам, сменяется более медленным падением, обусловленным началом активными вторичными реакциями; с дальнейшим повышением температуры локальные пики молярной доли O-атомов начинают проявляться более быстро и выражено, также отчетливо видно увеличение скорости потребления атомарного кислорода н-/и-пентанолом и продуктами его распада после достижения максимальной локальной пиковой молярной доли, продолжаясь до ~3000 К. Максимальные значения локальных пиков молярной доли формируются с ~2500 К и, в отличие от изомеров пропанола и н-бутанола, не снижаются с дальнейшим повышением температуры. Скорость выхода O-атомов, определяемая преимущественно кинетикой диссоциации N₂O, увеличивается во всем исследуемом диапазоне температур, достигая ~40 микросекунд при максимальной температуре. Максимальное значение локального пика молярной доли атомарного кислорода с н-пентанолом достигает ~8 ppm, с и-пентанолом ~5.5 ppm, качественно аналогично изомерам пропанола, что свидетельствует о более высокой реакционной способности и-пентанола по отношению к н-пентанолу.

2.2.1.3.2 Смеси с O₂

Основная серия экспериментов проведена в смесях 10 ppm н-пентанол + 10 ppm O₂ + Ar, 10 ppm и-пентанол + 10 ppm O₂ + Ar в диапазоне температур 1600–3000 ± 50 К и давлений 2–3 ± 0.1 бар. Примеры типовых экспериментальных сигналов представлены на рисунке 2.16.

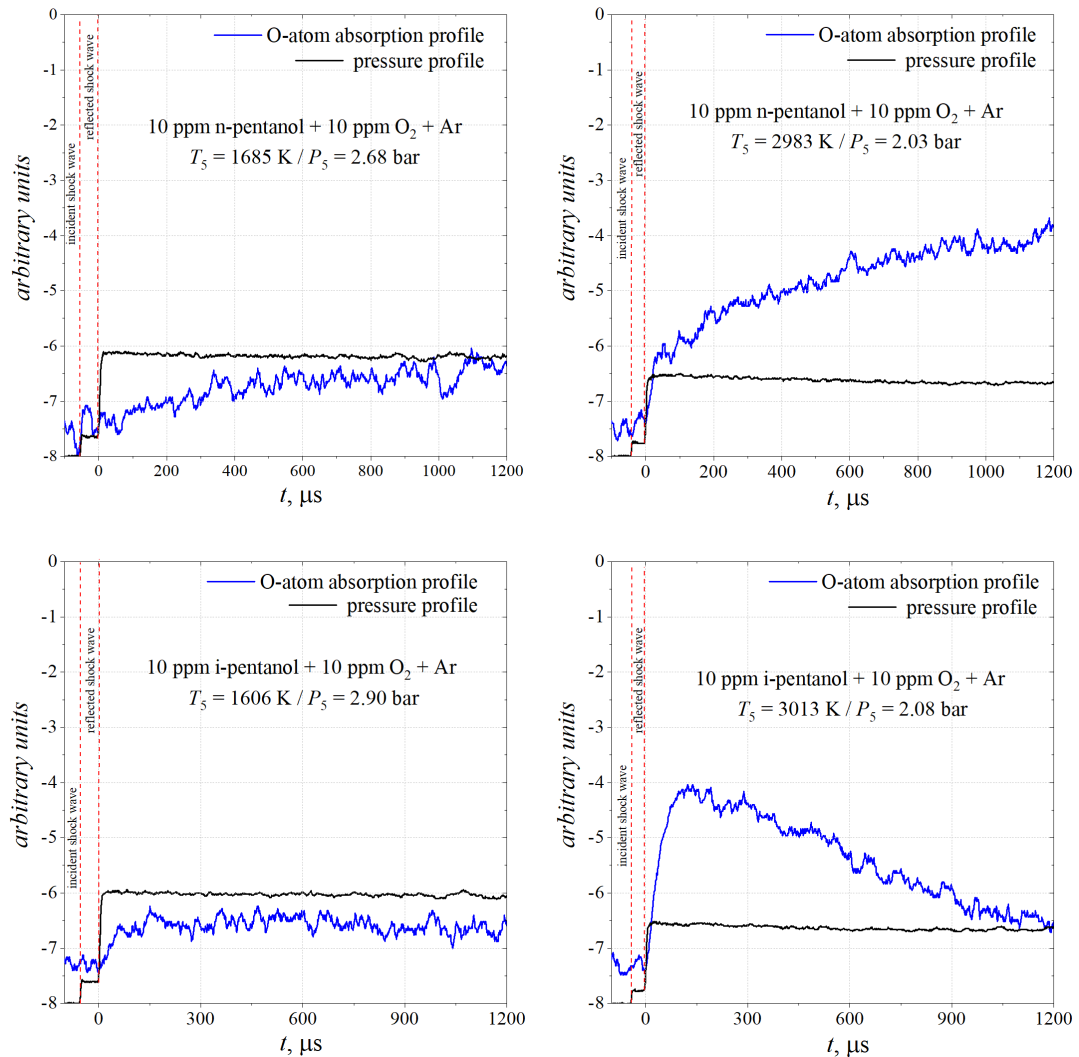


Рисунок 2.16. Типовые абсорбционные сигналы при высоких ($\sim 3000 \text{ K}$) и низких ($\sim 1600 \text{ K}$) температурах.

Скорость мономолекулярной диссоциации O₂ значительно медленнее, чем скорость мономолекулярной диссоциации закиси азота. Абсорбционные сигналы изомеров пентанола не обладают подобием при соответствующих температурах между собой, что отчетливо проявляется при высоких температурах. Сигналы поглощения в обоих изомерах пентанола при низких температурах выходят на условно стационарный уровень. При высоких температурах абсорбционные профили для н-пентанола показывают рост в течение всего экспериментального времени наблюдения; с и-пентанолом наблюдается

характерное медленное падение поглощения, отражающее потребление атомов кислорода и-пентанолом и, преимущественно, продуктами его распада, поскольку суммарное разложение и-пентанола, в исследуемых условиях, много быстрее образования О-атомов посредством и моно- и би-молекулярной кинетики O_2 , рисунок S6.

На рисунке 2.17 приведены экспериментальные профили окисления изомеров пентанола во всем исследуемом диапазоне температур и давлений.

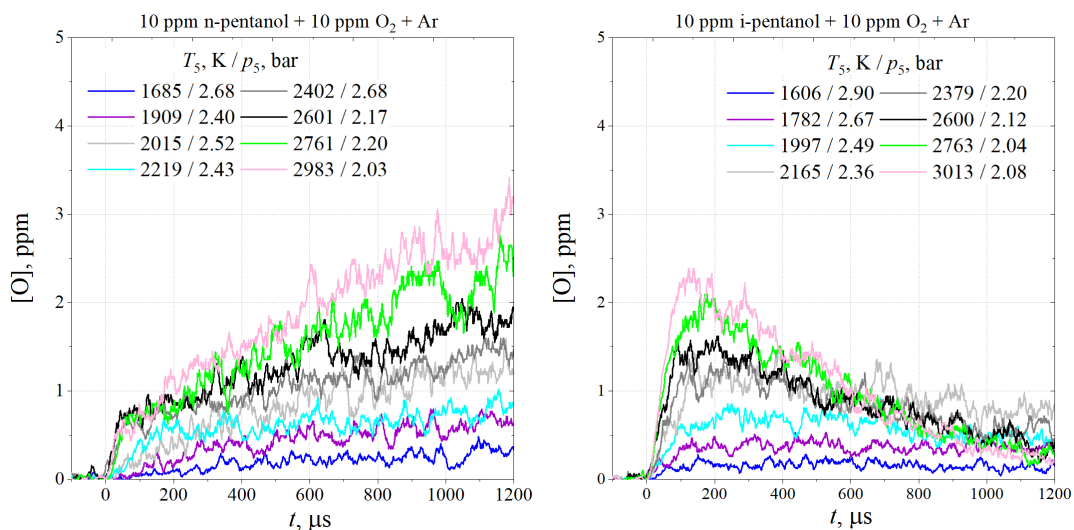


Рисунок 2.17. Экспериментальные профили мольных долей образования и потребления атомарного кислорода в смесях 10 ppm н-/и-пентанола + 10 ppm O_2 + Ar при различных температурах и давлениях.

В смеси с 10 ppm н-пентанола по всему исследуемому диапазону температур наблюдается плавное, ускоряющееся повышение мольной доли О-атомов, что наблюдается в первые 150-200 микросекунд для температур в диапазоне от ~ 2000 до 2200 К, и в первые ~ 50 микросекунд при температурах от ~ 2400 до 3000 К.

В смеси с 10 ppm и-пентанола при низких температурах ~ 1800 К мольная доля атомарного кислорода увеличивается плавно и медленно. Приблизительно с ~ 2000 К плавный рост выхода О аналогично сменяется незначительным падением, обусловленным вторичными реакциями; с дальнейшим повышением температуры локальные пики концентрации О-атомов начинают проявляться более быстро и выражено, с достижением скорости выхода до ~ 100 микросекунд, также отчетливо видно увеличение скорости потребления атомарного кислорода вторичными реакциями и-пентанола после достижения локальной пиковой концентрации, продолжаясь вплоть до ~ 3000 К; максимальные значения локальных пиков концентрации непрерывно увеличиваются по температурному шагу, достигая ~ 2.5 ppm.

2.2.2 Эфирные биотоплива

2.2.2.1 Диметилвый эфир с N₂O

Основная серия экспериментов проведена в смеси 10 ppm диметилэфир + 10 ppm N₂O + Ar в диапазоне температур 1700–3000 ± 50 К и давлений 2–3 ± 0.1 бар. Примеры типовых экспериментальных сигналов представлены на рисунке 2.18.

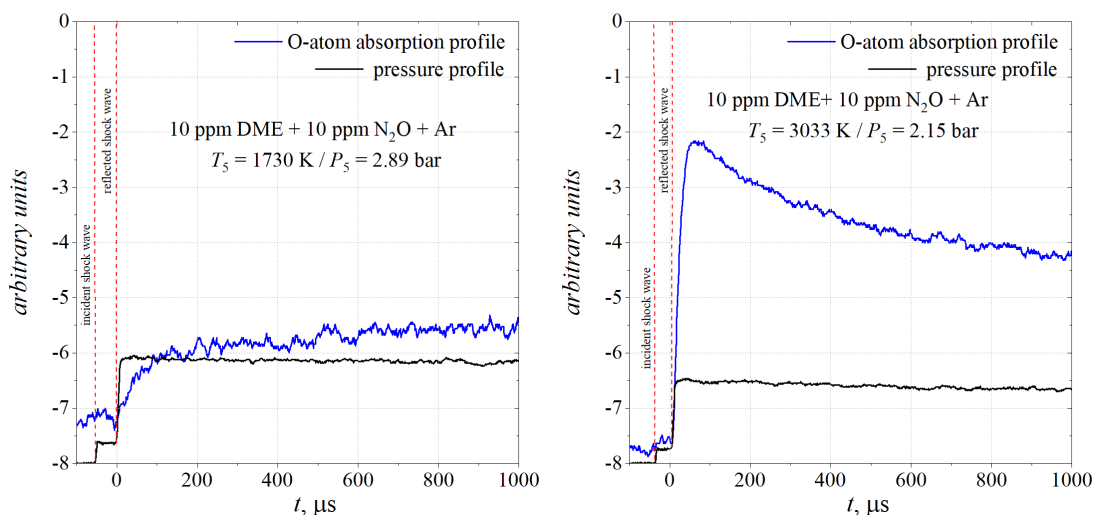


Рисунок 2.18. Типовые абсорбционные сигналы при высоких (~3000 К) и низких (~1700 К) температурах.

Сразу за фронтом отраженной ударной волны видно увеличение сигнала поглощения, вызванное быстрой диссоциацией N₂O на N₂ и O в случае высоких температур, и медленной, в случае низких. Абсорбционный сигнал при низких температурах выходит на условно стационарный уровень за ~200 микросекунд, отражая последующее равновесие между образованием атомарного кислорода из закиси азота и его потреблением диметилвым эфиром и продуктами его распада. При высоких температурах наблюдается медленное падение поглощения, отражающее потребление атомов кислорода эфиром и, преимущественно, продуктами его распада, поскольку характерное время суммарного мономолекулярного распада диметилового эфира, в исследуемых условиях, меньше суммарного времени образования атомарного кислорода из N₂O, рисунок S7.

На рисунке 2.19 приведены экспериментальные профили окисления диметилэфира во всем исследуемом диапазоне температур и давлений.

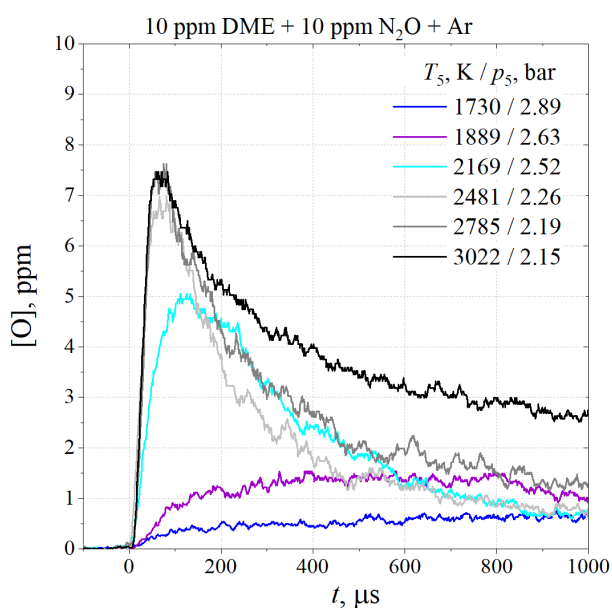


Рисунок 2.19. Экспериментальные профили мольных долей образования и потребления атомарного кислорода в смеси 10 ppm диметилэфира + 10 ppm N₂O + Ar при различных температурах и давлениях.

При низких температурах ~1700-1900 К мольная доля атомарного кислорода увеличивается плавно и медленно, достигая своего локального пика концентрации к ~500 микросекундам; приблизительно с ~2100 К плавный рост выхода O, уже к ~150 микросекундам, сменяется более медленным падением, обусловленным началом активной вторичной химией; с дальнейшим повышением температуры локальные пики концентрации O-атомов начинают проявляться более быстро и выраженно, также отчетливо видно увеличение скорости потребления атомарного кислорода диметиловым эфиром и продуктами его распада после достижения максимальной локальной пиковой концентрации ~7.5 ppm, продолжаясь до ~2500 К. При дальнейшем повышении температуры от ~2800 К, локальные пики мольной доли O-атомов оставляют свои максимальные значения ~7.5 ppm, сохраняя скорость своего роста с временем выхода ~40-50 микросекунд; максимальное значение локального пика мольной доли атомарного кислорода с диметиловым эфиром достигает своего максимума, и, подобно изомерам пентанола, сохраняется в диапазоне температур ~2500-3000 К, показывая среднюю реакционную способность.

2.2.3 Биогаз

2.2.3.1 Биометан с N₂O

Основная серия экспериментов проведена в смеси 10 ppm CH₄ + 10 ppm N₂O + Ar в диапазоне температур 2000–3000 ± 100 К и давлений 2.1–2.8 ± 0.1 бар. Примеры типовых экспериментальных сигналов представлены на рисунке 2.20.

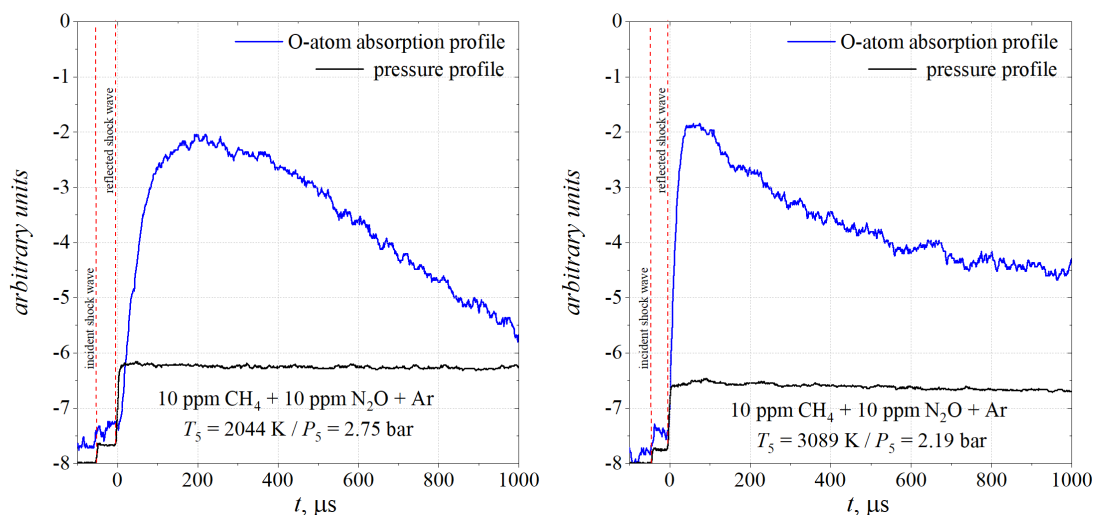


Рисунок 2.20. Типовые абсорбционные сигналы при высоких (~3000 К) и низких (~2000 К) температурах.

Сразу за фронтом отраженной ударной волны видно увеличение сигнала поглощения, вызванное быстрой диссоциацией N₂O на N₂ и O, а затем более медленное падение поглощения, отражающее потребление атомов кислорода метаном и продуктами его распада, поскольку характерное время суммарного мономолекулярного распада метана, в исследуемых условиях, соизмерно времени образования атомарного кислорода из N₂O, рисунок S8.

На рисунке 2.21 приведены экспериментальные профили окисления метана во всем исследуемом диапазоне температур и давлений.

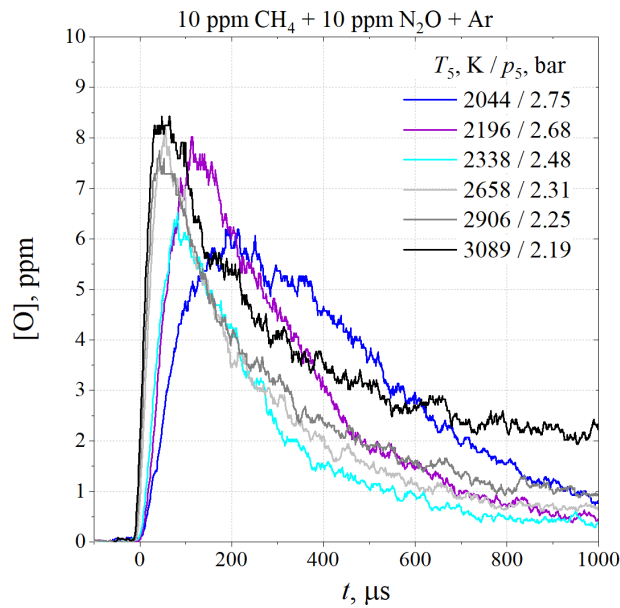


Рисунок 2.21. Экспериментальные профили мольных долей образования и потребления атомарного кислорода в смеси 10 ppm метана + 10 ppm N₂O + Ar при различных температурах и давлениях.

При температуре ~ 2000 К мольная доля атомарного кислорода плавно увеличивается, достигая своего локального пика концентрации к ~ 200 микросекундам с его последующим активным потреблением; наблюдается характерное увеличение скорости выхода O-атомов из N₂O с ростом температуры, достигая ~ 40 - 50 микросекунд к максимальным исследуемым температурам. Уже к ~ 2200 К достигается максимальное значение локального пика мольной доли в ~ 8 ppm, однако с последующим падением при ~ 2400 К до ~ 6 ppm, при явно выявленном увеличении скорости потребления атомарного кислорода метаном и продуктами его распада после достижения локальной пиковой мольной доли, чего не наблюдается в других классах биотоплив. Последующее повышение температуры до ~ 2700 К характеризуется возвращением к максимальным значениям пиковой мольной доли и увеличением скорости потребления O-атомов. Начиная с температуры ~ 2900 К, при незначительном изменении максимальной мольной доли локального пика, наблюдается незначительное падение скорости потребления атомарного кислорода, которое отчетливо проявляется к ~ 3100 К. Реакционная способность на этапе формирования O-атомов средняя, подобная н-бутанолу и диметилловому эфиру.

2.2.4 Фурановые биотоплива

Исследование окисления фурановых топлив проводилось только с молекулярным кислородом, поскольку доступные в литературе кинетические модели их окисления не

содержат NO_x подмеханизма, т. е. кинетические данные, полученные в условиях окисления молекулярным кислородом при текущем уровне разработки кинетических моделей горения фуранов, много более релевантны.

2.2.4.1 Фуран с O_2

Основная серия экспериментов проведена в смесях 10 ppm фуран + 10 ppm O_2 + Ar в диапазоне температур $1600\text{--}4000 \pm 50$ К и давлений $1.5\text{--}3 \pm 0.1$ бар. Примеры типовых экспериментальных сигналов представлены на рисунке 2.22.

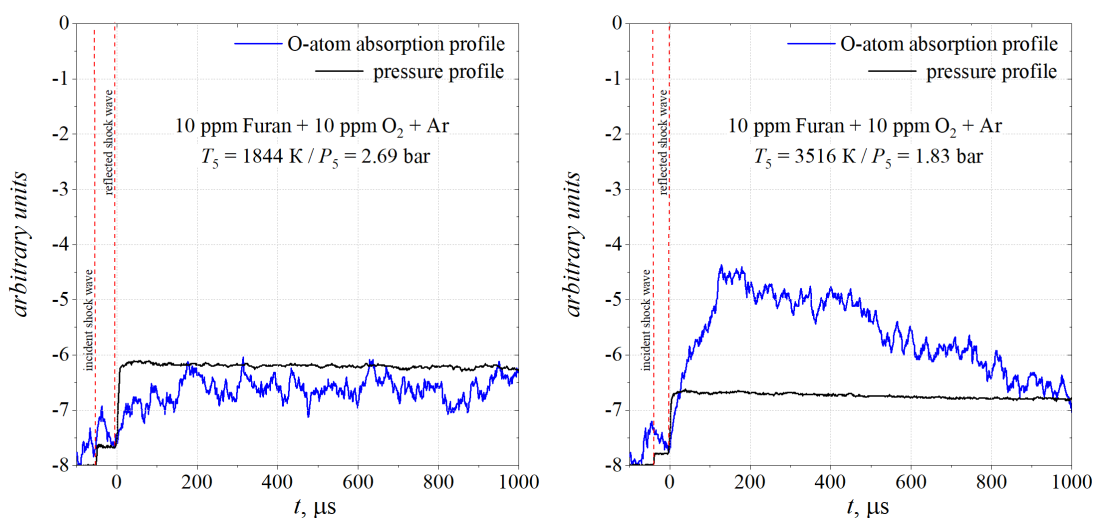


Рисунок 2.22. Типовые абсорбционные сигналы при высоких (~ 3500 К) и низких (~ 1800 К) температурах.

За фронтом отраженной ударной волны видно увеличение сигнала поглощения, вызванное диссоциацией O_2 на O-атомы и, более быстрой в случае высоких температур, и медленной, в случае низких. Сигнал поглощения при низких температурах выходит на условно стационарный уровень. При высоких температурах наблюдается абсорбционный пик и последующее, характерное, медленное падение поглощения, отражающее потребление атомов кислорода фураном и, преимущественно, продуктами его распада, поскольку суммарное разложение фурана много быстрее образования O-атомов посредством и моно- и бимолекулярной кинетики O_2 , рисунок S9.

На рисунке 2.23 приведены экспериментальные профили окисления фурана во всем исследуемом диапазоне температур и давлений.

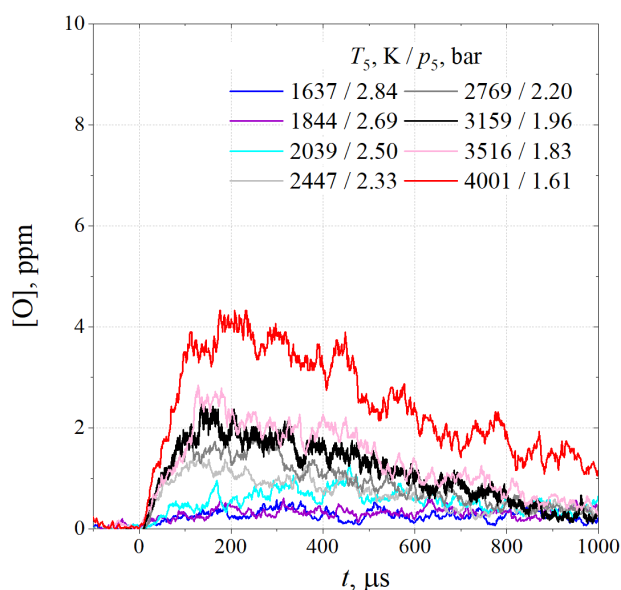


Рисунок 2.23. Экспериментальные профили мольных долей образования и потребления атомарного кислорода в смесях 10 ppm фурана + 10 ppm O_2 + Ar при различных температурах и давлениях.

При низких температурах ~ 1600 - 2000 К мольная доля атомарного кислорода увеличивается плавно и медленно. Приблизительно с ~ 2400 К плавный рост выхода O сменяется незначительным падением, обусловленным вторичными реакциями; с дальнейшим повышением температуры локальные пики концентрации O-атомов начинают проявляться более быстро и выражено, с достижением скорости выхода до ~ 200 микросекунд, также отчетливо видно увеличение скорости потребления атомарного кислорода вторичными реакциями фурана после достижения локальной пиковой концентрации, продолжаясь вплоть до ~ 4000 К; максимальные значения локальных пиков концентрации непрерывно увеличиваются по температурному шагу, достигая ~ 4 ppm.

2.2.4.2 Тетрагидрофуран с O_2

Основная серия экспериментов проведена в смесях 10 ppm тетрагидрофуран + 10 ppm O_2 + Ar в диапазоне температур 1600 – 4100 ± 50 К и давлений 1.5 – 3 ± 0.1 бар. Примеры типовых экспериментальных сигналов представлены на рисунке 2.24.

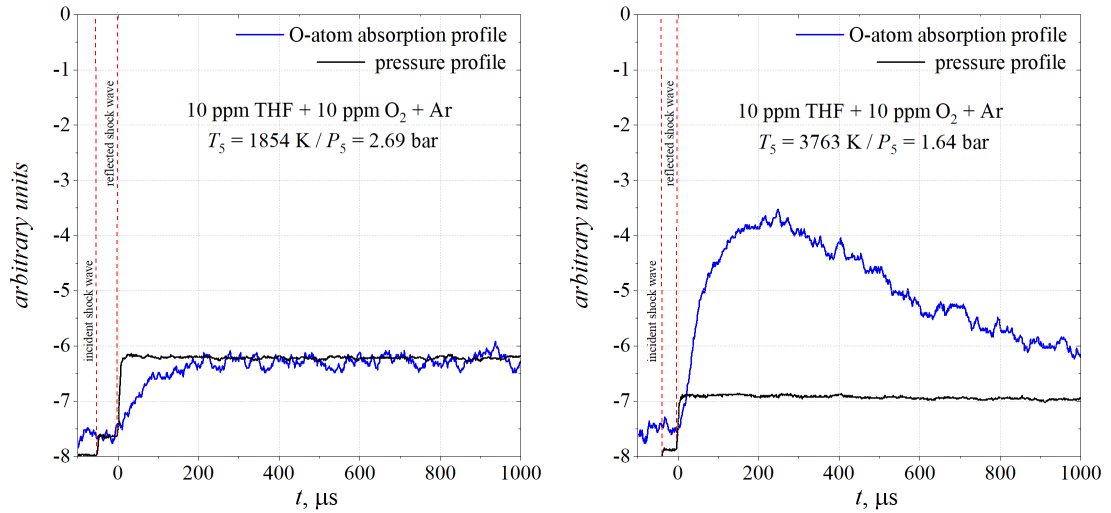


Рисунок 2.24 . Типовые абсорбционные сигналы при высоких (~ 3700 K) и низких (~ 1800 K) температурах.

За фронтом отраженной ударной волны видно увеличение сигнала поглощения. Сигнал поглощения при низких температурах выходит на условно стационарный уровень. При высоких температурах наблюдается абсорбционный пик и последующее, характерное, медленное падение поглощения, отражающее потребление атомов кислорода тетрагидрофураном и, преимущественно, продуктами его распада, поскольку суммарное разложение тетрагидрофурана много быстрее образования O-атомов посредством и моно- и бимолекулярной кинетики O_2 , рисунок S10.

На рисунке 2.25 приведены экспериментальные профили окисления тетрагидрофурана во всем исследуемом диапазоне температур и давлений.

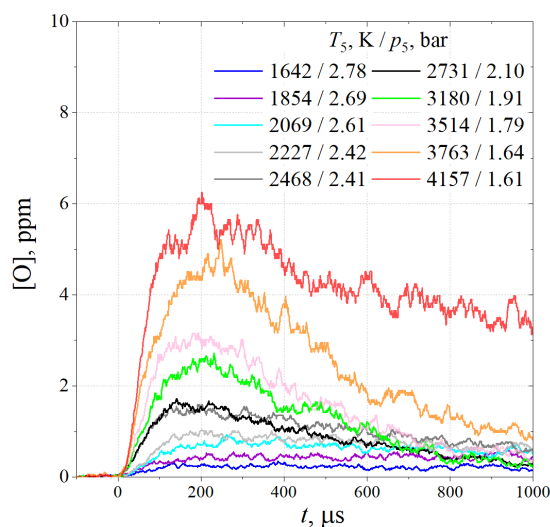


Рисунок 2.25. Экспериментальные профили молярных долей образования и потребления атомарного кислорода в смесях 10 ppm тетрагидрофурана + 10 ppm O_2 + Ar при различных температурах и давлениях.

При низких температурах $\sim 1600-2000$ К мольная доля атомарного кислорода увеличивается плавно и медленно. Приблизительно с ~ 2200 К плавный рост выхода О аналогично сменяется незначительным падением, обусловленным вторичными реакциями; с дальнейшим повышением температуры локальные пики концентрации О-атомов начинают проявляться более быстро и выраженно, с достижением скорости выхода до ~ 200 микросекунд, также отчетливо видно увеличение скорости потребления атомарного кислорода вторичными реакциями тетрагидрофурана после достижения локальной пиковой концентрации, продолжаясь вплоть до ~ 3800 К; с последующим ростом температуры до ~ 4200 К динамика в потреблении атомов падает, однако вызвана, скорее, не уменьшением реакционной способности продуктов распада тетрагидрофурана, а быстро растущей после 4000 К скорости диссоциации O_2 , посредством которой образуется все больше и больше атомов, которые не успевают расходоваться с сохранением общей динамики потребления; максимальные значения локальных пиков концентрации непрерывно увеличиваются по температурному шагу, достигая ~ 6 ppm.

2.3 Выводы к главе 2

Высокочувствительный и прецизионный метод атомно-резонансной абсорбционной спектроскопии (АРАС) на высоковакуумной кинетической ударной трубе был успешно применен для измерения время-разрешенных абсорбционных профилей атомарного кислорода на длине волны 130.5 нм при окислении различных биотоплив; такие зависимости были получены для ультраразбавленных смесей н-/и-пропанола, н-бутанола, н-/и-пентанола, диметилэфира, метана, фурана и тетрагидрофурана с O_2 и/или N_2O в качестве окислителя. Были проведены всесторонние калибровочные измерения с разработкой оригинальной модификации закона Ламберта-Бэра, которые, вместе с детальным анализом экспериментальных неопределенностей, позволили впервые получить высокоточные концентрационно-временные профили образования и потребления атомарного кислорода при окислении соответствующих биотоплив в широком диапазоне температур $\sim 1700-3000 \pm 100$ К и давлениях $1.5-3 \pm 0.1$ бар. Показано, что динамика образования и потребления атомов кислорода достаточно сильно зависит от вида биотоплива и типа окислителя; по первичным экспериментальным результатам также можно было судить о реакционных способностях соответствующих биотоплив, которые хорошо согласуются с общими сведениями о их реактивности, известных из предыдущих исследований. Полученные данные были в дальнейшем использованы для детального кинетического анализа исследуемых реакций.

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ КИНЕТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ И АНАЛИЗ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ БИОТОПЛИВ

3.1. Условия кинетического моделирования и анализа

3.1.1 Базовые принципы, программный пакет, реактор

Рассмотрением динамики исследований горения различных классов биотоплив было продемонстрировано, что численное моделирование является мощнейшим инструментом анализа в исследовании кинетики процессов горения, и позволяет более детально раскрыть и понять специфику протекающих физико-химических процессов.

Как было сказано, любая химическая кинетическая модель включает в себя соединения с соответствующими термодинамическими и транспортными свойствами, а также элементарные химические реакции этих соединений и связанные с ними коэффициенты скоростей их протекания. Прямая скорость элементарной реакции $A \rightleftharpoons B$ может быть записана как $k_f [A]$, а скорость в обратном направлении $k_r [B]$, где k_f и k_r - константы скорости прямого и обратного направлений соответственно. Выражение для константы скорости можно записать в форме Аррениуса [432]

$$k = A \cdot \exp(-E_a/RT) \quad (3.1)$$

или модифицированная форма Аррениуса [432]

$$k = A \cdot T^n \cdot \exp(-E_a/RT), \quad (3.2)$$

где A – предэкспоненциальный множитель, n – температурный коэффициент, а E_a – энергия активации.

В состоянии равновесия прямая и обратная скорости равны, поэтому мы можем написать

$$K_p = \frac{k_f}{k_r} = \frac{[B]}{[A]} \quad (3.3)$$

и в форме Аррениуса, зная, что

$$K_p = \exp(-\Delta G_r/RT), \quad (3.4)$$

где K_p – константа равновесия, можно показать, что

$$\frac{A_f}{A_r} = A \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_p}{R}\right), \quad (3.5)$$

где ΔS , ΔG – энтропия и энергия Гиббса соответственно. Таким образом, зная константу скорости прямого потока и термодинамические параметры реагирующих частиц, можно рассчитать константу скорости обратного потока и учесть термодинамическое равновесие.

Понятно, что для адекватного описания кинетическая модель должна содержать релевантные соединения с их термодинамическими параметрами, протекающие элементарные реакции и связанные с ними коэффициенты скоростей и эффективности

столкновений с третьим телом. Чтобы использовать такую химико-кинетическую модель требуется численный решатель. В данном исследовании использовался программный пакет OPENSMOKE++ [42], в котором реализован реактор постоянного объема, часто используемый при моделировании подобных настоящему эксперименту химически реагирующих систем. Течение считается адиабатическим; система уравнений, описывающая распределения концентрации, скорости и температуры после ударной волны, выводится из хорошо установленных законов сохранения переноса массы, импульса и энергии (2.2-2.4); явления переноса, связанные с масс-диффузионной теплопроводностью и вязкими эффектами, считаются пренебрежимо малыми. Начальные условия для определяющих уравнений выводятся из соотношений Ренкина-Гюгонио для течения через нормальный скачок уплотнения (2.13-2.14). Таким образом, начальные условия включали концентрации биотопливо/окислитель/разбавитель, а также температуру и давление газа за отраженной ударной волной. Решение уравнений происходило с временным шагом с использованием контроля интегрирования, чтобы гарантировать, что концентрации, температура и давление не изменятся значительно ни на одном временном шаге, чтобы общий расчет был точным. После решения программный пакет формировал файл с распределением мольных долей задействованных в химических процессах соединений с течением времени в рамках масштабов экспериментального наблюдения; шаг времени выбирался в зависимости от детальности используемой кинетической модели и/или структуры биотоплива. Подробное описание программного пакета и особенностей его реализации также можно найти в [42].

3.1.2 Методы кинетического анализа

Почти во всех моделях решения зависят как от начальных и граничных условий, так и от ряда параметров, определяющих саму модель, поэтому, в дополнение к предсказанию концентрации, внутри программного пакета [42] реализован алгоритм, который может вычислять коэффициенты чувствительности первого порядка по отношению к элементарным параметрам скорости реакции, то есть представляет собой пересчет частных производных концентрации соединения по набору констант скоростей реакций внутри модели; так, если производная

$$\partial[X]/\partial k_i, \quad (3.6)$$

где $[X]$ – концентрация анализируемого соединения, k_i – константа скорости i -ой элементарной реакции, близка к нулю, то изменение значения соответствующей константы скорости практически никак не влияет на решение, снимая необходимость высокой точности ее определения для оценки целевого параметра – концентрации исследуемого

соединения, и наоборот, высокая чувствительность требует знания значения соответствующей константы скорости с максимальной точностью, поскольку она, в том числе, сильно влияет на конечное решение. То есть анализ чувствительности — это формальная процедура для количественного определения того, как решение модели зависит от определенных параметров модели. Анализ чувствительности позволяет понять, как модель будет реагировать на изменение параметров скорости, не требуя повторного решения задачи с разными значениями констант скорости. Этот тип анализа также дает представление о том, насколько важны определенные пути реакции для прогнозов модели. По сравнению с повторяющимся запуском модели, использование анализа чувствительности намного эффективнее.

Полезным инструментом является и анализ путей образования, позволяющий определить вклад в общую концентрацию образования и/или потребления исследуемого соединения от каждой отдельной элементарной реакции. Такой анализ можно проводить локально, то есть определять условно мгновенный вклад различных реакций в образование и/или потребление соединения при соответствующих условиях температуры, давления и состава в единичной временной координате реактора, или же интегрально, то есть в виде суммы по выбранному диапазону значений временной координаты.

3.1.3 Используемые кинетические модели

Поскольку, как видно из литературного обзора, локально, кинетических схем было представлено достаточно много, однако унифицированной, всеобъемлющей кинетической схемы горения углеводородов и их кислородсодержащих производных на данный момент нет, поэтому были отобраны наиболее современные и актуальные детальные кинетические модели горения биотоплив, включающие для спиртов, эфира и метана подмодель NO_x -химии (азотные соединения занимают одно из основных мест среди вредных загрязнителей, возникающих в результате процессов горения, поэтому прогнозы их образования имеют решающее значение с экологической точки зрения и, следовательно, их наличие являлось приоритетным фактором). Список отобранных моделей и вещества, к которым они непосредственно применялись, приведены в таблице 5. Все используемые модели верифицированы в широком диапазоне термодинамических и химических условий на основе результатов, полученных в реакторах различного типа, и представляют собой наиболее актуальные иерархические компиляции обширных экспериментальных и теоретических сведений по горению соответствующих биотоплив, подробно рассмотренных в литературном обзоре.

Таблица 5.

	Описание	Моделируемые смеси
Полими [443]	Наиболее подробная и обобщенная иерархическая модель окисления и сжигания C ₁ -C ₁₆ при высоких и низких температурах (НТ+ВТ) углеводородного и кислородсодержащего биотоплива с подмоделью NO _x (537 соединений и 18250 реакций)	Н-пропанола + N ₂ O И-пропанол + N ₂ O Н-бутанол + N ₂ O Н-пентанол + N ₂ O/O ₂ И-Пентанол + N ₂ O/O ₂ Диметиловый эфир + N ₂ O Биометан + N ₂ O
Коннов [41]	Подробная иерархическая модель окисления и сжигания C ₁ -C ₃ при высоких и низких температурах (НТ+ВТ) углеводородного и кислородсодержащего биотоплива с подмоделью NO _x (203 соединений и 2295 реакций)	Н-пропанола + N ₂ O И -пропанол + N ₂ O Диметиловый эфир + N ₂ O Биометан + N ₂ O
Ву [449]	Подробная иерархическая модель окисления и сжигания фурановых топлив, без подмодели NO _x (439 соединений и 2434 реакций)	Фуран + O ₂ Тетрагидрофуран + O ₂
Сомерс [423]	Подробная иерархическая модель окисления и сжигания фурановых топлив, без подмодели NO _x (545 соединений и 2768 реакций)	Фуран + O ₂ Тетрагидрофуран + O ₂
ГриМек [328]	Оптимизированная модель, предназначенная для моделирования сжигания природного газа с подмоделью NO _x (53 соединения и 325 реакций)	Биометан + N ₂ O

Кинетические модели, рассмотренные в таблице, были использованы для численного моделирования образования и потребления атомарного кислорода при окислении исследуемых биотоплив, при соответствующих экспериментальных термодинамических и химических условиях в течение всего экспериментального времени наблюдения.

3.2 Результаты кинетического моделирования

Для удобства анализа, исследуемый температурный диапазон будет условно разделен на низкотемпературный – НТ (~1600-2100 К), среднетемпературный – СТ (~2100-2700 К) и высокотемпературный – ВТ (~2700-3000 К, с расширением до ~4000 К для фурановых соединений – ДВТ). Экспериментальная неопределенность изображена на рисунках светло-серыми линиями.

3.2.1 Изомеры пропанола с N_2O

3.2.1.1 Смесь 1 ppm н-пропанола

На рисунках 3.1-3.3 показаны отдельные измеренные и численно-смоделированные профили образования и потребления $[O]$ при окислении 1 ppm н-пропанола с 10 ppm N_2O в Ar при соответствующих температурах и давлениях.

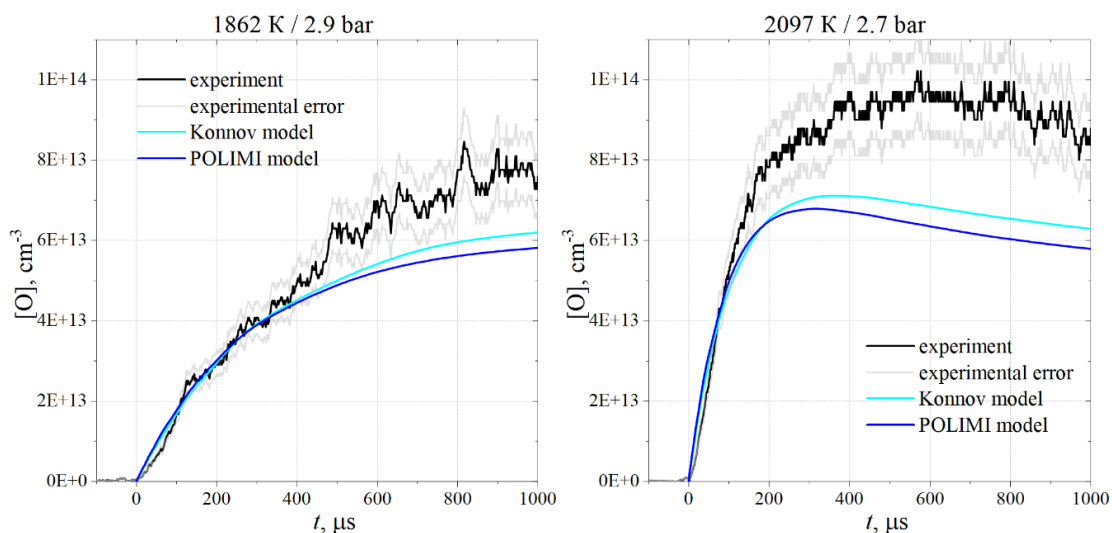


Рисунок 3.1. Экспериментальные и численные концентрационно-временные профили образования и потребления O-атомов в смеси **1 ppm н-пропанола + 10 ppm N_2O + Ar** в низкотемпературном диапазоне исследований.

В низкотемпературном диапазоне обе модели находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными, несколько переоценивая скорость потребления O-атомов при 1862 K; при 2097 K полностью воспроизводят динамику потребления атомарного кислорода, несколько ошибаясь в прогнозировании его максимальной концентрации.

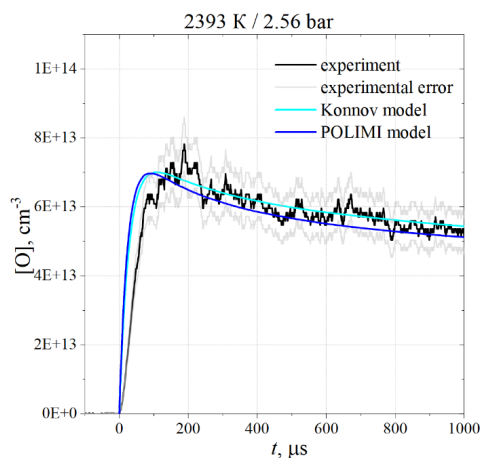


Рисунок 3.2 Экспериментальные и численные концентрационно-временные профили образования и потребления O-атомов в смеси **1 ppm н-пропанола + 10 ppm N_2O + Ar** в среднетемпературном диапазоне исследований.

Среднетемпературный диапазон окисления прекрасно описывается обеими моделями, точно воспроизведя как локальный пик концентрации, так и динамику потребления атомарного кислорода н-пропанолом и продуктами его распада.

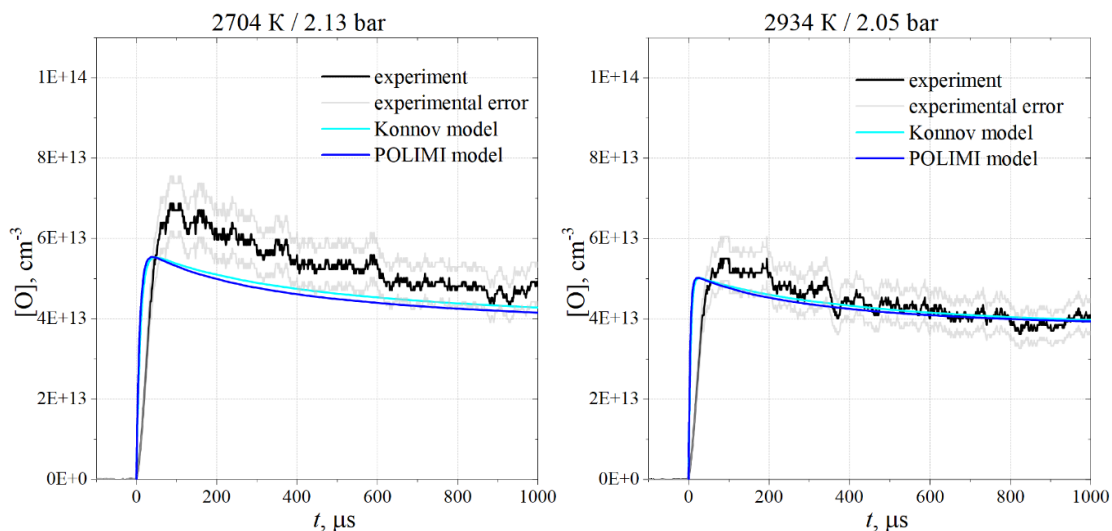


Рисунок 3.3. Экспериментальные и численные концентрационно-временные профили образования и потребления О-атомов в смеси **1 ppm н-пропанола + 10 ppm N₂O + Ar** в высокотемпературном диапазоне исследований.

ВТ диапазон окисления достаточно точно описывается обеими моделями, с небольшой ошибкой в предсказании максимальной концентрации атомарного кислорода, с точным описанием динамики потребления О-атомов н-пропанолом и продуктами его распада.

3.2.1.2 Смесь 1 ppm н-пропанола

На рисунках 3.4-3.6 показаны отдельные измеренные и численно смоделированные профили образования и потребления [O] при окислении 1 ppm н-пропанола с 10 ppm N₂O в Ar при соответствующих температурах и давлениях.

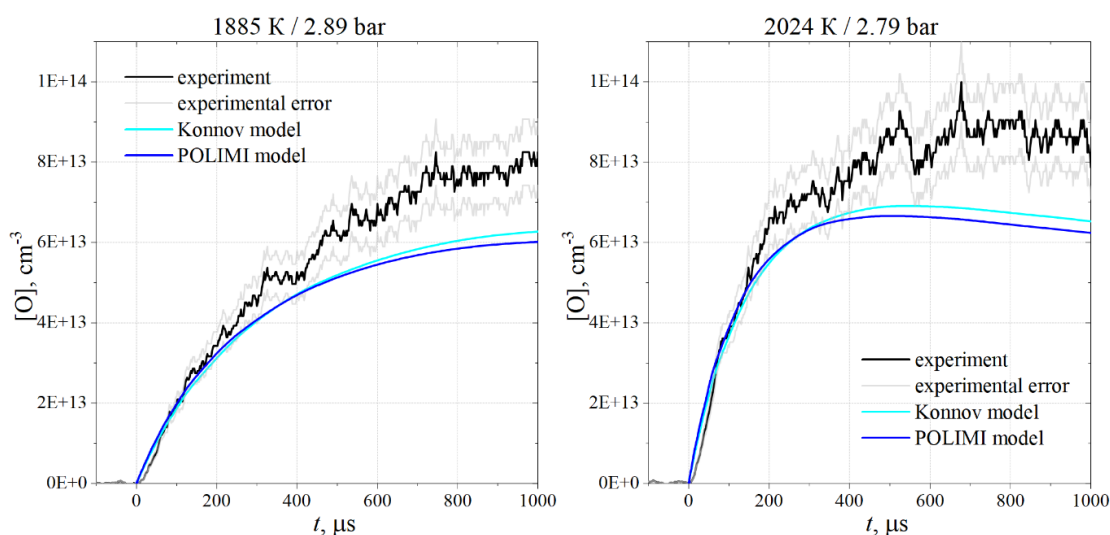


Рисунок 3.4 Экспериментальные и численные концентрационно-временные профили образования и потребления О-атомов в смеси **1 ppm и-пропанола + 10 ppm N₂O + Ar** в **низкотемпературном диапазоне исследований.**

В низкотемпературном диапазоне обе модели находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными, несколько переоценивая скорость потребления О-атомов при 1885 К; при 2024 К полностью воспроизводят динамику потребления атомарного кислорода, несколько ошибаясь в прогнозировании его максимальной концентрации.

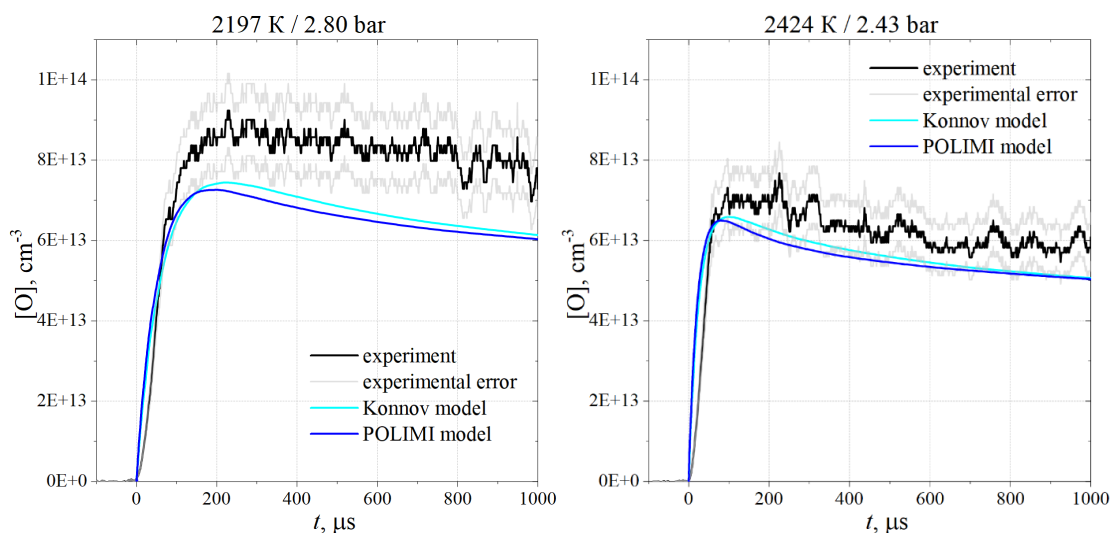


Рисунок 3.5. Экспериментальные и численные концентрационно-временные профили образования и потребления О-атомов в смеси **1 ppm и-пропанола + 10 ppm N₂O + Ar** в **среднетемпературном диапазоне исследований.**

Среднетемпературный диапазон окисления описывается обеими моделями практически в пределах экспериментальной погрешности, близко воспроизводя локальный

пик концентрации и точно динамику потребления атомарного кислорода и-пропанолом и продуктами его распада.

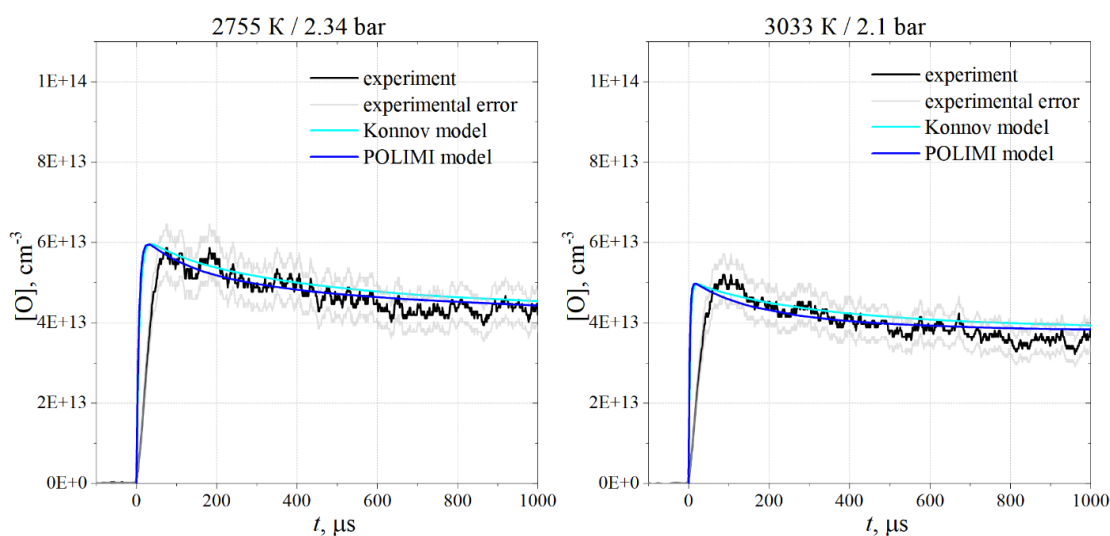


Рисунок 3.6. Экспериментальные и численные концентрационно-временные профили образования и потребления О-атомов в смеси **1 ppm н-пропанола + 10 ppm N₂O + Ar** в высокотемпературном диапазоне исследований.

Высокотемпературный диапазон окисления прекрасно описывается обеими моделями, точно воспроизведя как локальный пик концентрации, так и динамику потребления атомарного кислорода и-пропанолом и продуктами его распада.

В целом можно заключить, что смеси с 1 ppm изомера пропанола точно описываются обеими моделями во всем исследуемом диапазоне термодинамических условий, с несколько лучшей предсказательной способностью модели Коннова в НТ диапазоне, где обе модели несколько переоценивают реакционную способность обоих изомеров пропанола.

3.2.1.3 Смесь 10 ppm н-пропанола

На рисунках 3.7-3.9 показаны отдельные измеренные и численно смоделированные профили образования и потребления [O] при окислении 10 ppm н-пропанола с 10 ppm N₂O в Ar при соответствующих температурах и давлениях.

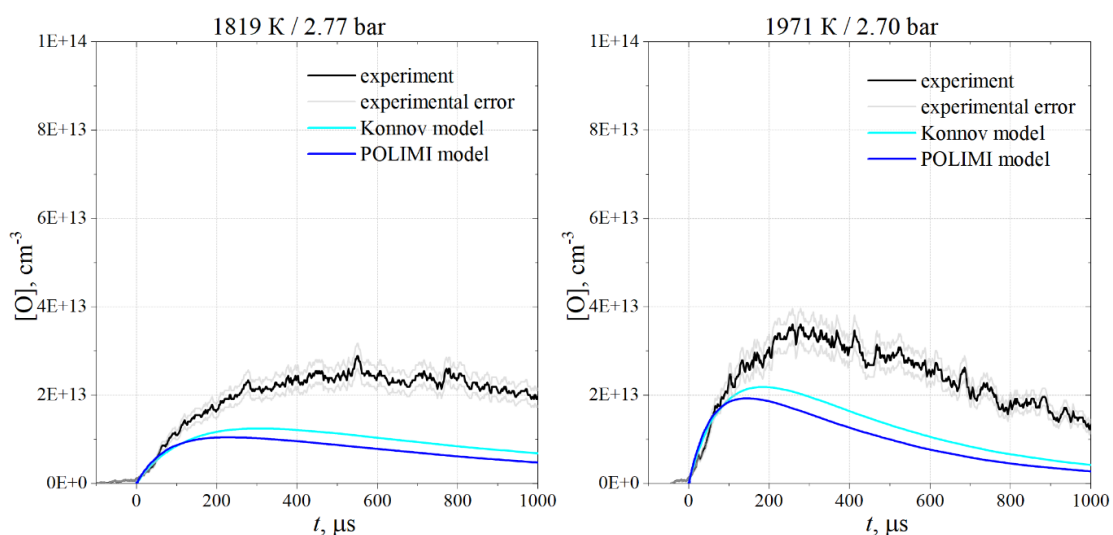


Рисунок 3.7. Экспериментальные и численные концентрационно-временные профили образования и потребления О-атомов в смеси **10 ppm н-пропанола + 10 ppm N₂O + Ar** в **низкотемпературном диапазоне исследований.**

В низкотемпературном диапазоне обе модели находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными, сильно ошибаясь во времени и величине формирования локальных концентрационных пиков О-атомов, тем не менее точно описывая скорость потребления атомарного кислорода н-пропанолом и продуктами его распада.

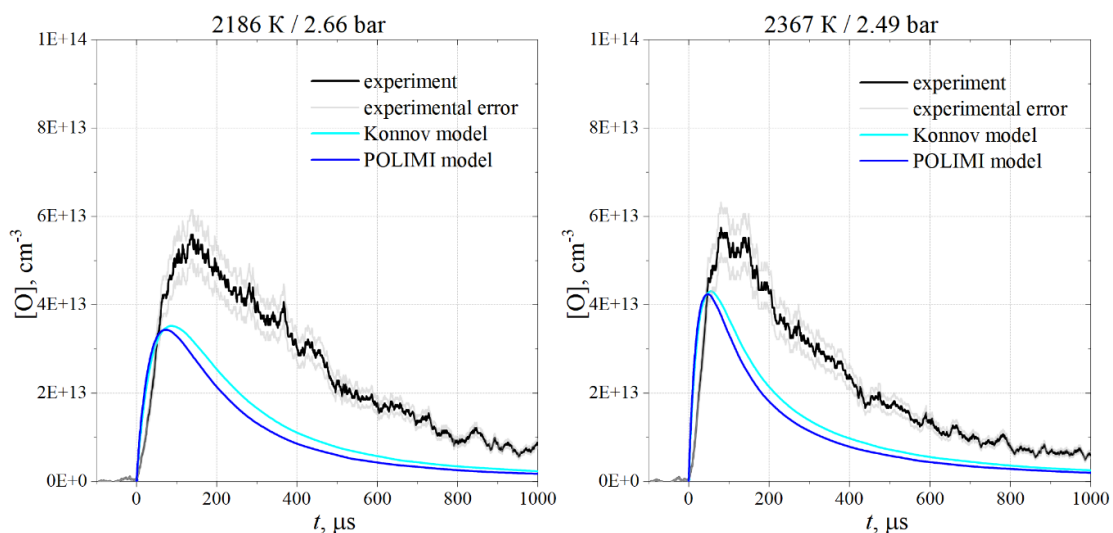


Рисунок 3.8. Экспериментальные и численные концентрационно-временные профили образования и потребления О-атомов в смеси **10 ppm н-пропанола + 10 ppm N₂O + Ar** в **среднетемпературном диапазоне исследований.**

Среднетемпературный диапазон окисления н-пентанола описывается обеими моделями удовлетворительно, подобно низкотемпературному, с ошибкой в локальных

пиках концентрации при точном описании скоростей потребления; можно отметить улучшение предсказательной способности обеих моделей при повышении температуры с 2186 К, до 2367 К, где ошибка в значении локального пика концентрации О-атомов сокращается приблизительно в два раза.

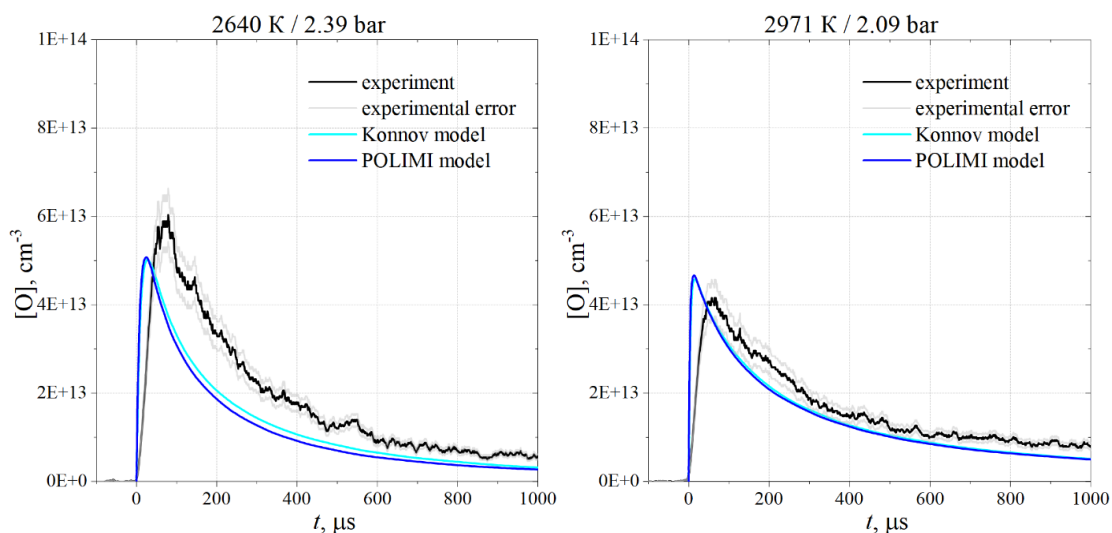


Рисунок 3.9 Экспериментальные и численные концентрационно-временные профили образования и потребления О-атомов в смеси **10 ppm н-пропанола + 10 ppm N₂O + Ar** в высокотемпературном диапазоне исследований.

Характерное улучшение предсказательной способности обеих моделей с повышением температуры, отмеченное в среднетемпературном диапазоне, приводит к тому, что высокотемпературный диапазон окисления достаточно точно описывается обеими моделями при максимально исследуемой температуре в 2971 К, точно воспроизводя, в рамках экспериментальной погрешности, как локальный пик концентрации, так и динамику потребления атомарного кислорода н-пропанолом и продуктами его распада.

3.2.1.4 Смесь 10 ppm и-пропанола

На рисунках 3.10–3.12 показаны отдельные измеренные и численно смоделированные профили образования и потребления [O] при окислении 10 ppm и-пропанола с 10 ppm N₂O в Ar при соответствующих температурах и давлениях.

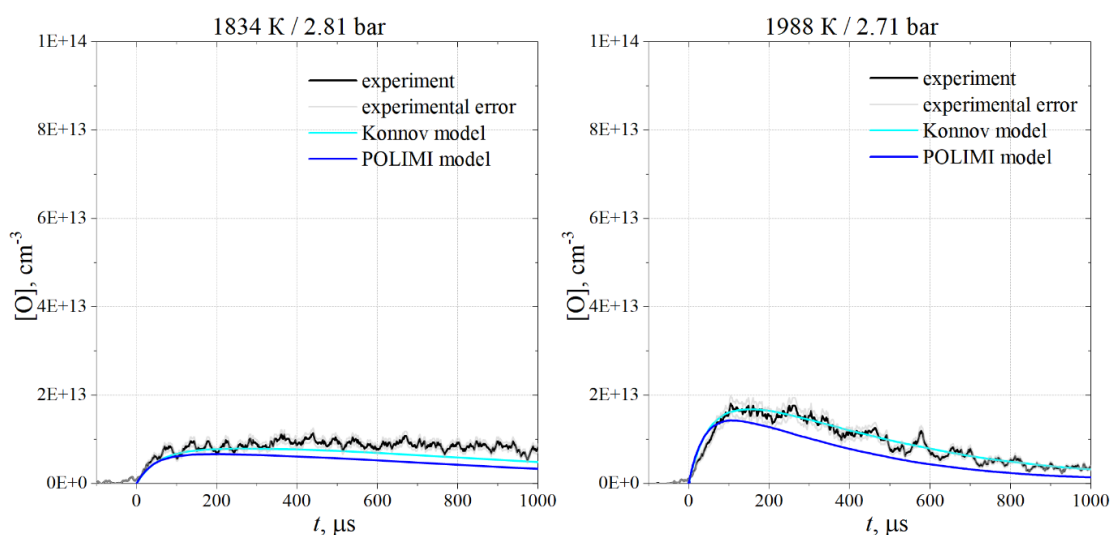


Рисунок 3.10. Экспериментальные и численные концентрационно-временные профили образования и потребления О-атомов в смеси **10 ppm и-пропанола + 10 ppm N₂O + Ar** в **низкотемпературном диапазоне исследований**.

Низкотемпературный диапазон окисления и-пропанола, в отличие от н-пропанола, прекрасно описывается обеими моделями, как в прогнозировании времени и величины формирования пиков концентрации, так и в динамике потребления О-атомов и-пропанолом и продуктами его распада.

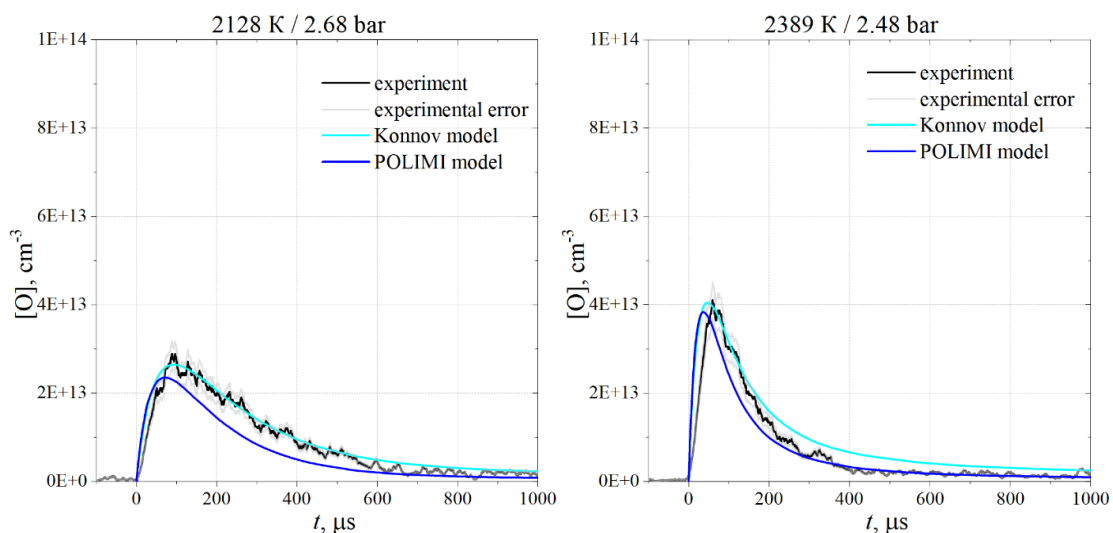


Рисунок 3.11. Экспериментальные и численные концентрационно-временные профили образования и потребления О-атомов в смеси **10 ppm и-пропанола + 10 ppm N₂O + Ar** в **среднетемпературном диапазоне исследований**.

В среднетемпературном диапазоне также наблюдается близкое согласие экспериментальных и численных данных как в локальных пиках концентрации, так и в динамике потребления О-атомов.

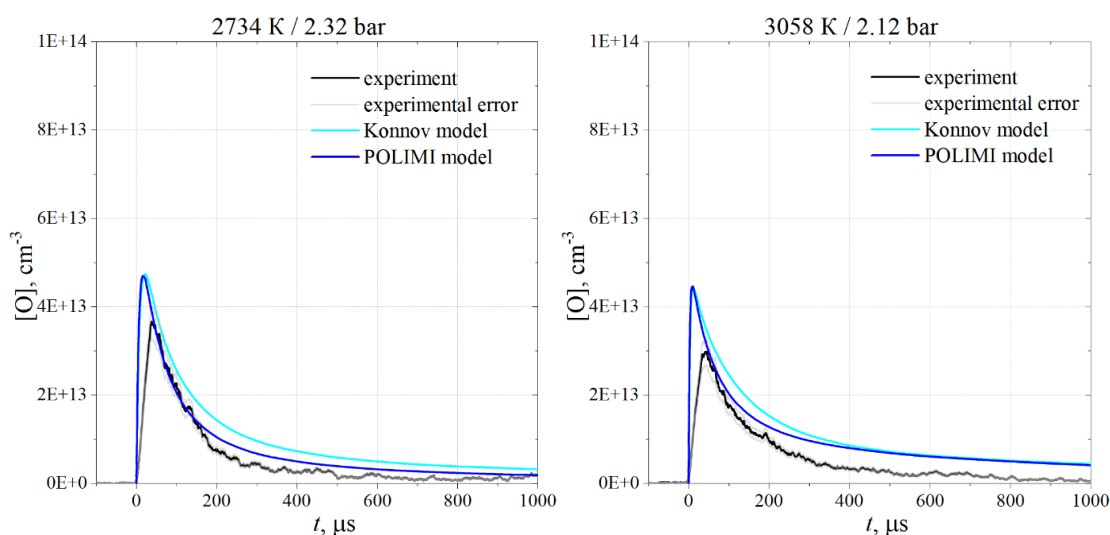


Рисунок 3.12. Экспериментальные и численные концентрационно-временные профили образования и потребления О-атомов в смеси **10 ppm и-пропанола + 10 ppm N₂O + Ar** в высокотемпературном диапазоне исследований.

В высокотемпературном диапазоне наблюдается некоторое расхождение моделей с экспериментальными результатами, которое увеличивается с температурой; видно превышение расчетных значений концентрационных пиков атомарного кислорода при сохранении точности предсказаний динамики потребления О-атомов и-пропанолом и продуктами его распада.

Резюмируя, можно сказать, что окисление 10 ppm и-пропанола отлично описывается обеими моделями, и имеет высокую точность во всем исследуемом диапазоне температур с незначительным расхождением между моделями; экспериментальные данные по окислению 10 ppm и-пропанола в низком и среднетемпературном диапазонах описываются менее точно; можно отметить, что предсказательная точность модели Коннова выше в НТ и СТ диапазонах, в ВТ условиях несколько более предпочтительна модель Полими.

3.2.2 Н-бутанол с N₂O

На рисунках 3.13–3.15 ниже показаны отдельные измеренные и численно смоделированные профили образования и потребления [O] при окислении 10 ppm н-бутанола с 10 ppm N₂O в Ar при соответствующих температурах и давлениях.

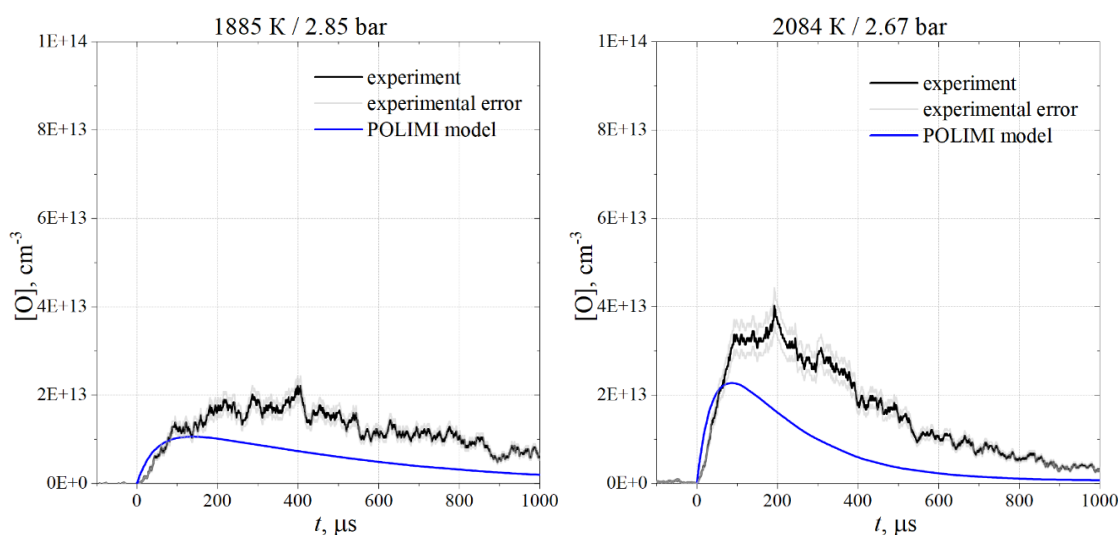


Рисунок 3.13. Экспериментальные и численные концентрационно-временные профили образования и потребления О-атомов в смеси **10 ppm н-бутанола + 10 ppm N₂O + Ar** в **низкотемпературном диапазоне исследований.**

В низкотемпературном диапазоне модель Полими находится в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными, ошибаясь во времени и величине формирования локальных концентрационных пиков О-атомов, тем не менее точно описывая скорость потребления атомарного кислорода н-бутанолом и продуктами его распада.

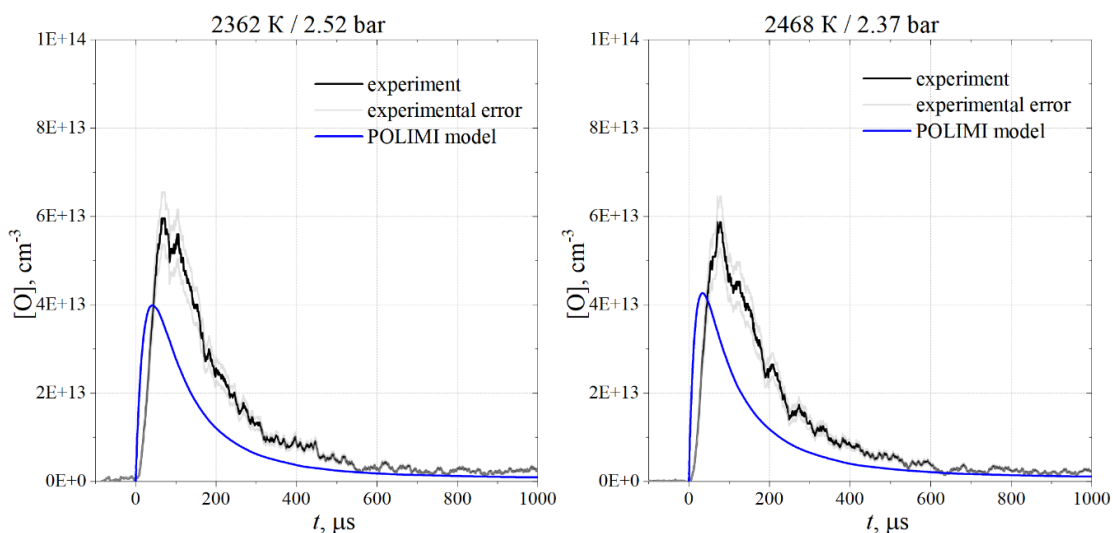


Рисунок 3.14. Экспериментальные и численные концентрационно-временные профили образования и потребления О-атомов в смеси **10 ppm н-бутанола + 10 ppm N₂O + Ar** в **среднетемпературном диапазоне исследований.**

Среднетемпературный диапазон окисления н-бутанола описывается моделью удовлетворительно, подобно низкотемпературному, с ошибкой в локальных пиках концентрации при точном описании скоростей потребления О-атомов после достижения

пиковой концентрации атомарного кислорода; можно отметить аналогичное, наблюдаемое в смесях с пропанолами, улучшение предсказательной способности модели при повышении температуры с 2362 К, до 2468 К, где наблюдается сокращение расхождений значений локальных пиков концентрации атомарного кислорода.

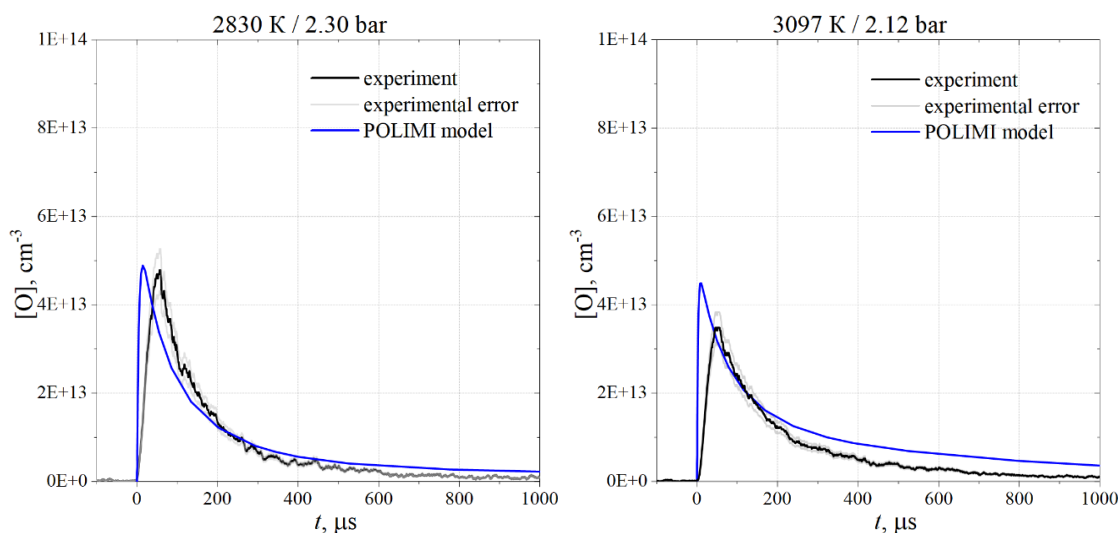


Рисунок 3.15. Экспериментальные и численные концентрационно-временные профили образования и потребления О-атомов в смеси **10 ppm н-бутанола + 10 ppm N₂O + Ar** в высокотемпературном диапазоне исследований.

Характерное улучшение предсказательной способности модели Полими с повышением температуры, отмеченное в среднетемпературном диапазоне приводит к тому, что высокотемпературный диапазон окисления отлично описывается при температуре в 2830 К, точно воспроизводя, в рамках экспериментальной погрешности, как локальный пик концентрации, так и динамику потребления атомарного кислорода н-бутанолом и продуктами его распада, тем не менее, с дальнейшим повышением температуры до 3097 К, наблюдается небольшое превышение расчетных значений локального концентрационного пика О-атомов.

Можно сказать, что модель Полими хорошо подходит для описания ВТ области окисления н-бутанола атомарным кислородом, однако обладает слабыми предсказательными способностями по мере снижения температуры, то есть в СТ и НТ областях.

3.2.3 Изомеры пентанола

3.2.3.1 Н-пентанол с N₂O

На рисунках 3.16–3.18 показаны отдельные измеренные и численно смоделированные профили образования и потребления [O] при окислении 10 ppm н-пентанола с 10 ppm N₂O в Ar при соответствующих температурах и давлениях.

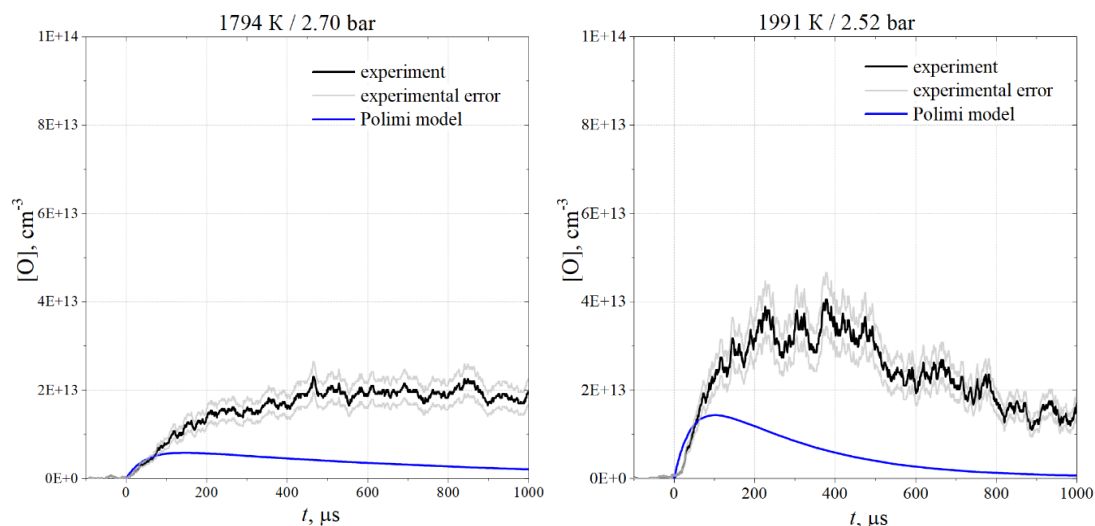


Рисунок 3.16. Экспериментальные и численные концентрационно-временные профили образования и потребления O-атомов в смеси **10 ppm н-пентанола + 10 ppm N₂O + Ar** в **низкотемпературном диапазоне исследований.**

В низкотемпературном диапазоне модель Полими находится в плохом согласии с экспериментальными данными, сильно ошибаясь во времени и величине формирования локальных концентрационных пиков O-атомов, при этом качественно описывая динамику потребления атомарного кислорода н-пентанолом и продуктами его распада.

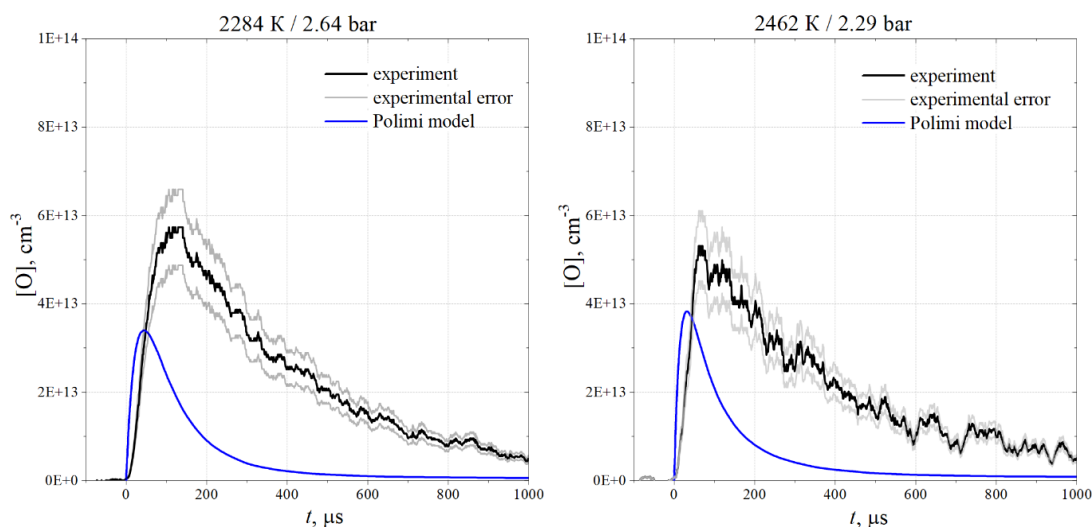


Рисунок 3.17. Экспериментальные и численные концентрационно-временные профили образования и потребления О-атомов в смеси **10 ppm н-пентанола + 10 ppm N₂O + Ar** в **среднетемпературном диапазоне исследований.**

Среднетемпературный диапазон окисления н-пентанола описывается моделью удовлетворительно, с ошибкой в локальных пиках концентрации при адекватном описании скоростей потребления О-атомов по достижении его пиковой концентрации; можно отметить аналогичное, наблюдаемое в смесях с пропанолами и бутанолом, улучшение предсказательной способности модели при повышении температуры с 2284 К, до 2462 К, где наблюдается сокращение расхождений значений локальных пиков концентрации атомарного кислорода.

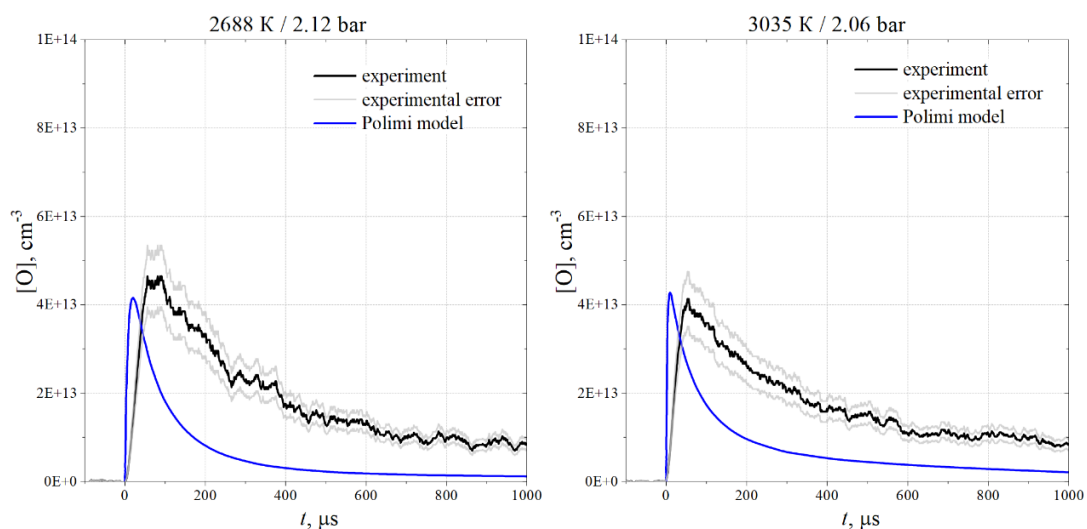


Рисунок 3.18. Экспериментальные и численные концентрационно-временные профили образования и потребления О-атомов в смеси **10 ppm н-пентанола + 10 ppm N₂O + Ar** в **высокотемпературном диапазоне исследований.**

С дальнейшим повышением температуры модель Полими точно описывает локальные пики концентрации атомарного кислорода в пределах экспериментальной погрешности, однако наблюдается усиливающееся расхождение между экспериментальными и численными результатами в области активного потребления О-атомов н-пентанолом и продуктами его распада.

3.2.3.2 И-пентанол с N₂O

На рисунках 3.19-3.21 показаны отдельные измеренные и численно смоделированные профили образования и потребления [O] при окислении 10 ppm и-пентанола с 10 ppm N₂O в Ar при соответствующих температурах и давлениях.

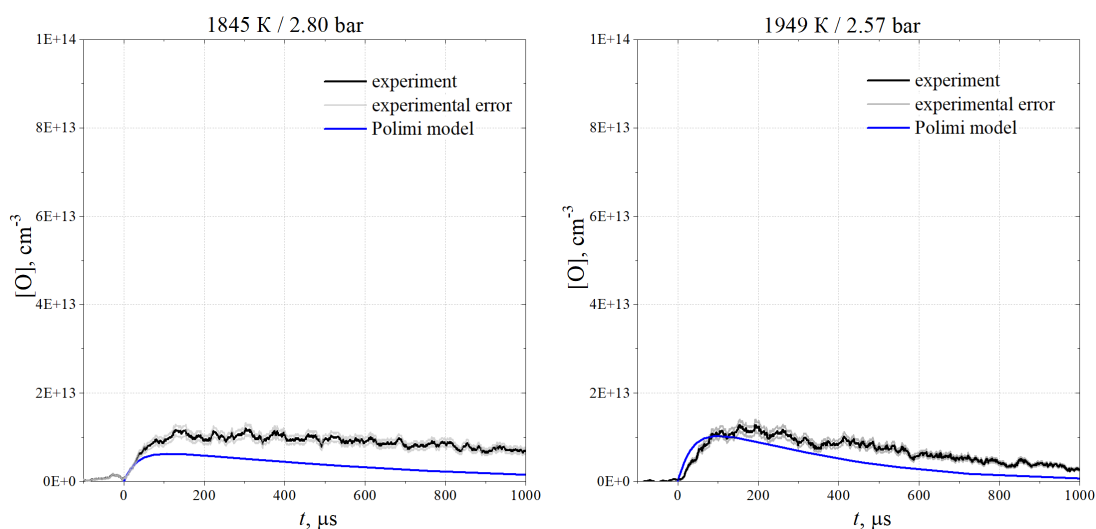


Рисунок 3.19. Экспериментальные и численные концентрационно-временные профили образования и потребления О-атомов в смеси **10 ppm и-пентанола + 10 ppm N₂O + Ar** в **низкотемпературном диапазоне исследований.**

В низкотемпературном диапазоне модель Полими находится в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными; при 1845 К ошибается во времени и величине формирования О-атомов в течение всего экспериментального наблюдения, тем не менее качественно воспроизводит концентрационно-временной профиль образования и потребления О-атомов; в хорошем согласии при 1949 К, точно воспроизводит формирование локального концентрационного пика и несколько ошибается в воспроизведении динамики потребления атомарного кислорода.

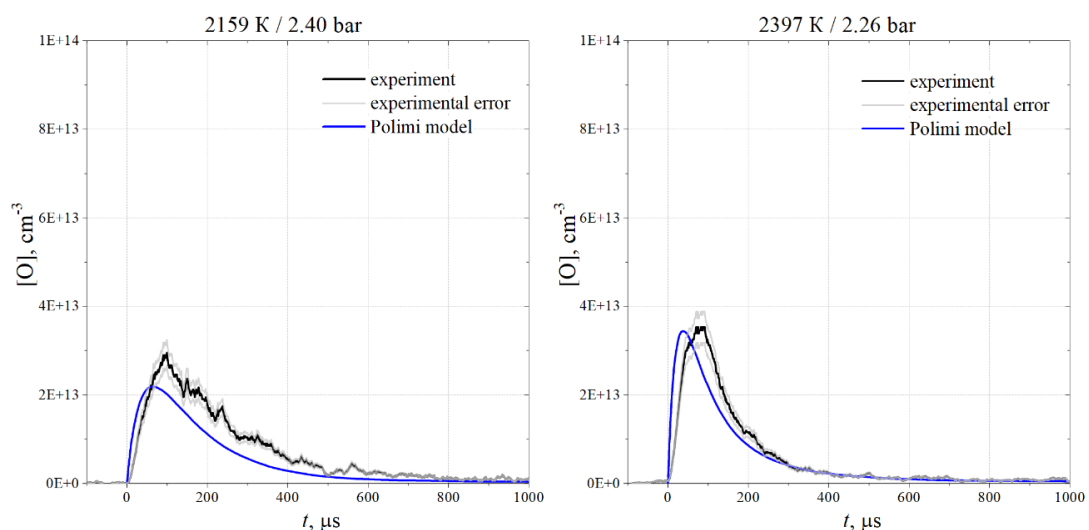


Рисунок 3.20. Экспериментальные и численные концентрационно-временные профили образования и потребления О-атомов в смеси **10 ppm и-пентанола + 10 ppm N₂O + Ar** в **среднетемпературном диапазоне исследований.**

Среднетемпературный диапазон окисления и-пентанола описывается моделью достаточно точно, с небольшой ошибкой в локальных пиках концентрации при полном описании динамики потребления О-атомов после достижения пиковой концентрации атомарного кислорода; можно отметить аналогичное, наблюдаемое в смесях с пропанолами и бутанолом, улучшение предсказательной способности модели при повышении температуры с 2159 К, до 2397 К, где наблюдается сокращение расхождений значений локальных пиков концентрации атомарного кислорода.

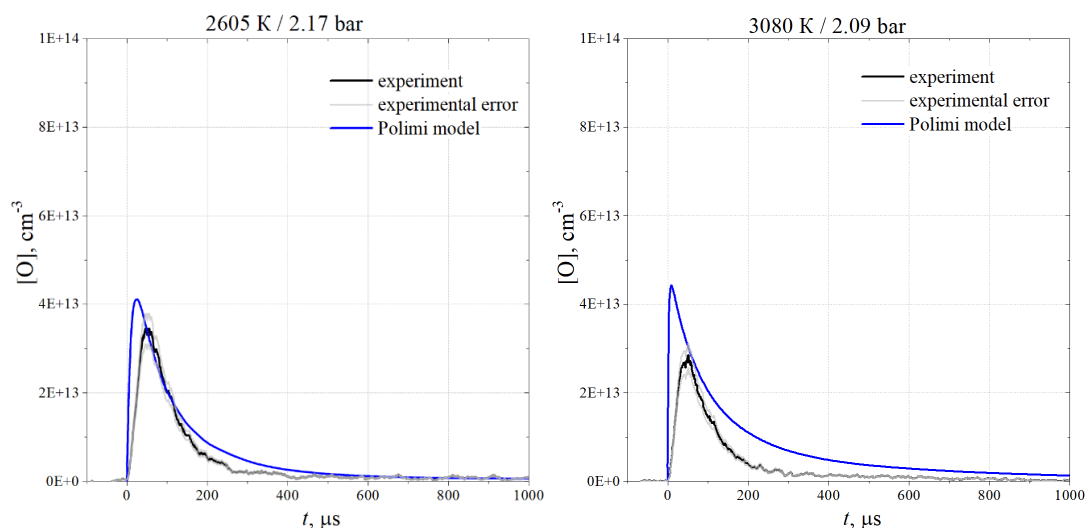


Рисунок 3.21. Экспериментальные и численные концентрационно-временные профили образования и потребления О-атомов в смеси **10 ppm и-пентанола + 10 ppm N₂O + Ar** в высокотемпературном диапазоне исследований.

С дальнейшим повышением температуры модель Полими начинает превышать экспериментальные значения в локальных пиках концентрации атомарного кислорода с усилением расхождений между экспериментальными и численными данными по мере роста температуры, при этом достаточно точно описывая динамику потребления О-атомов и-пентанолом и продуктами его распада.

Можно заключить, что модель Полими хорошо описывает окисление и-пентанола во всем исследуемом диапазоне температур, начиная ошибаться «по краям» НТ и ВТ диапазонов; и-пентанол плохо описывается в НТ диапазоне, удовлетворительно в СТ и ВТ диапазонах.

3.2.3.3 И-пентанол с O₂

На рисунках 3.22-3.24 показаны отдельные измеренные и численно смоделированные профили образования и потребления [O] при окислении 10 ppm и-пентанола с 10 ppm O₂ в Ar при соответствующих температурах и давлениях.

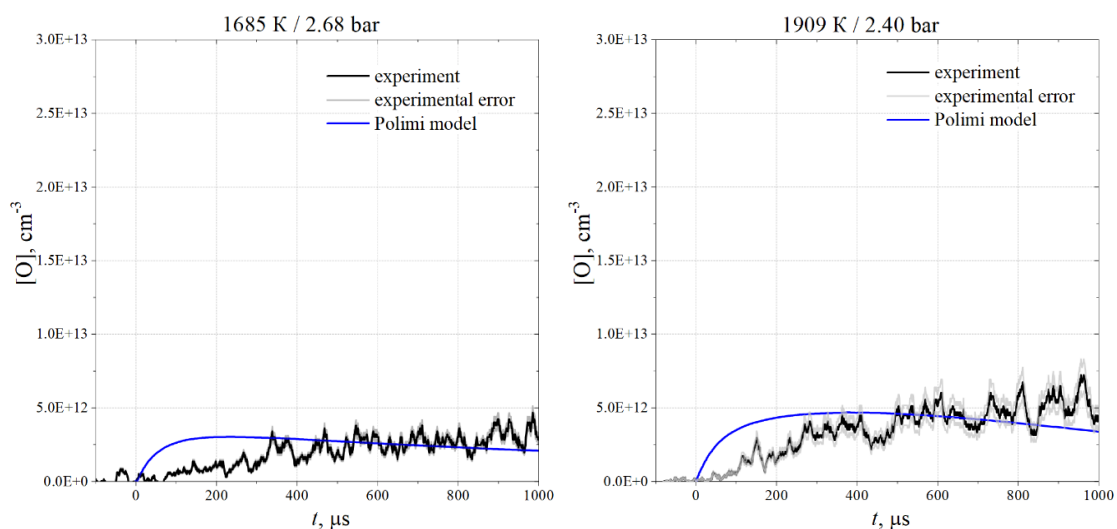


Рисунок 3.22. Экспериментальные и численные концентрационно-временные профили образования и потребления О-атомов в смеси **10 ppm н-пентанола + 10 ppm O₂ + Ar** в низкотемпературном диапазоне исследований.

В низкотемпературном диапазоне модель Полими находится в адекватном согласии с экспериментальными данными, удовлетворительно описывая скорость образования О-атомов и корректно предсказывая общий уровень их концентрации.

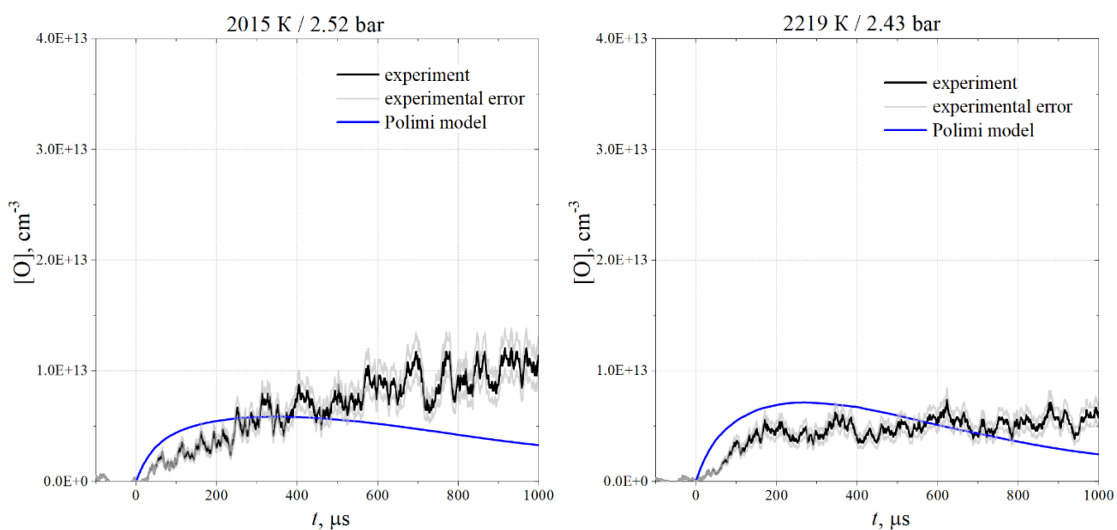


Рисунок 3.23 Экспериментальные и численные концентрационно-временные профили образования и потребления О-атомов в смеси **10 ppm н-пентанола + 10 ppm O₂ + Ar** в среднетемпературном диапазоне исследований.

Среднетемпературный диапазон окисления н-пентанола описывается моделью слабо, с ошибкой как в скорости образования атомарного кислорода, так и в общем профиле, предсказывая медленное формирование пика О-атомов, который не наблюдается в эксперименте.

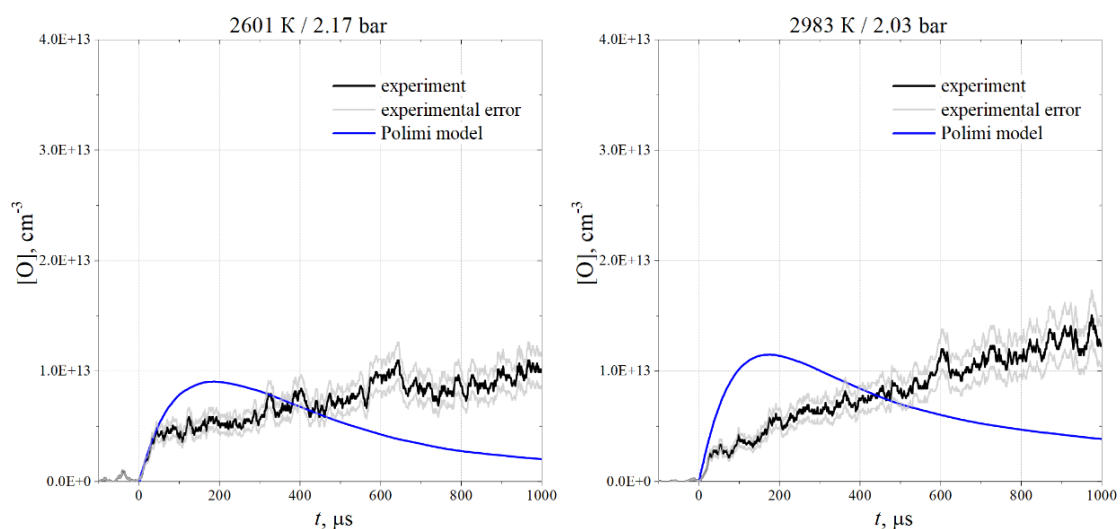


Рисунок 3.24. Экспериментальные и численные концентрационно-временные профили образования и потребления О-атомов в смеси **10 ppm н-пентанола + 10 ppm O₂ + Ar** в высокотемпературном диапазоне исследований.

С дальнейшим повышением температуры модель Полими хорошо описывает первичную скорость образования О-атомов при окислении н-пентанола, однако после 50 микросекунд экспериментальные и смоделированные профили начинают сильно расходиться, опять же воспроизводя отсутствующие 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.

3.2.3.4 И-пентанол с O₂

На рисунках 3.25-3.27 показаны отдельные измеренные и численно смоделированные профили образования и потребления [O] при окислении 10 ppm и-пентанола с 10 ppm O₂ в Ar при соответствующих температурах и давлениях.

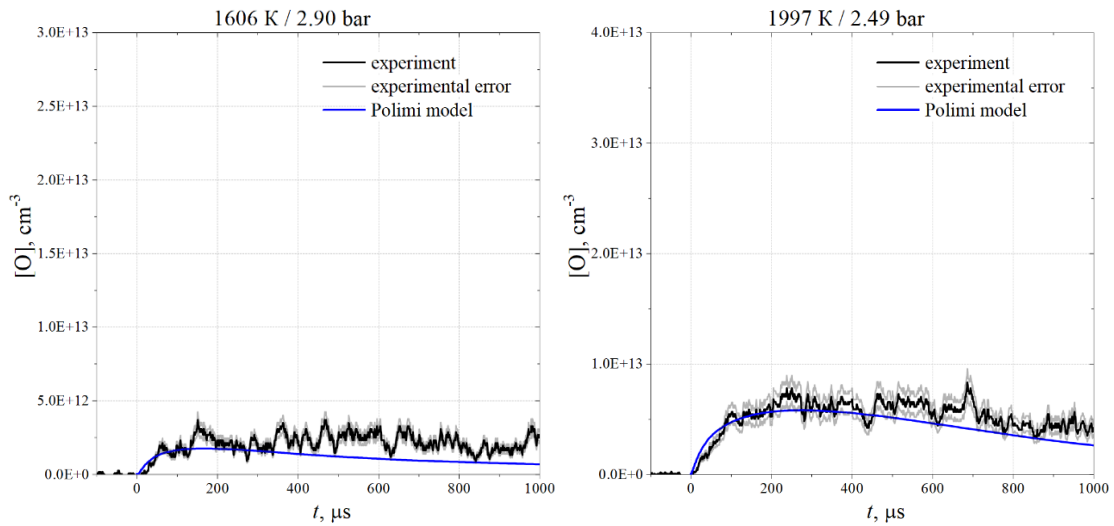


Рисунок 3.25. Экспериментальные и численные концентрационно-временные профили образования и потребления О-атомов в смеси **10 ppm и-пентанола + 10 ppm O₂ + Ar** в низкотемпературном диапазоне исследований.

В низкотемпературном диапазоне модель Полими находится в хорошем согласии с экспериментальными данными, адекватно воспроизводя формирование О-атомов в течение всего экспериментального наблюдения в рамках экспериментальной погрешности.

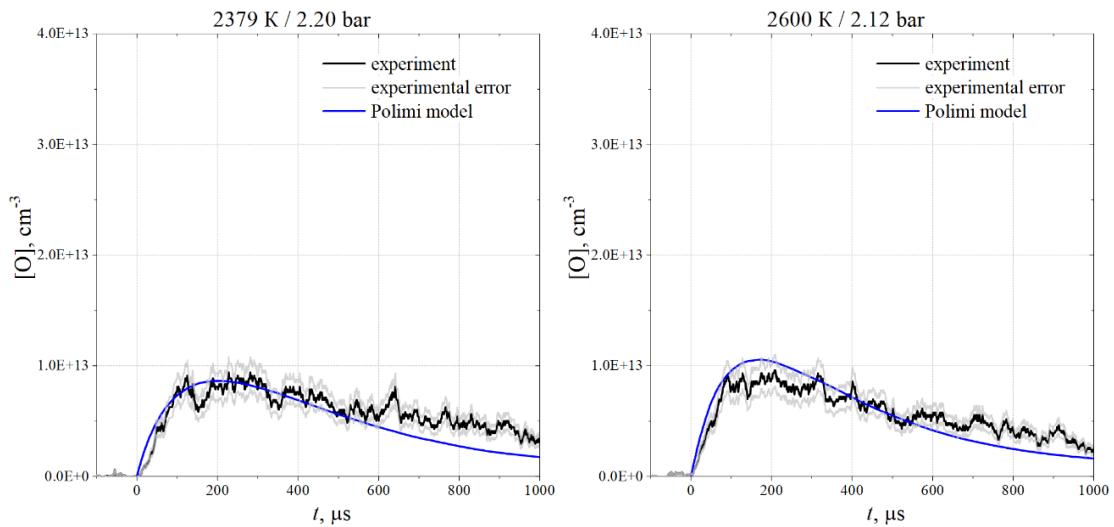


Рисунок 3.26. Экспериментальные и численные концентрационно-временные профили образования и потребления О-атомов в смеси **10 ppm и-пентанола + 10 ppm O₂ + Ar** в среднетемпературном диапазоне исследований.

Среднетемпературный диапазон окисления 10 ppm и-пентанола описывается моделью достаточно точно, с полным описанием динамики потребления и образования О-атомов.

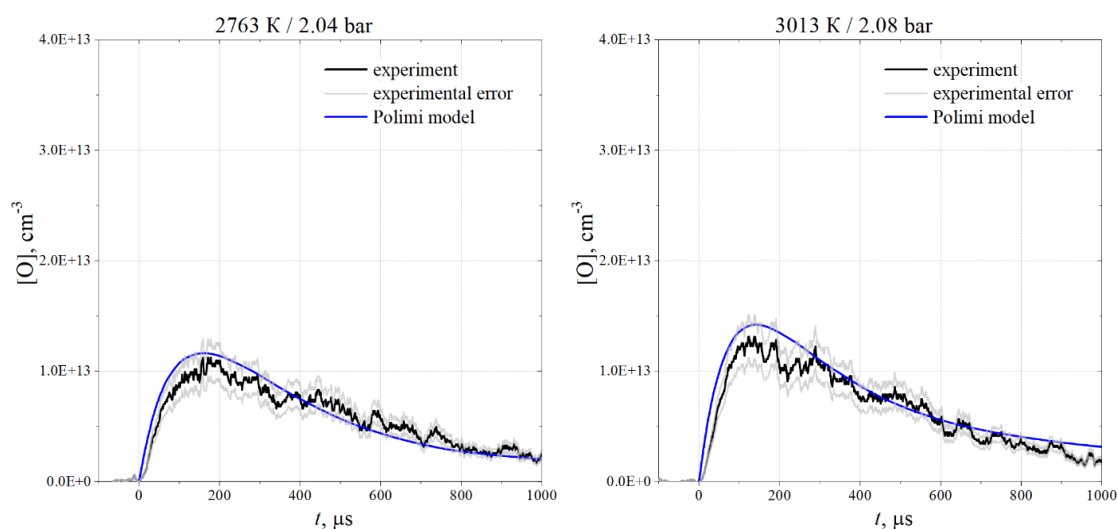


Рисунок 3.27. Экспериментальные и численные концентрационно-временные профили образования и потребления О-атомов в смеси **10 ppm и-пентанола + 10 ppm O₂ + Ar** в высокотемпературном диапазоне исследований.

С дальнейшим повышением температуры модель Полими сохраняет свою высокую предсказательную способность, воспроизводя как локальные пики концентрации атомарного кислорода, так и динамику потребления О-атомов и-пентанолом и продуктами его распада.

Можно заключить, что модель Полими прекрасно описывает окисление и-пентанола во всем исследуемом диапазоне температур в рамках экспериментальной погрешности; и-пентанол количественно описывается в НТ диапазоне, однако как в СТ, так и ВТ диапазонах не наблюдается ни качественного, ни количественного согласия с экспериментальными данными.

3.2.4 Диметиловый эфир с N₂O

На рисунках 3.28-3.30 показаны отдельные измеренные и численно смоделированные профили образования и потребления [O] при окислении 10 ppm диметилового эфира с 10 ppm N₂O в Ar при соответствующих температурах и давлениях.

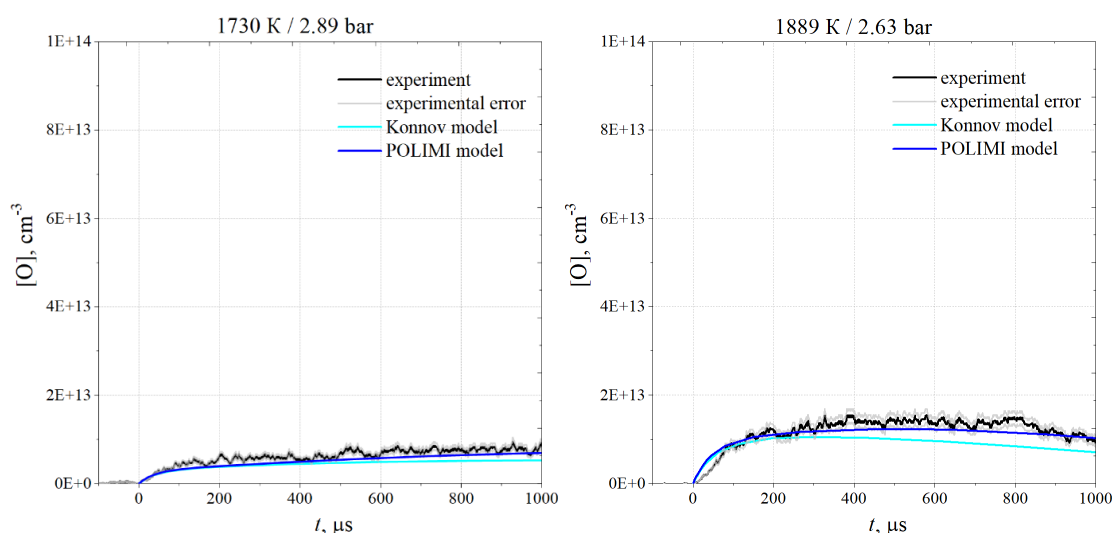


Рисунок 3.28. Экспериментальные и численные концентрационно-временные профили образования и потребления О-атомов в смеси **10 ppm** диметилового эфира + **10 ppm** N_2O + **Ar** в низкотемпературном диапазоне исследований.

В низкотемпературном диапазоне обе модели находятся в отличном согласии с экспериментальными данными, точно воспроизводя динамику образования и потребления О-атомов в течение всего времени наблюдения.

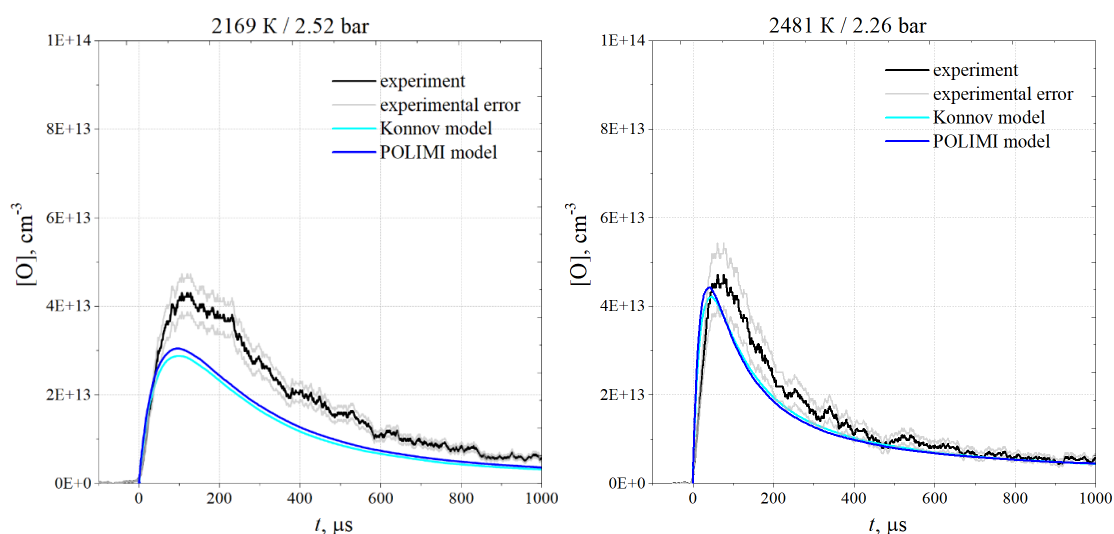


Рисунок 3.29. Экспериментальные и численные концентрационно-временные профили образования и потребления О-атомов в смеси **10 ppm** диметилового эфира + **10 ppm** N_2O + **Ar** в среднетемпературном диапазоне исследований.

Среднетемпературный диапазон окисления диметилового эфира удовлетворительно описывается обеими моделями при температуре 2169 К, с ошибкой в локальных пиках концентрации при полном описании динамики потребления О-атомов; практически идеально при температуре 2481 К, точно воспроизводя как формирование локального пика

концентрации, так и динамику потребления атомарного кислорода; наблюдается аналогичное, наблюдаемое в смесях с пропанолами, бутанолами и пентанолами, улучшение предсказательной способности модели при повышении температуры в СТ диапазоне.

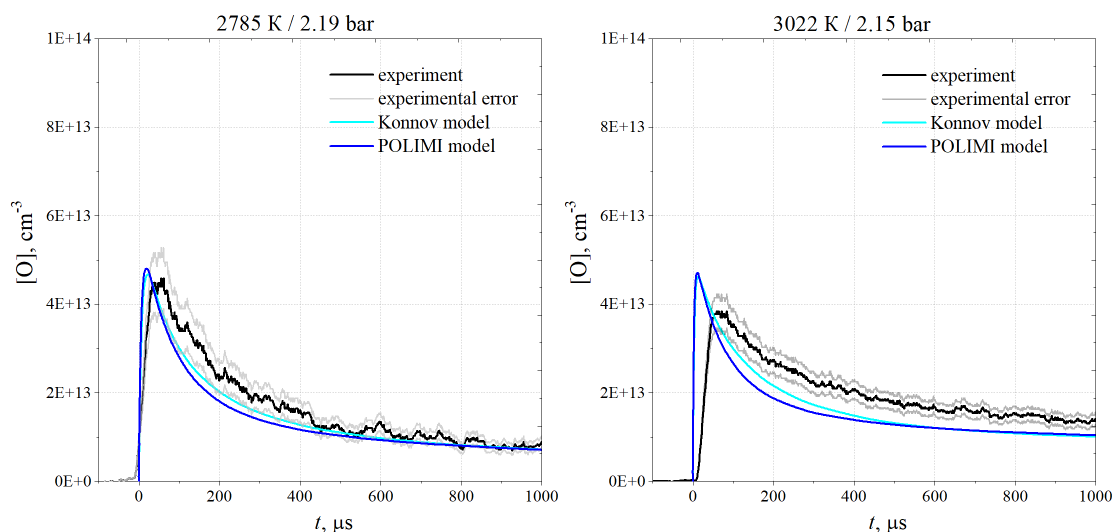


Рисунок 3.30. Экспериментальные и численные концентрационно-временные профили образования и потребления О-атомов в смеси **10 ppm** диметилового эфира + **10 ppm** N₂O + **Ar** в высокотемпературном диапазоне исследований.

Высокая предсказательная способность обеих моделей сохраняется в высокотемпературном диапазоне, точно воспроизводя и локальный пик концентрации, и динамику потребления О-атомов, однако с дальнейшим повышением температуры до 3022 К наблюдается незначительное завышение пика концентрации при сохранении адекватной воспроизводимости динамики потребления О-атомов.

Можно заключить, что обе модели отлично описывают окисление диметилового эфира во всем исследуемом диапазоне температур, начиная несколько ошибаться «по краям» НТ и ВТ диапазонов; также можно отметить, что модель Полими несколько точнее в прогнозировании образования и потребления атомарного кислорода в НТ и СТ диапазонах, в то время как модель Коннова – в ВТ диапазоне.

3.2.5 Биометан с N₂O

На рисунках 3.31-3.33 показаны отдельные измеренные и численно смоделированные профили образования и потребления [O] при окислении 10 ppm метана с 10 ppm N₂O в Ar при соответствующих температурах и давлениях.

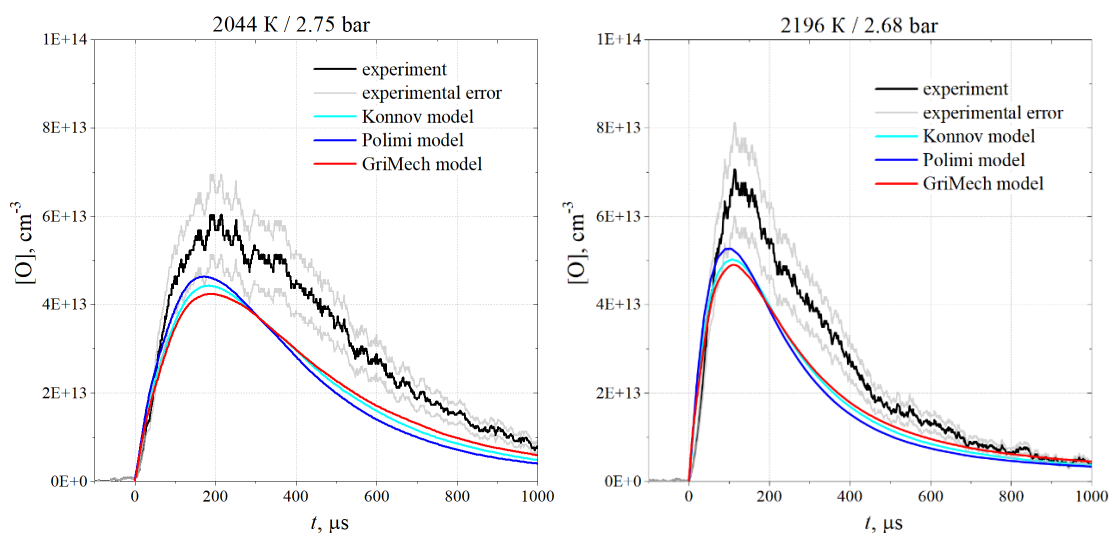


Рисунок 3.31. Экспериментальные и численные концентрационно-временные профили образования и потребления О-атомов в смеси **10 ppm биометана + 10 ppm N₂O + Ar** в **низкотемпературном диапазоне исследований.**

В низкотемпературном диапазоне все модели находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными, несколько ошибаясь в величине локального пика концентрации О-атомов и отлично воспроизводя динамику образования и потребления О-атомов в течение всего времени наблюдения.

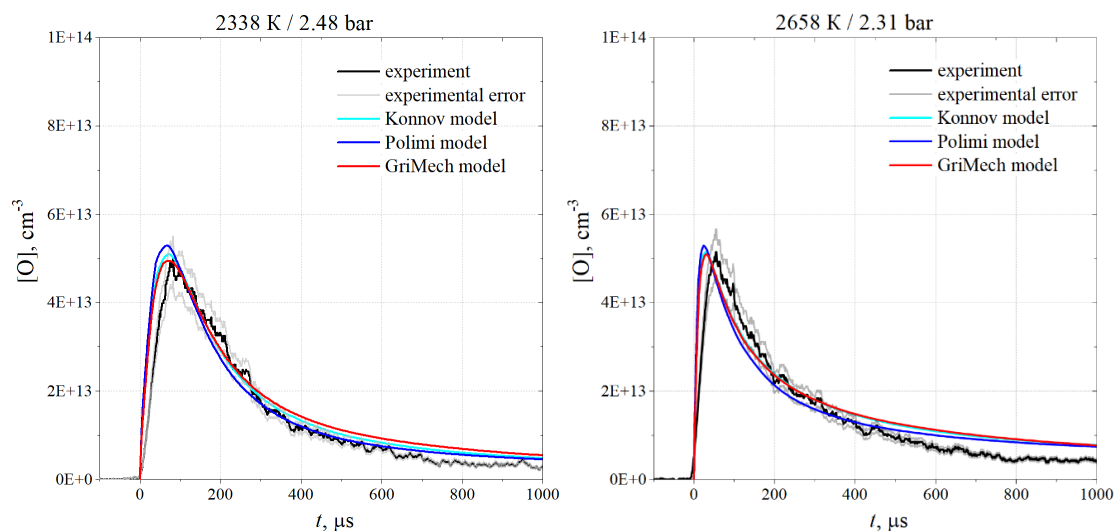


Рисунок 3.32. Экспериментальные и численные концентрационно-временные профили образования и потребления О-атомов в смеси **10 ppm биометана + 10 ppm N₂O + Ar** в **среднетемпературном диапазоне исследований.**

Среднетемпературный диапазон окисления биометана отлично описывается всеми моделями, полностью воспроизводя как формирование локальных пиков концентрации

атомарного кислорода, так и динамику потребления О-атомов биометаном и продуктами его распада в течение всего времени наблюдения.

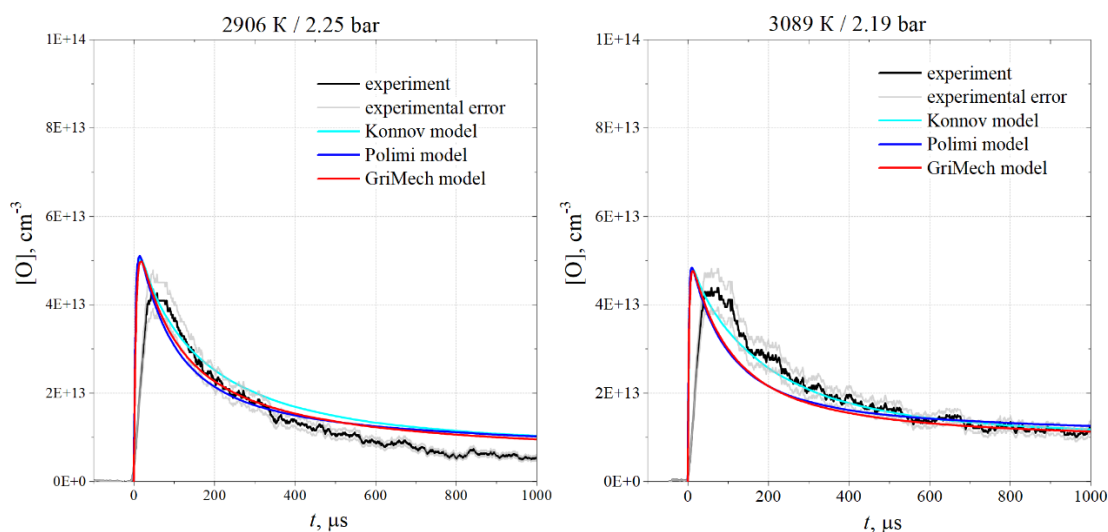


Рисунок 3.33. Экспериментальные и численные концентрационно-временные профили образования и потребления О-атомов в смеси **10 ppm биометана + 10 ppm N₂O + Ar** в высокотемпературном диапазоне исследований.

Высокая предсказательная способность всех моделей сохраняется и в высокотемпературном диапазоне, точно воспроизводя и локальный пик концентрации атомарного кислорода, в пределах экспериментальной погрешности, и динамику потребления О-атомов; однако с дальнейшим повышением температуры до 3089 К наблюдается незначительное расхождение моделей Полими и ГриМек в воспроизведении динамики потребления кислорода, которая, тем не менее, с высокой точностью воспроизводится моделью Коннова.

Можно заключить, что все модели отлично описывают окисление биометана во всем исследуемом диапазоне температур.

3.2.6 Фурановые соединения с O₂

3.2.6.1 Фуран

На рисунках 3.34-3.36 показаны отдельные измеренные и численно смоделированные профили образования и потребления [O] при окислении 10 ppm фурана с 10 ppm O₂ в Ar при соответствующих температурах и давлениях.

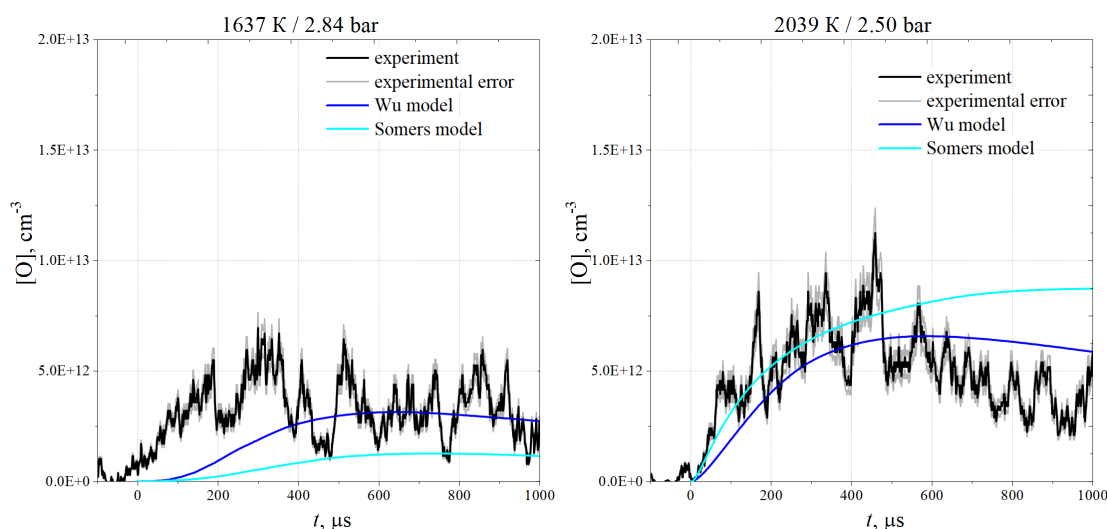


Рисунок 3.34. Экспериментальные и численные концентрационно-временные профили образования и потребления O-атомов в смеси **10 ppm фурана + 10 ppm O₂ + Ar** в низкотемпературном диапазоне исследований.

В низкотемпературном диапазоне обе модели находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными: при температуре 1637 К обе модели сильно ошибаются в скорости образования атомарного кислорода на ранней стадии окисления фурана, более менее воспроизводя стационарный концентрационный уровень; при повышении температуры, внутри НТ диапазона, обе модели хорошо воспроизводят динамику образования атомарного кислорода с небольшим завышением концентрации на поздних стадиях наблюдения.

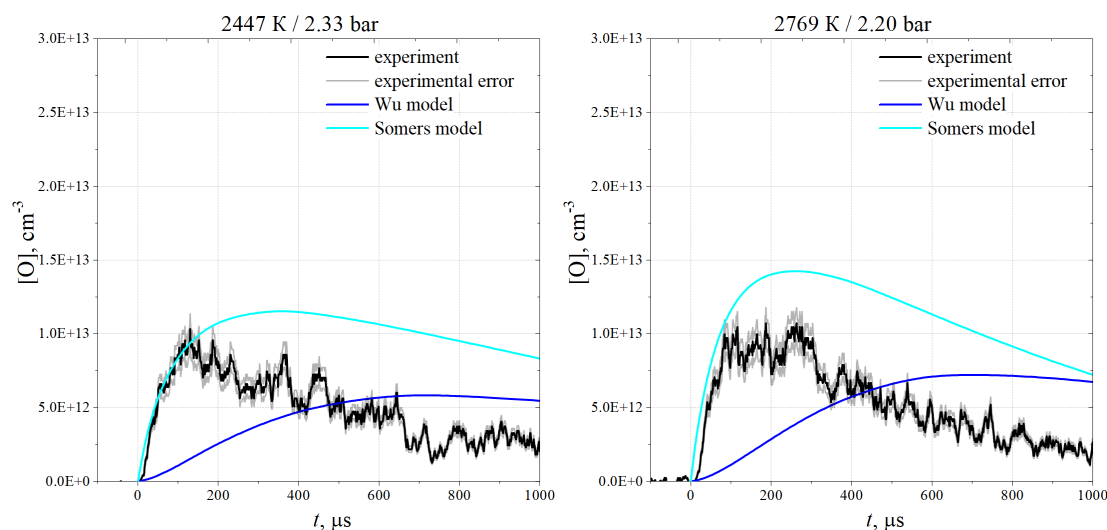


Рисунок 3.35. Экспериментальные и численные концентрационно-временные профили образования и потребления O-атомов в смеси **10 ppm фурана + 10 ppm O₂ + Ar** в среднетемпературном диапазоне исследований.

Среднетемпературный диапазон окисления фурана плохо описывается моделью Ву, не воспроизводя ни динамики образования, ни динамики потребления атомарного кислорода; и удовлетворительно моделью Сомерс, точно воспроизводя образование атомов кислорода на ранней стадии, но недооценивая их потребления, описывая профиль только качественно.

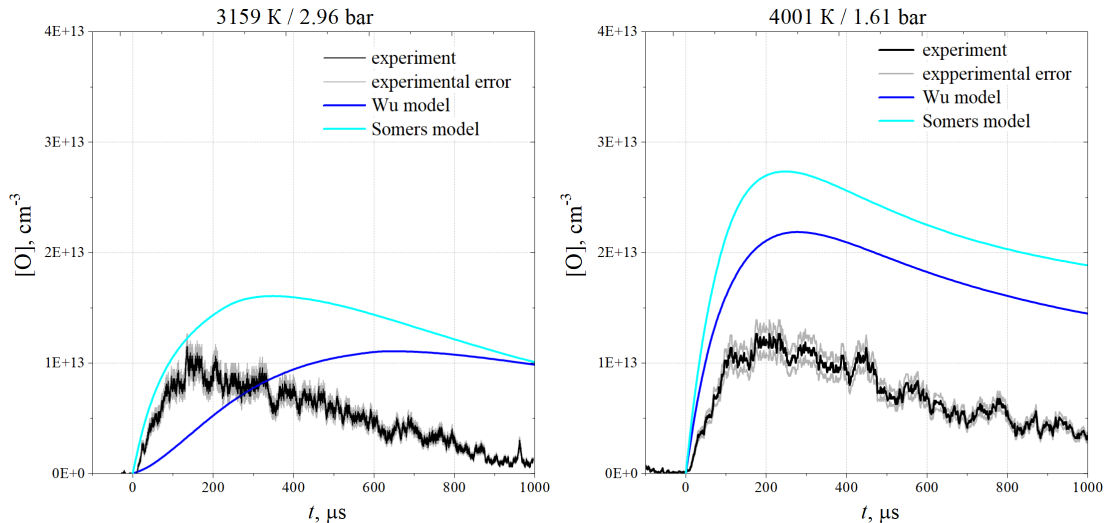


Рисунок 3.36. Экспериментальные и численные концентрационно-временные профили образования и потребления О-атомов в смеси **10 ppm фурана + 10 ppm O₂ + Ar** в высокотемпературном диапазоне исследований.

Высокотемпературный диапазон, с расширением до 4001 К, характеризуется слабыми предсказательными способностями обеих моделей в прогнозировании образования и потребления атомарного кислорода при окислении фурана: обе модели сильно перепредсказывают концентрации, при этом, модель Ву по-прежнему плохо описывает динамику образования О-атомов на ранней стадии, сильно ошибаясь в скорости их образования в начале ВТ диапазона, достаточно точно в середине ВТ диапазона, переоценивая скорость при максимальной исследуемой температуре; модель Сомерс хорошо описывает динамику образования атомов кислорода на ранней стадии в начале ВТ диапазоне, однако с повышением температуры характерно завышает скорость их образования, при этом качественно воспроизводя профили потребления О-атомов.

Можно заключить, что обе модели обладают удовлетворительными предсказательными способностями в НТ области и низкими в СТ и ВТ областях, наращивая ошибки по мере повышения температуры; также можно отметить, что модель Ву несколько более предпочтительна при использовании в НТ и ВТ диапазонах, в то время как модель Сомерс в СТ диапазоне.

3.2.6.2 Тетрагидрофуран

На рисунках 3.37-3.39 показаны отдельные измеренные и численно смоделированные профили образования и потребления $[O]$ при окислении 10 ppm тетрагидрофурана с 10 ppm O_2 в Ar при соответствующих температурах и давлениях.

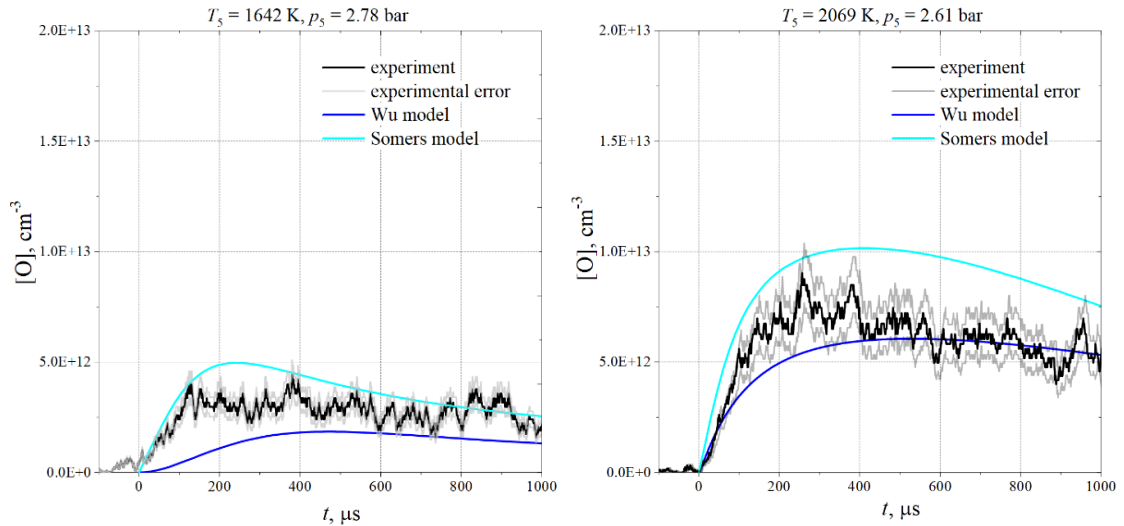


Рисунок 3.37. Экспериментальные и численные концентрационно-временные профили образования и потребления O-атомов в смеси **10 ppm тетрагидрофурана + 10 ppm O_2 + Ar** в низкотемпературном диапазоне исследований.

В низкотемпературном диапазоне обе модели находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными: при температуре 1642 K модель Ву недооценивает скорость образования O-атомов при окислении тетрагидрофурана, в то время как модель Сомерс переоценивает, в рамках экспериментальной погрешности; при повышении температуры внутри НТ диапазона обе модели точнее воспроизводят динамику образования атомарного кислорода с небольшим концентрационным занижением для модели Ву и завышением для модели Сомерс.

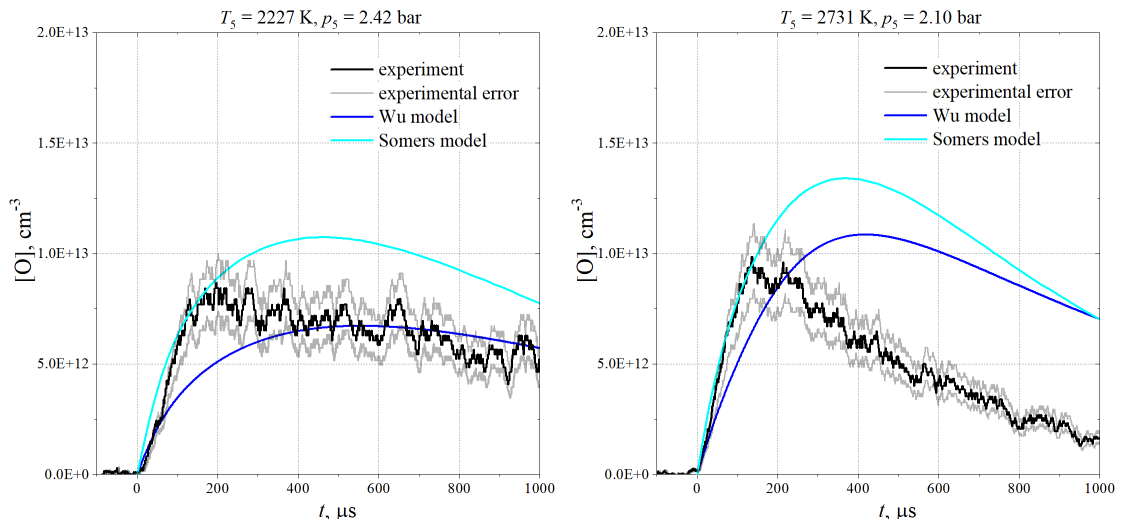


Рисунок 3.38. Экспериментальные и численные концентрационно-временные профили образования и потребления О-атомов в смеси **10 ppm тетрагидрофурана + 10 ppm O₂ + Ar** в среднетемпературном диапазоне исследований.

Среднетемпературный диапазон окисления тетрагидрофурана удовлетворительно описывается обеими моделями; при температуре 2227 К: модель Ву плохо описывает первичную активную динамику образования атомарного кислорода, но адекватно описывает общий уровень концентрации, модель Сомерс более точна в прогнозировании первичного активного образования атомарного кислорода, однако далее расходится с экспериментальными данными в области условно равновесной концентрации О-атомов; с дальнейшим повышением температуры, внутри СТ области, наблюдается дальнейшее расхождение моделей и экспериментальных данных, как в области образования О-атомов, так и в динамике их потребления.

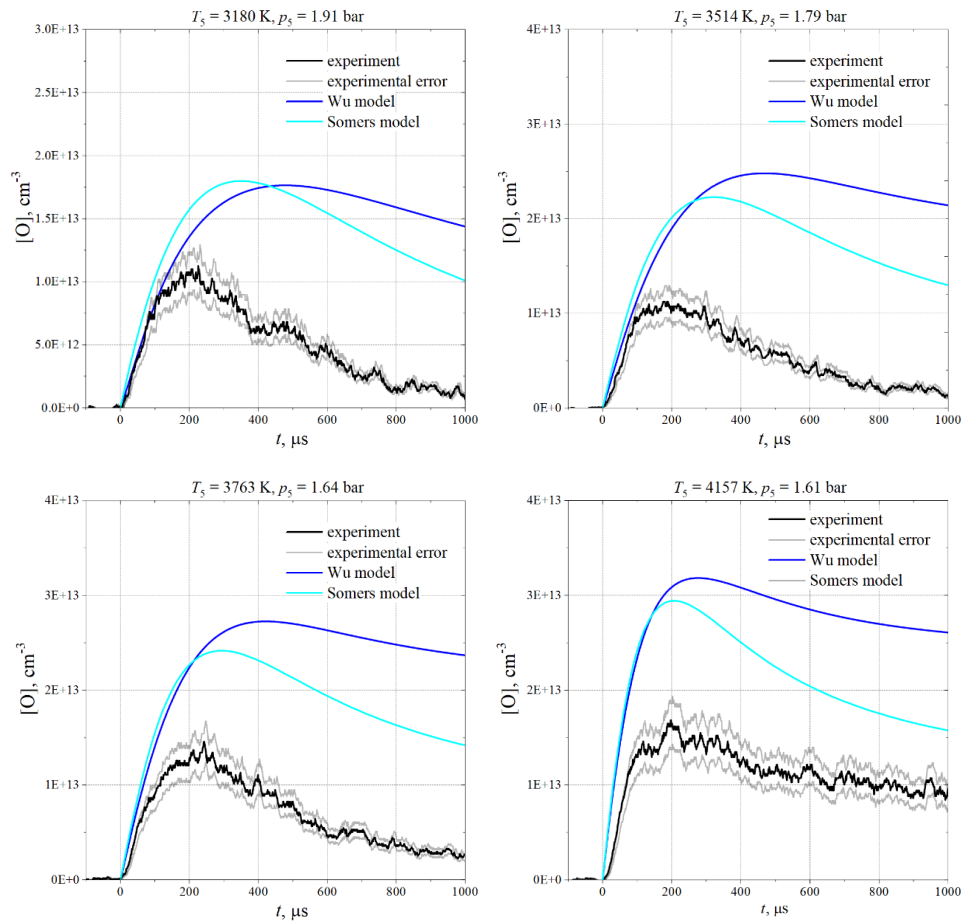


Рисунок 3.39. Экспериментальные и численные концентрационно-временные профили образования и потребления О-атомов в смеси **10 ppm тетрагидрофурана + 10 ppm O₂ + Ar** в высокотемпературном диапазоне исследований.

Высокотемпературный диапазон, с расширением до 4157 К, характеризуется слабыми предсказательными способностями обеих моделей в предсказании образования и потребления атомарного кислорода при окислении тетрагидрофурана: модель Ву сильно ошибается как в локальных концентрационных пиках, так и в динамике потребления О-атомов; модель Сомерс, тем не менее, при такой же в ошибке в формировании локальных пиков концентрации О-атомов, достаточно точно, качественно, описывает форму профиля в области активного потребления атомарного кислорода.

Можно заключить, что обе модели обладают хорошими предсказательными способностями в НТ области, однако слабыми в СТ и ВТ областях, наращивая ошибки по мере повышения температуры; также можно отметить, что модель Ву несколько предпочтительна в использовании в НТ и СТ диапазонах, в то время как модель Сомерс в ВТ диапазоне.

3.3 Результаты кинетического анализа

Для того, чтобы определить специфику протекающей кинетики окисления исследуемых биотоплив как атомарным, так и молекулярным кислородом в различных температурных режимах, были проведены интегральные анализы путей образования и чувствительности при характерных экспериментальных температурах, выбранных внутри соответствующих НТ, СТ и ВТ диапазонов; такие анализы, при возможности, предпочтительно проводились при температурах, где наблюдались наибольшие отклонения экспериментальных и численных результатов (и не проводились для смесей с 1 ppm биотоплива, поскольку эксперименты с содержанием 10 ppm биотоплива, при прочих равных, много более информативны). Временные интервалы, на которых были проведены соответствующие анализы, определялись концентрационными профилями, пример – рисунок 3.40. Каждый профиль разделялся на фазу активного образования атомарного кислорода и фазу его активного потребления: временной интервал фазы активного образования считался от начала экспериментального времени наблюдения до достижения равновесной концентрации О-атомов (более характерно для низкотемпературных экспериментов) или достижения ярко-выраженного локального пика концентрации (более характерно для средне- и высокотемпературных экспериментов); в редких случаях монотонного увеличения концентрации атомарного кислорода (более характерно для экспериментов с окислением молекулярным кислородом) время выбиралось согласно аналогичным соображениям по численным концентрационным профилям; временной интервал фазы активного потребления О-атомов выбирался, соответственно, с конечной точки фазы активного образования и до временной координаты, отображающей падение

концентрации O-атома в e раз, т.е. по времени экспоненциального потребления атомарного кислорода, в редких случаях отсутствия такой точки по причине стационарности, монотонного роста или слабого падения концентрации, выбиралась точка достижения 50% (и так далее) потребления/образования атомарного кислорода после прохождения фазы его активного образования.

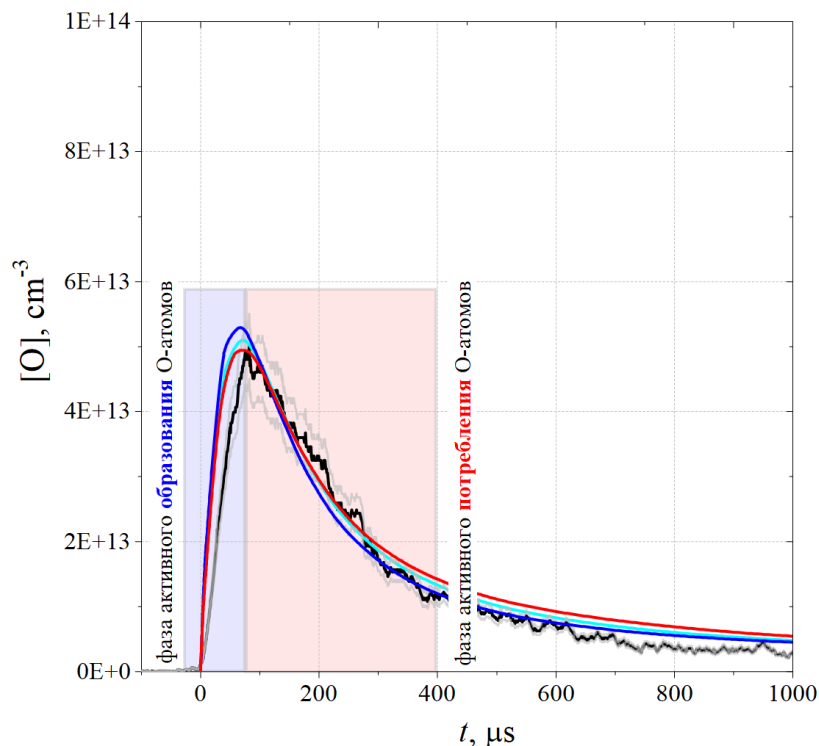


Рисунок 3.40. Пример выбора временных интервалов фазы активного образования атомарного кислорода и фазы его активного потребления для проведения соответствующих анализов путей образования и чувствительности.

3.3.1 Изомеры пропанола

3.3.1.1 Смесь 10 ppm н-пропанола с N₂O

На рисунках 3.41-3.43 приведены анализы путей образования (ROP) и чувствительности (SENS) для смеси 10 ppm н-пропанола с 10 ppm N₂O в Ar при соответствующих температурах внутри низко- средне- и высокотемпературных диапазонов. Диаграммы, поскольку модели Коннова и Полими в основном согласуются в реакционных путях и чувствительностях, приведены только для модели Полими.

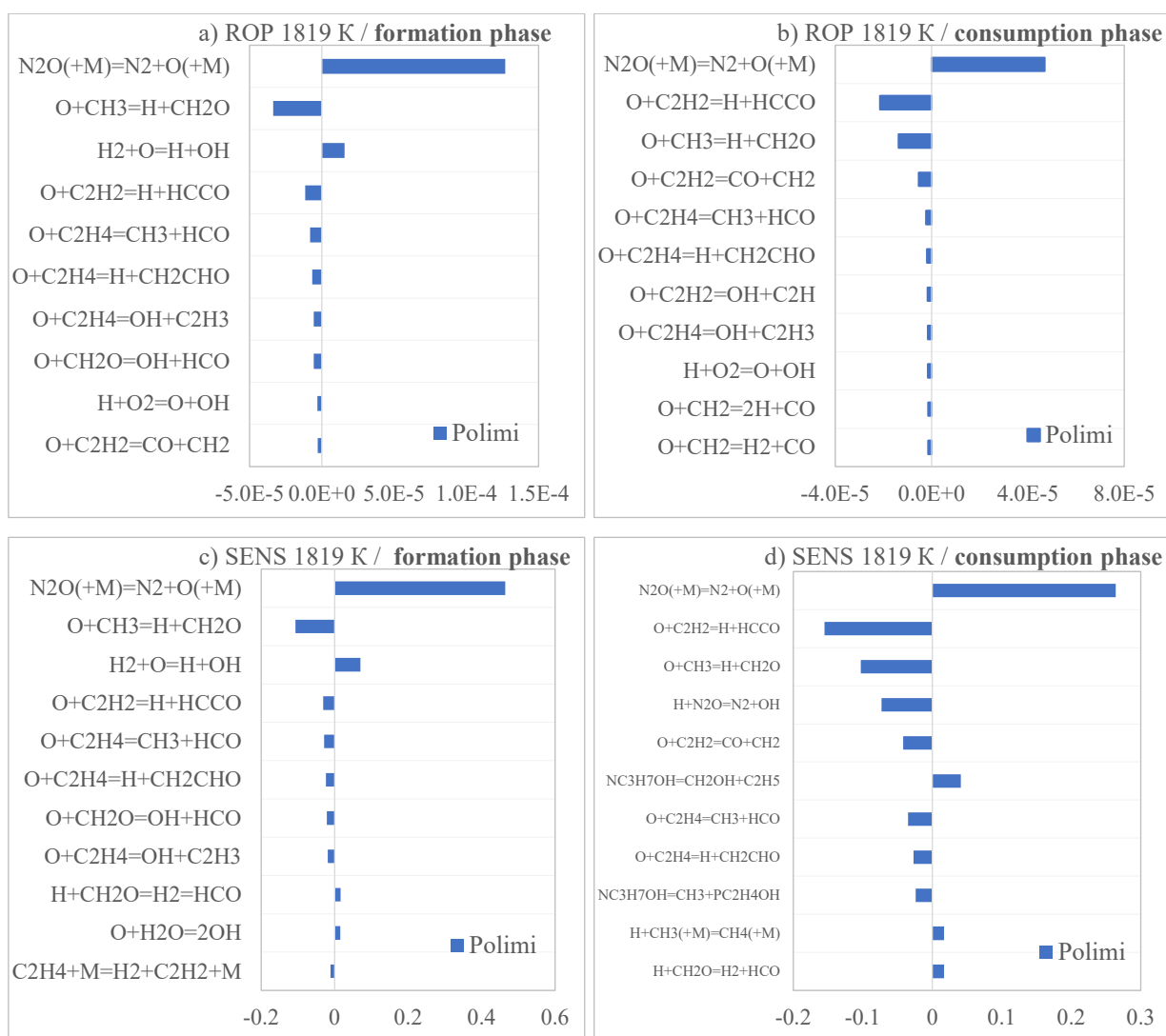


Рисунок 3.41. а, б) Анализ скорости образования [O] по фазам его активного образования (а) и потребления (б) в [кмоль/м³/с]; с, д) Нормализованные коэффициенты чувствительности [O] по фазам его активного образования (с) и потребления (д).

Анализ реакционных путей показывает, что, и в фазе активного образования, и фазе активного потребления, доминирующим источником O-атомов является мономолекулярная диссоциация закиси азота (R1) с небольшой ролью реакции подавления ветвления (R2):



Потребление атомарного кислорода преимущественно определяется реакциями окисления ацетилена (R3, R4) и метильного радикала (R5):

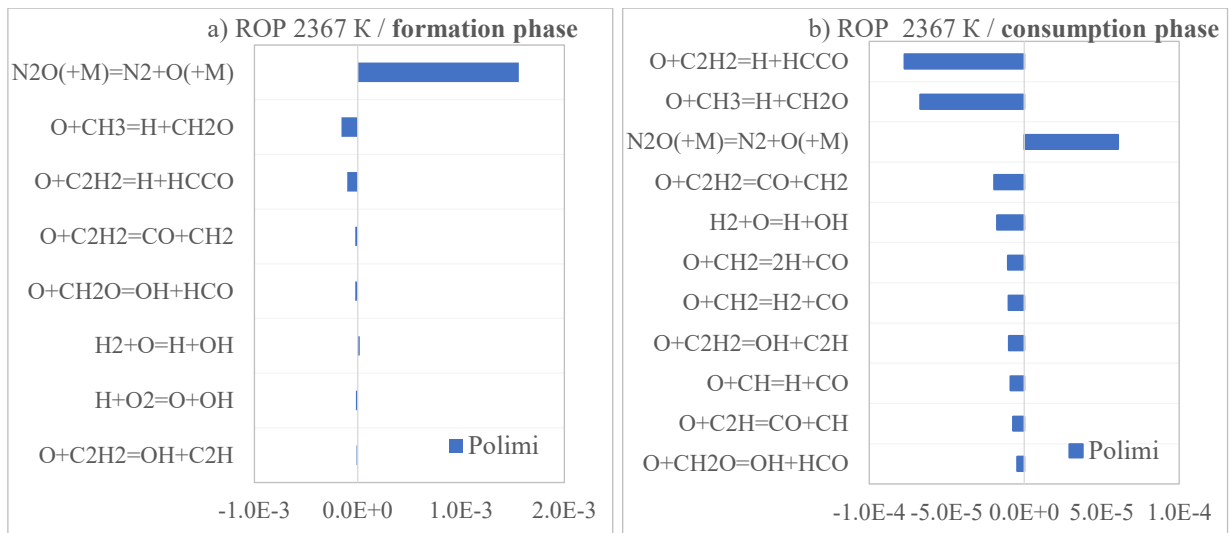




Анализ чувствительности в фазе активного образования разумно показывает определяющую роль реакции мономолекулярного распада N_2O (R1) с много меньшей долей, приходящейся на реакцию подавления ветвления (R2), реакции окисления метильного радикала (R5) и ацетилена (R3, R4); фаза активного потребления O-атомов, в специфике НТ-режима, где диссоциации закиси азота идет достаточно медленно, опять же показывает высокую чувствительность к её мономолекулярной диссоциации (R1), чуть менее чувствительны реакции окисления ацетилена (R3, R4) и метильного радикала (R5), а также реакции первичного мономолекулярного распада н-пропанола (R6, R7) и взаимодействия атома водорода с закисью азота с образованием гидроксильного радикала (R8):



Некоторую чувствительность также показывают и реакции окисления этилена (R9, R10)



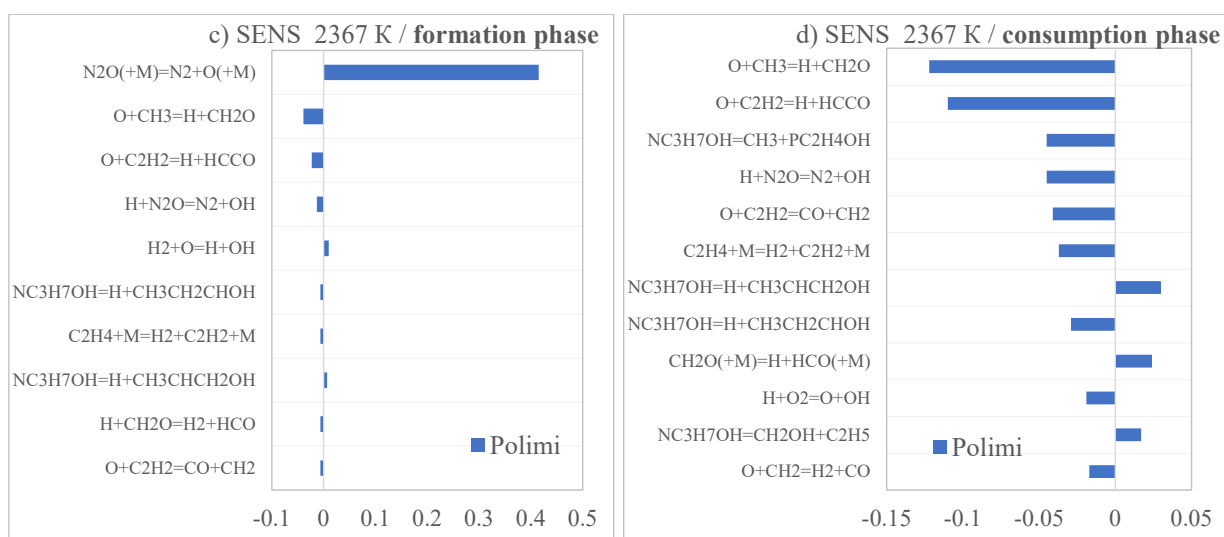


Рисунок 3.42. а, б) Анализ скорости образования [O] по фазам его активного образования (а) и потребления (б) в [кмоль/м³/с]; с, д) Нормализованные коэффициенты чувствительности [O] по фазам его активного образования (с) и потребления (д).

При средних температурах закись азота полностью диссоциирует уже к ~50 микросекундам, поэтому перестает занимать доминирующее положение в фазе активного потребления O-атомов, сохраняя свои позиции при образовании, поскольку это первичный и, чаще всего, единственный значимый источник атомарного кислорода. Поэтому, далее реакция мономолекулярной диссоциации закиси азота не будет обсуждаться, имея в виду приведенные температурные тенденции, отражаемые в анализах как путей образования, так и чувствительности. Основными потребителями O-атомов по-прежнему являются ацетилен (R3, R4) и метильный радикал (R5), к которым, с много меньшими долями, добавляются реакции окисления метилена (R11, R12) и реакция (R2), которая начинает потреблять кислород с образованием двух радикалов, то есть становится реакцией ветвления цепи:



При средних температурах более чувствителен становится канал окисления метильного радикала (R5) и отрыва атома водорода от н-пропанола (R13, R14) при сохранении высокой чувствительности к реакциям окисления ацетилена (R3, R4), несколько заметна становится чувствительность к реакциям мономолекулярного разложения этилена (R15) и формальдегида (R16):



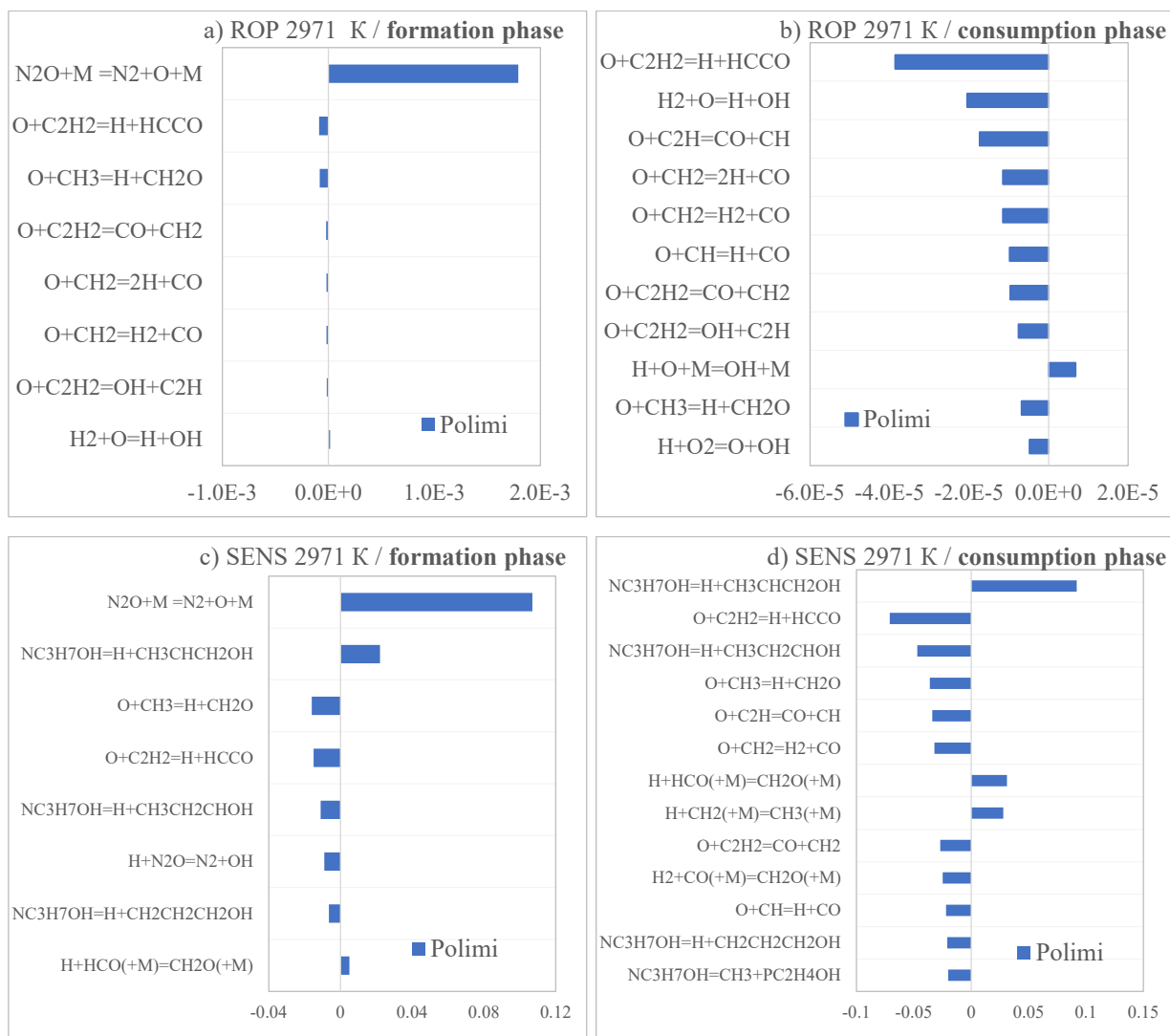


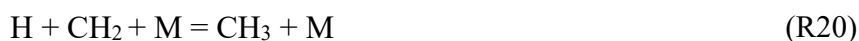
Рисунок 3.43. а, б) Анализ скорости образования [O] по фазам его активного образования (а) и потребления (б) в [кмоль/м³/с]; с, д) Нормализованные коэффициенты чувствительности [O] по фазам его активного образования (с) и потребления (д).

С дальнейшим повышением температуры отчетливо видно, что канал окисления метильного радикала (R5) заменяется каналом ветвления цепи (R2), а также реакциями окисления метилена (R11, R12), этинильного (R17) и СН-радикалов (R18), при сохранении доминирующих позиций окисления ацетилен (R3, R4):



При высоких температурах в фазе образования наблюдается достаточно высокая чувствительность к нескольким реакциям первичного разложения н-пропанола через отрыв водорода, что наблюдалось и СТ диапазоне (R13, R14); фаза активного потребления также чувствительна к реакциям отрыва первичного отрыва водорода от н-пропанола (R13, R14),

реакциям окисления ацетилена (R3, R4), метильного радикала (R5), метилена (R12) и этинильного радикала (R17). Также небольшая чувствительность наблюдается к реакциям мономолекулярного распада формальдегида (R15, R19) и метильного радикала (R20).



3.3.1.2 Смесь 10 ppm и-пропанола с N₂O

На рисунках 3.44-3.46 приведены анализы путей образования и чувствительности для смеси 10 ppm и-пропанола с 10 ppm N₂O в Ar при соответствующих температурах внутри низко- средне- и высокотемпературных диапазонов.

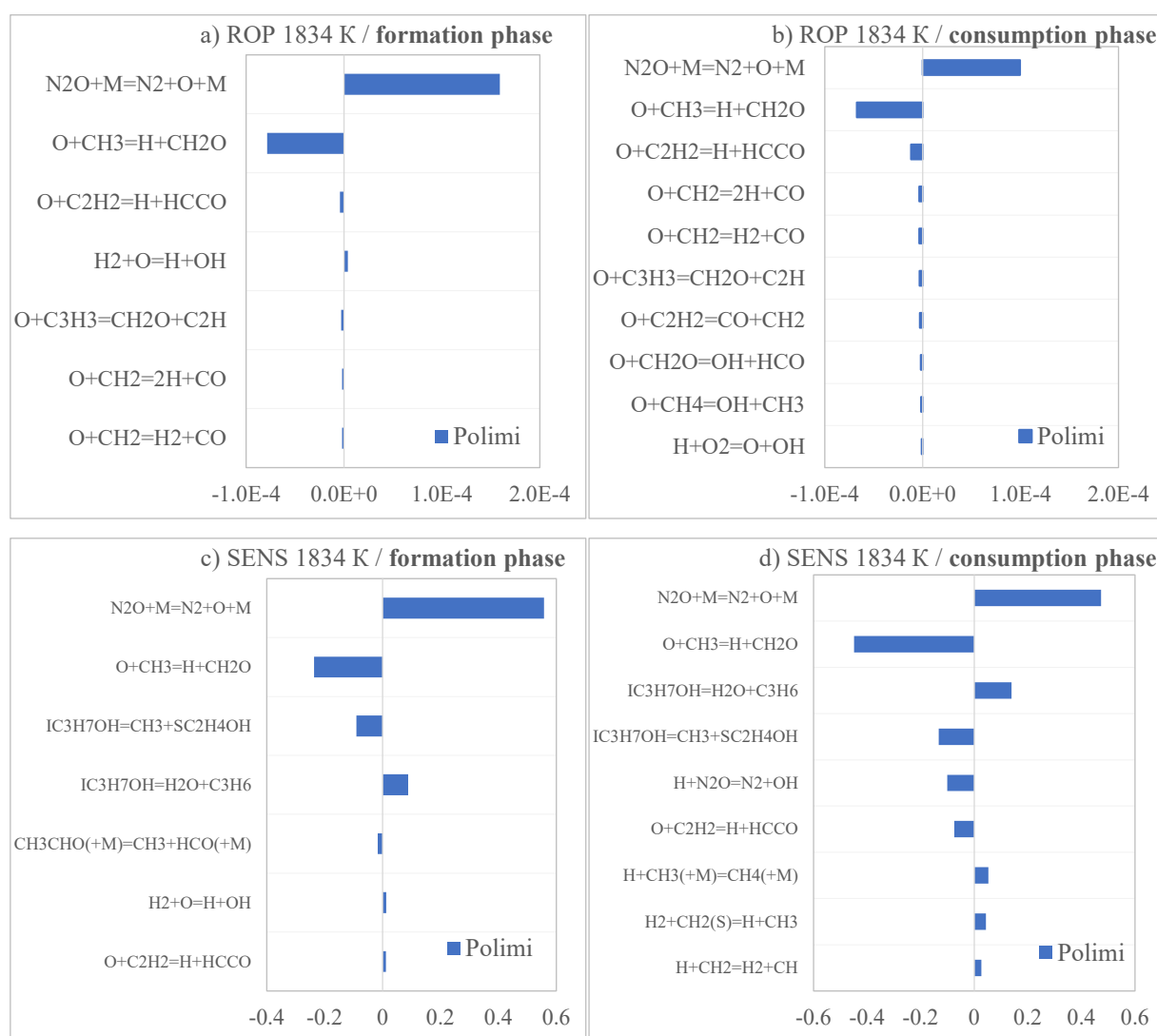


Рисунок 3.44. а, б) Анализ скорости образования [O] по фазам его активного образования (а) и потребления (б) в [кмоль/м³/с]; с, д) Нормализованные коэффициенты чувствительности [O] по фазам его активного образования (с) и потребления (д).

В НТ диапазоне атомарный кислород расходуется преимущественно в реакции окисления метильного радикала (R5) с незначительным вкладом реакций окисления ацетилена (R3, R4) и метилена (R11, R12).

В фазе активного образования кислорода наблюдается чувствительность к реакции окисления метильного радикала (R5) и реакциям мономолекулярного распада и-пропанола (R21, R22); в фазе активного потребления сохраняется чувствительность к мономолекулярному распаду (R21, R22) и окислению метильного радикала (R5), дополняется чувствительностью к основному каналу окисления ацетилена (R3).

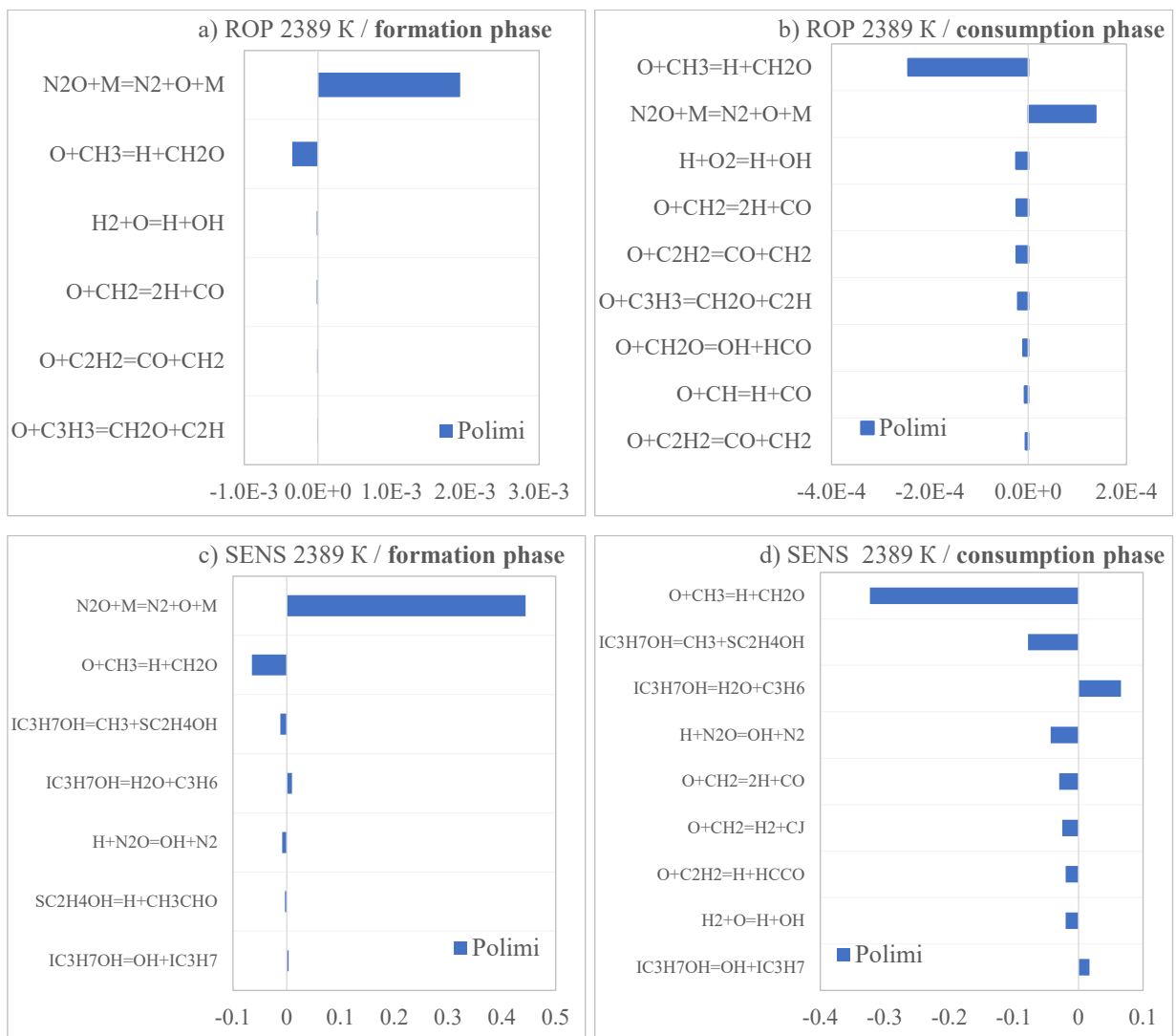


Рисунок 3.45. а, б) Анализ скорости образования [O] по фазам его активного образования (а) и потребления (б) в [кмоль/м³/с]; с, д) Нормализованные коэффициенты чувствительности [O] по фазам его активного образования (с) и потребления (д).

СТ диапазон характеризуется доминирующей ролью окисления метильного радикала в обеих фазах, который является основным потребителем О-атомов (R5), с незначительным вкладом ацетилена (R3, R4) и метилена (R11) на стадии активного потребления атомарного кислорода.

Чувствительность, опять же, преимущественно к реакции окисления метильного радикала (R5) с заметной чувствительностью к реакции мономолекулярной диссоциации и-пропанола, приводящей к образованию метильного радикала (R21), и диссоциации через дегидрирование и-пропанола (R22), а также каналам окисления метилена (R11, R12).

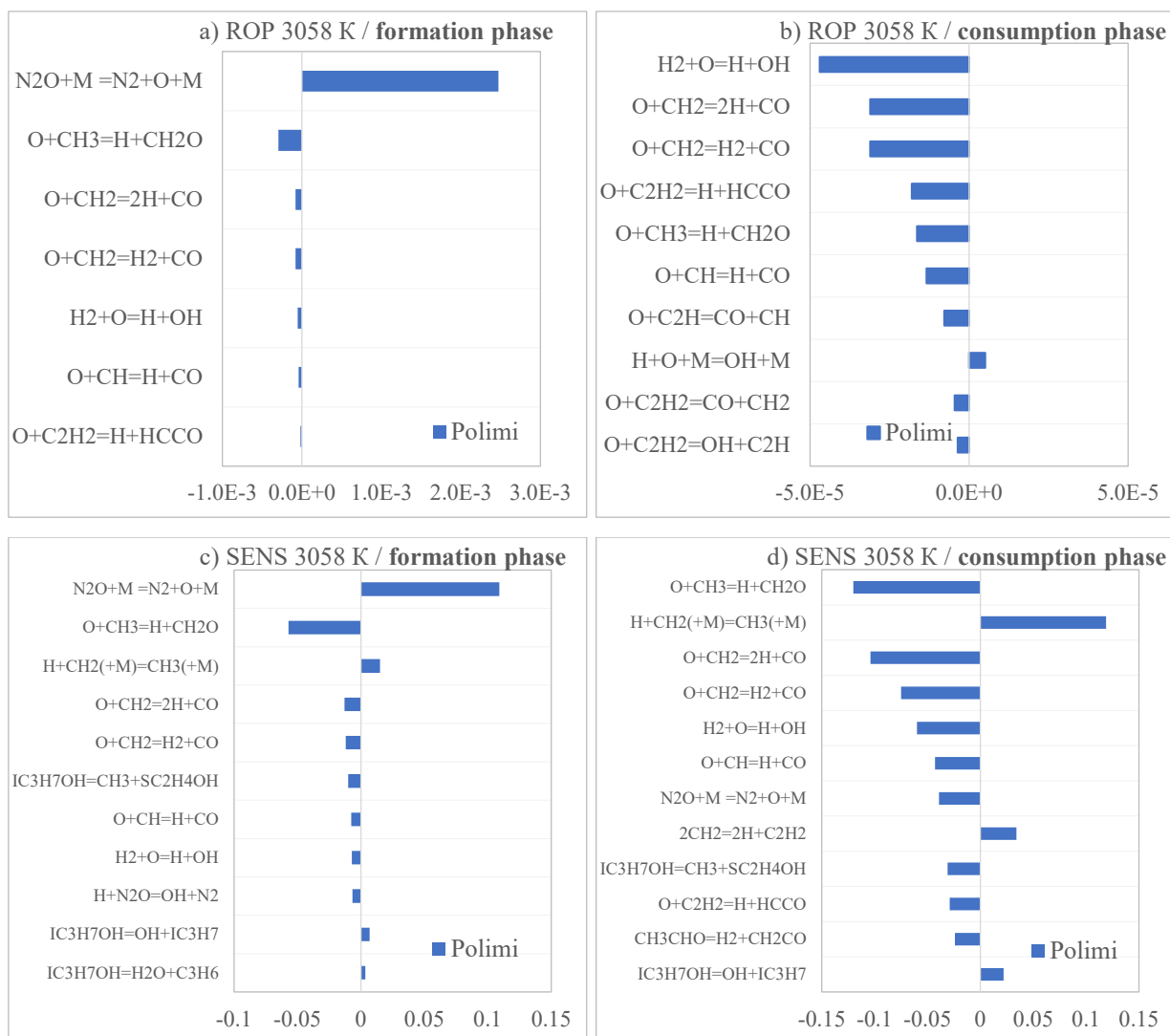


Рисунок 3.46. а, б) Анализ скорости образования [O] по фазам его активного образования (а) и потребления (б) в [кмоль/м³/с]; с, д) Нормализованные коэффициенты чувствительности [O] по фазам его активного образования (с) и потребления (д).

При высоких температурах путь окисления метильного радикала (R5) заметен только в фазе активного образования О-атомов, в то время как в фазе активного потребления доминирующей реакцией становится реакция разветвления цепи (R2), окисления метилена

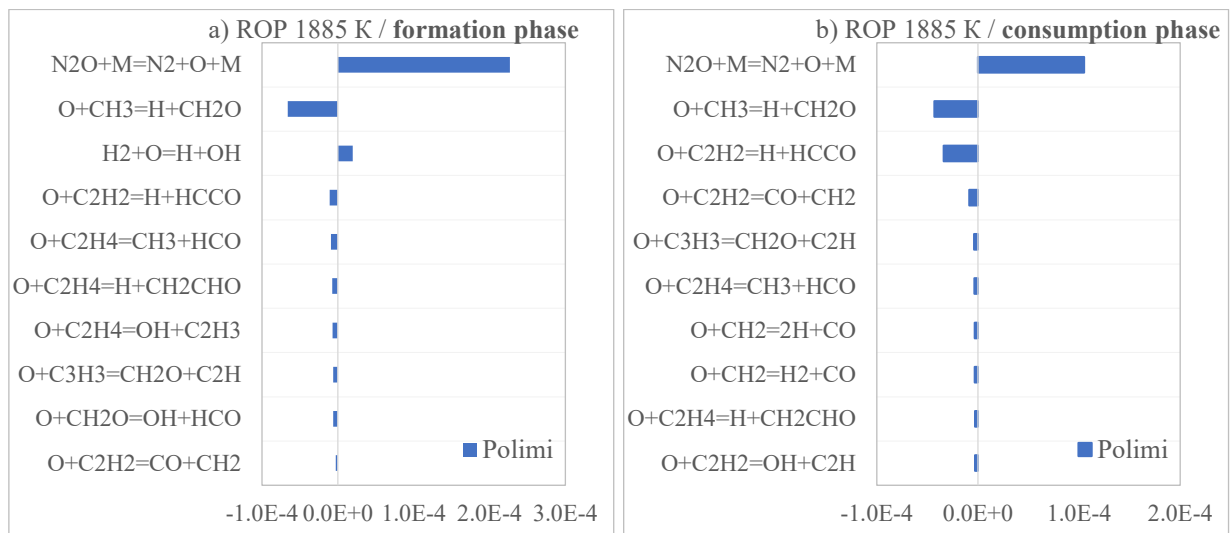
(R11, R12) и ацетилена (R3, R5), но все же с заметным потреблением атомарного кислорода метильным радикалом (R5).

Определяющая чувствительность метильного радикала (R5), в том числе его диссоциации (R20), наблюдается как в фазе активного образования, так и в фазе активного потребления, которые дополняются заметной чувствительностью к реакциям окисления метилена (R11, R12) и реакции разветвления цепи (R2), с незначительной чувствительностью к реакциям первичного распада и-пропанола (R21, R22).

Можно заключить, что основная разница между изомерами пропанола в окислении атомарным кислородом заключается в доминирующей роли окислителя в качестве ацетилена (R3, R4) – для н-пропанола, и метильного радикала (R5) – для и-пропанола, что определяется соответствующей спецификой первичного распада обеих молекул, роль которых, для н-пропанола (R6, R7, R13, R14) растет с температурой, а для и-пропанола (R21, R22), наоборот, падает.

3.3.2 Н-бутанол с N₂O

На рисунках 3.47–3.49 приведены анализы путей образования и чувствительности для смеси 10 ppm н-бутанола с 10 ppm N₂O в Ar при соответствующих температурах внутри низко- средне- и высокотемпературных диапазонов.



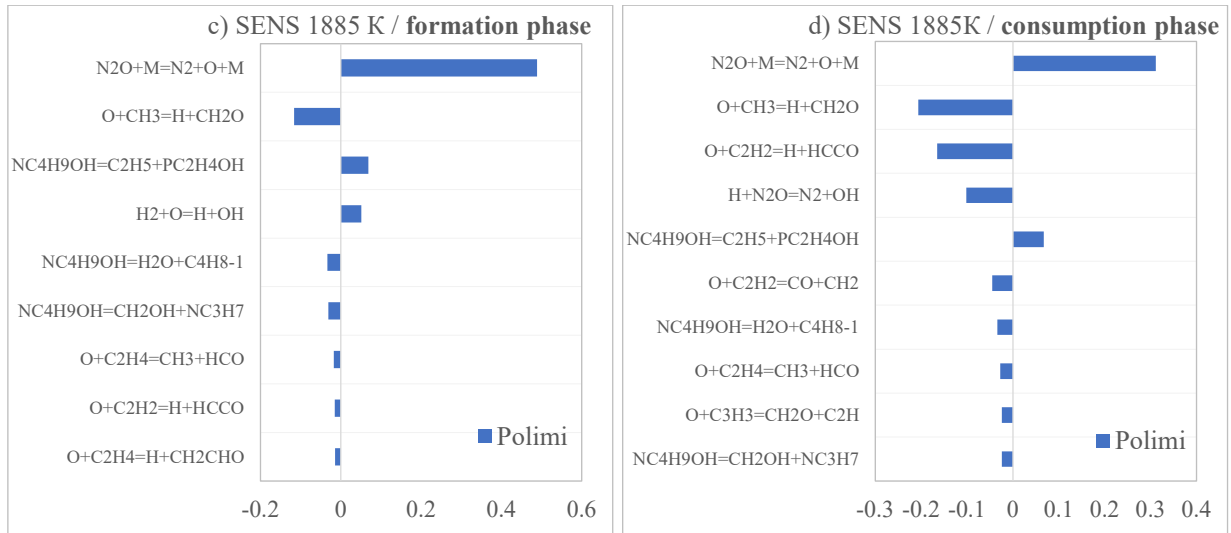
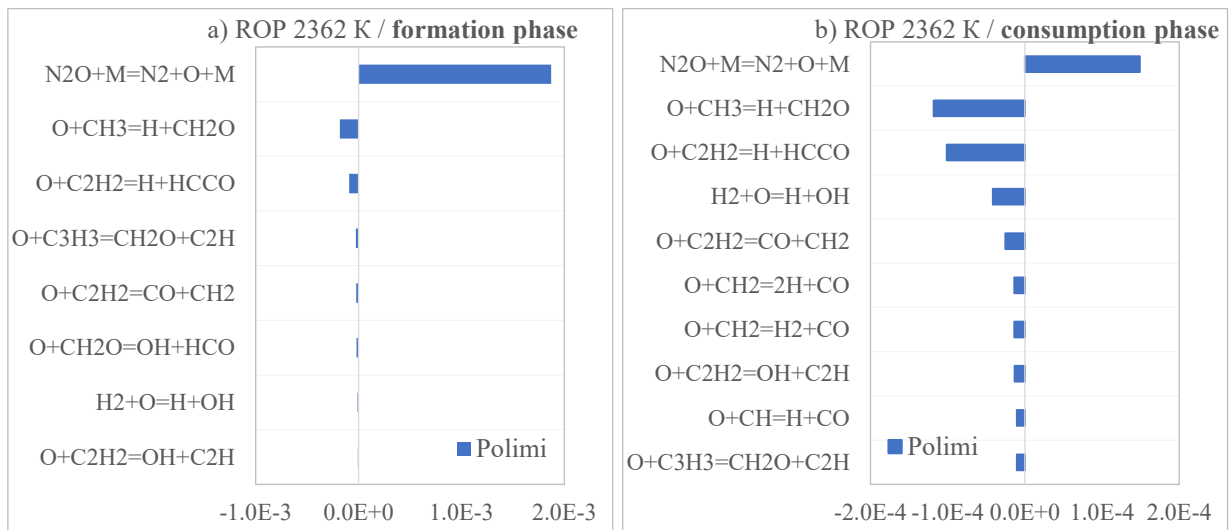
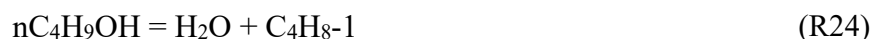


Рисунок 3.47. а, б) Анализ скорости образования [O] по фазам его активного образования (а) и потребления (б) в [кмоль/м³/с]; с, д) Нормализованные коэффициенты чувствительности [O] по фазам его активного образования (с) и потребления (д).

При низких температурах потребление атомарного кислорода контролируется метильным радикалом (R5), и дополняется ацетиленом (R3, R4) в фазе активного потребления O-атомов.

При этом наблюдается чувствительность к реакции окисления метильного радикала (R5) и нескольким реакциям первичного распада н-бутанола (R23, R24, R25), характерная в фазе активного образования; в фазе активного потребления чувствительность к реакциям окисления метильного радикала (R5) и ацетилена (R3, R4), с меньшей чувствительностью к реакциям первичного распада н-бутанола (R23, R24, R25).



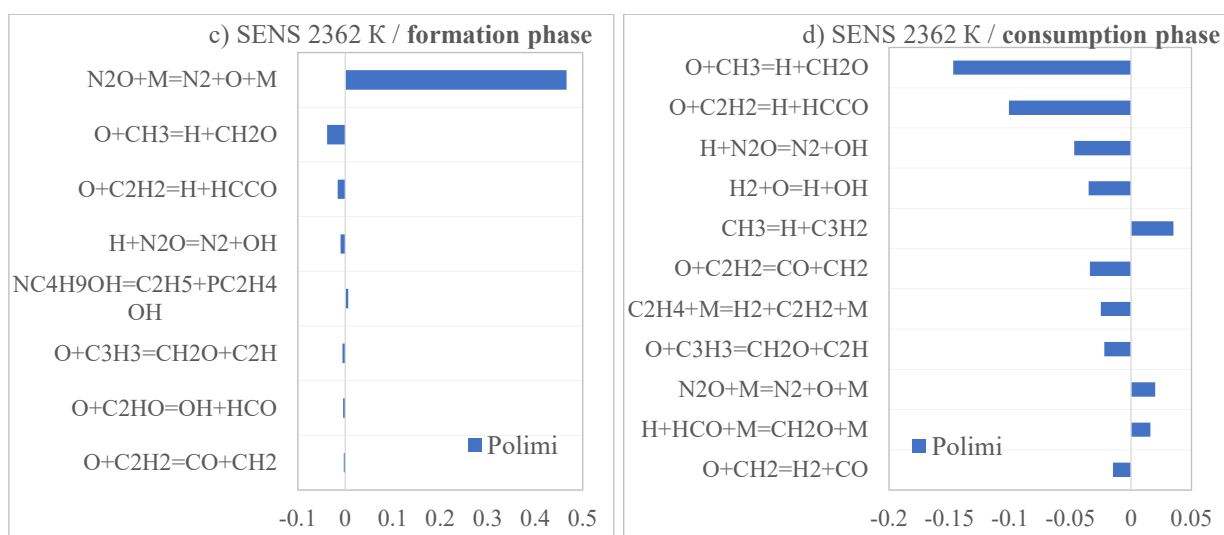
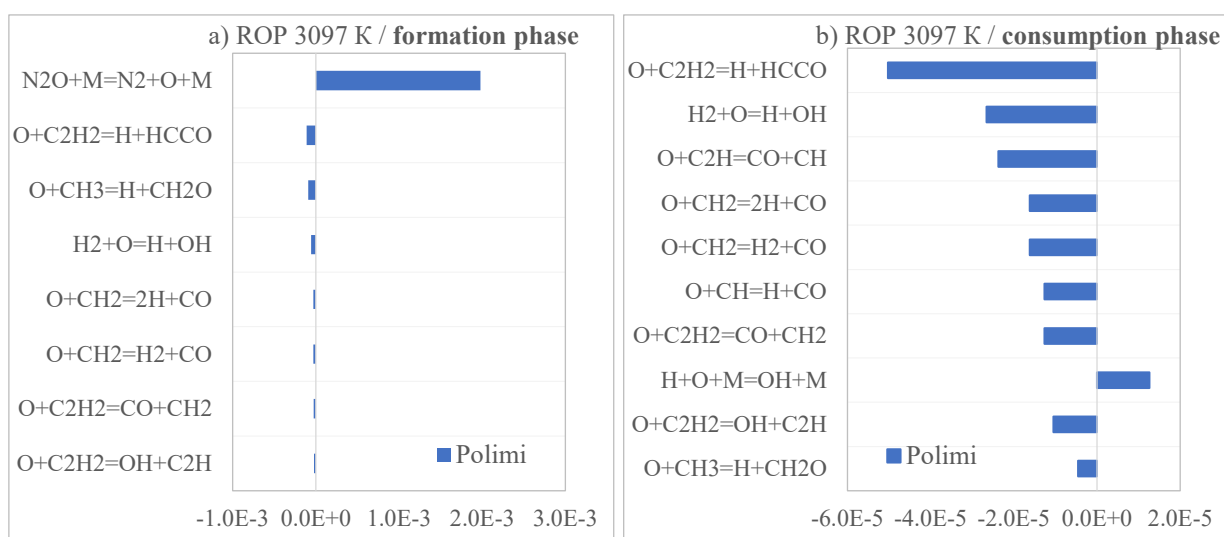


Рисунок 3.48. а, б) Анализ скорости образования [O] по фазам его активного образования (а) и потребления (б) в [кмоль/м³/с]; с, д) Нормализованные коэффициенты чувствительности [O] по фазам его активного образования (с) и потребления (д).

При средних температурах не происходит каких-либо значительных перераспределений в реакционных путях потребления – это также каналы окисления метильного радикала (R5) и ацетилена (R3, R4), с несколько большим вкладом реакций окисления метилена (R11, R12) в фазе активного потребления O-атомов.

Можно отметить, что с повышением температуры пропадает чувствительность к реакциям первичного распада н-бутанола (R23, R24, R25) как в фазе активного образования, так и в фазе активного потребления, с доминирующей чувствительностью к реакциям окисления метильного радикала (R5) и ацетилена (R3, R4).



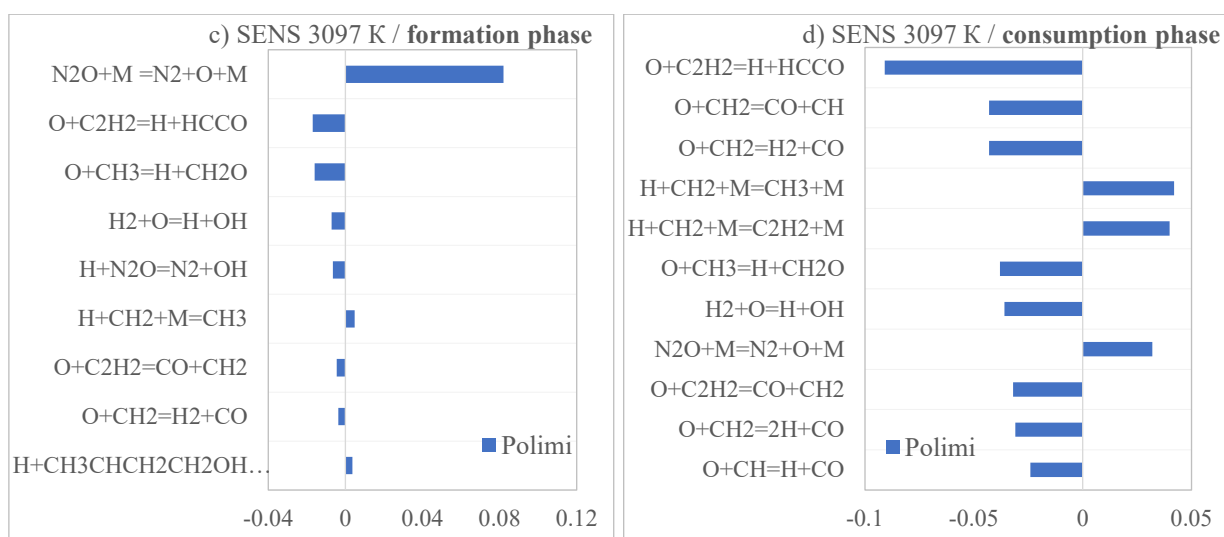


Рисунок 3.49. а, б) Анализ скорости образования [O] по фазам его активного образования (а) и потребления (б) в $[\text{кмоль}/\text{м}^3/\text{с}]$; с, д) Нормализованные коэффициенты чувствительности [O] по фазам его активного образования (с) и потребления (д).

С дальнейшим повышением температуры канал окисления метильного радикала (R5) заменяется каналами окисления ацетилена (R3, R4), метилена (R11, R12) и этинильного радикала (R17) со значительной ролью в потреблении атомарного кислорода реакцией разветвления цепи (R2).

Чувствительность, аналогично путям образования, перестраивается с метильного радикала на ацетилен и метилен, можно отметить чувствительность к реакциям образования метилена и ацетилена без какой-либо значительной чувствительности к реакциям первичного распада н-бутанола.

Можно заключить, что кинетика окисления н-бутанола в НТ и СТ диапазонах преимущественно определяется метильным радикалом (R5) и мономолекулярным распадом н-бутанола (R23, R24, R25), ослабевающие с ростом температуры и сменяющиеся доминирующей ролью ацетилена (R3, R4), метилена (R11, R12) и этинильного радикала (R17) в ВТ диапазоне.

3.3.3 Изомеры пентанола

3.3.3.1 Н-пентанол с N_2O

На рисунках 3.50–3.52 приведены анализы путей образования и чувствительности для смеси 10 ppm н-пентанола с 10 ppm N_2O в Ar при соответствующих температурах внутри низко- средне- и высокотемпературных диапазонов.

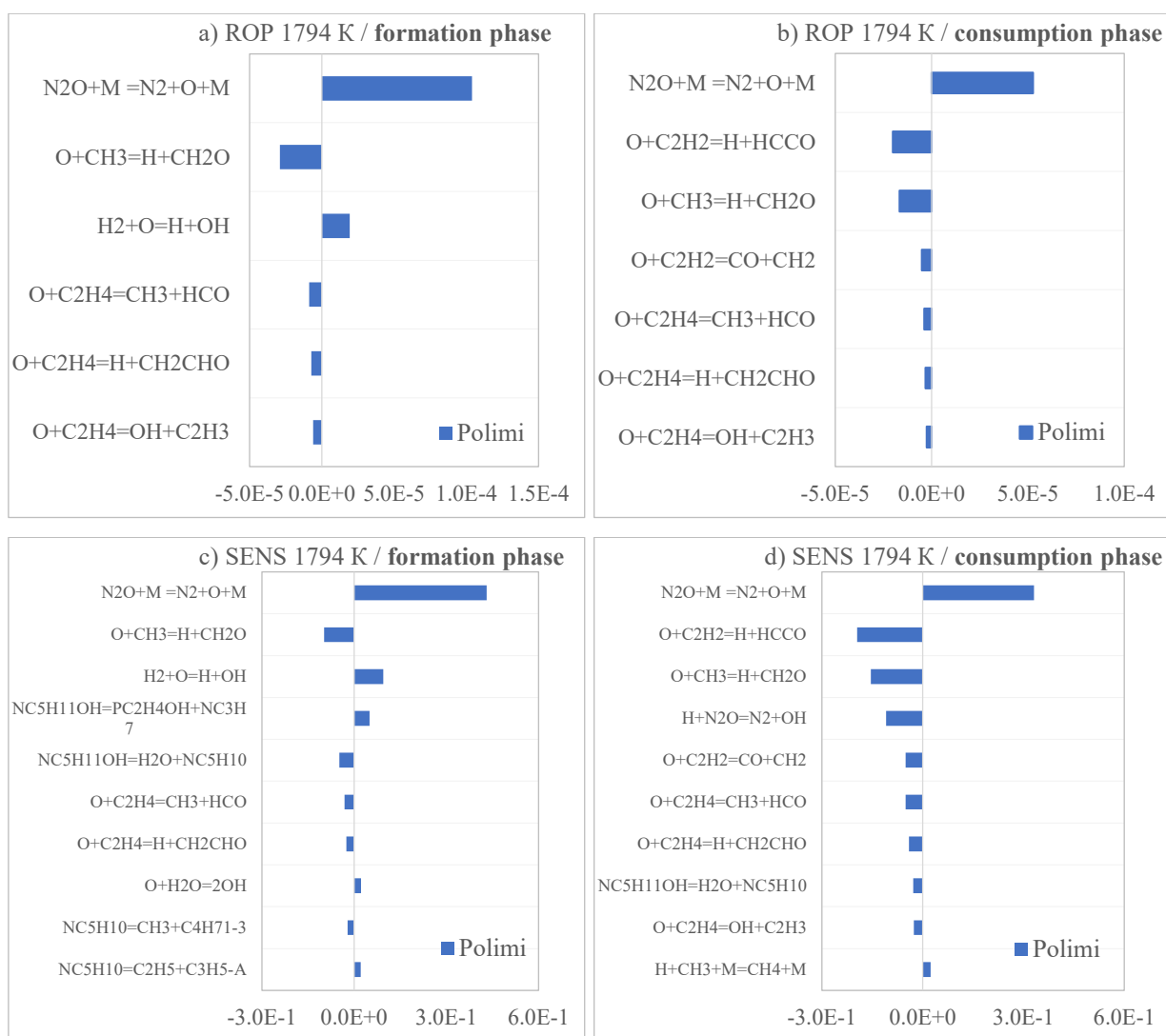


Рисунок 3.50. а, б) Анализ скорости образования [O] по фазам его активного образования (а) и потребления (б) в [кмоль/м³/с]; с, д) Нормализованные коэффициенты чувствительности [O] по фазам его активного образования (с) и потребления (д).

В низкотемпературном диапазоне потребление O-атомов контролируется реакциями окисления метильного радикала (R5), в фазе активного образования, с добавлением каналов окисления ацетилена (R3, R4) в фазе его активного потребления.

При этом, в фазе активного образования, наблюдается чувствительность к реакции окисления метильного радикала (R5) с долей чувствительности к реакциям первичного разложения n-пентанола (R26, R27); фаза активного потребления характеризуется доминирующей чувствительностью к каналам образования ацетилена (R3, R4), метильного радикала (R5), с меньшей долей, приходящейся на реакции окисления этилена (R9, R10).



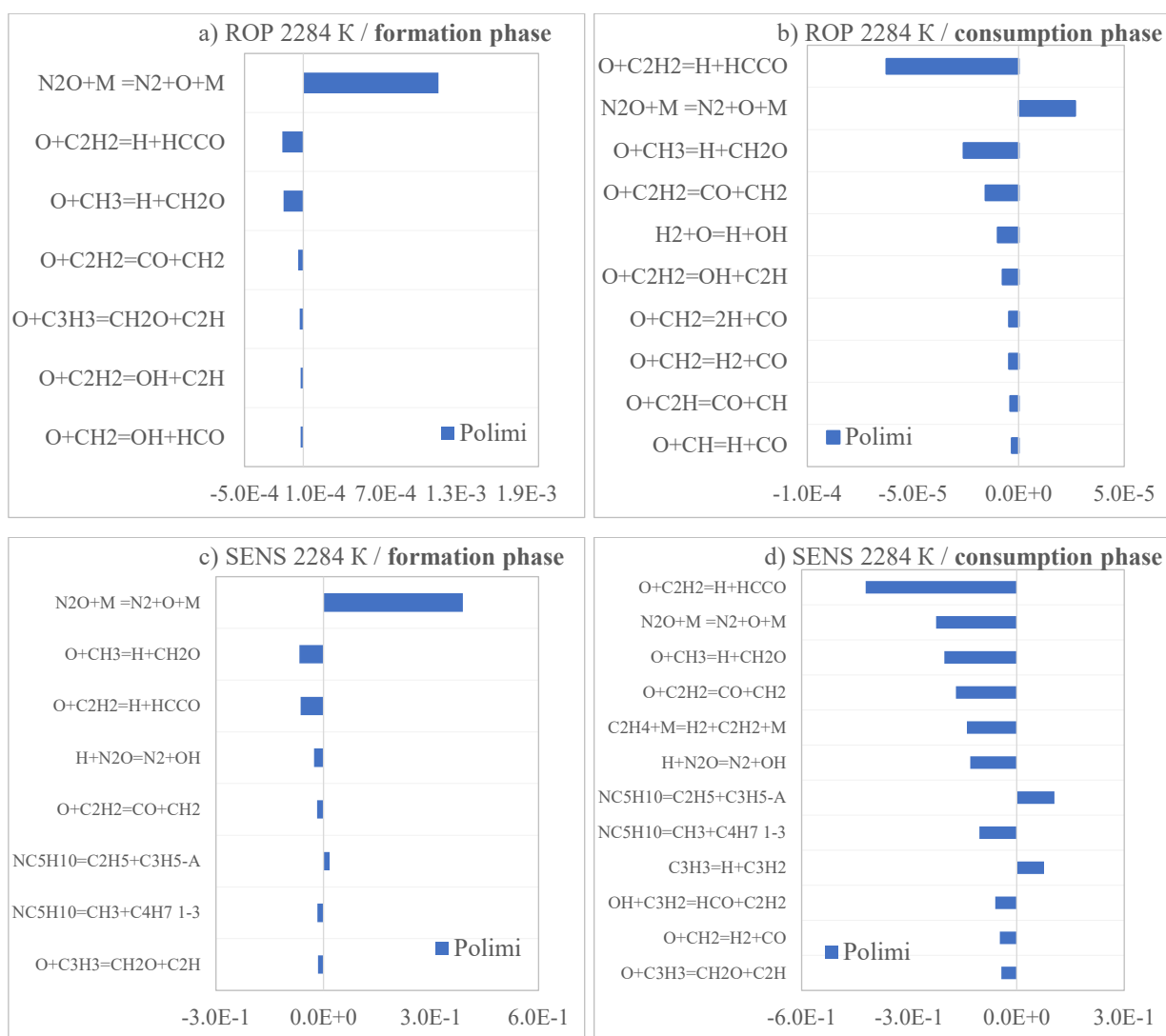


Рисунок 3.51. а, б) Анализ скорости образования [O] по фазам его активного образования (а) и потребления (б) в [кмоль/м³/с]; с, д) Нормализованные коэффициенты чувствительности [O] по фазам его активного образования (с) и потребления (д).

Среднетемпературный диапазон характеризуется повышением доли ацетилена (R3, R4) в потреблении O-атомов как в фазе активного образования, так и в фазе активного потребления, где также небольшую роль играют каналы окисления метилена (R11, R12). При этом наблюдается чувствительность, опять же, к реакциям окисления ацетилена (R3, R4) и метильного радикала (R5) с замещением чувствительности к реакциям первичного разложения n-пентанола (R26, R27) на вторичное разложение его фрагментов (R28, R29) фазе активного потребления O-атомов, с усилением чувствительности в фазе активного потребления.



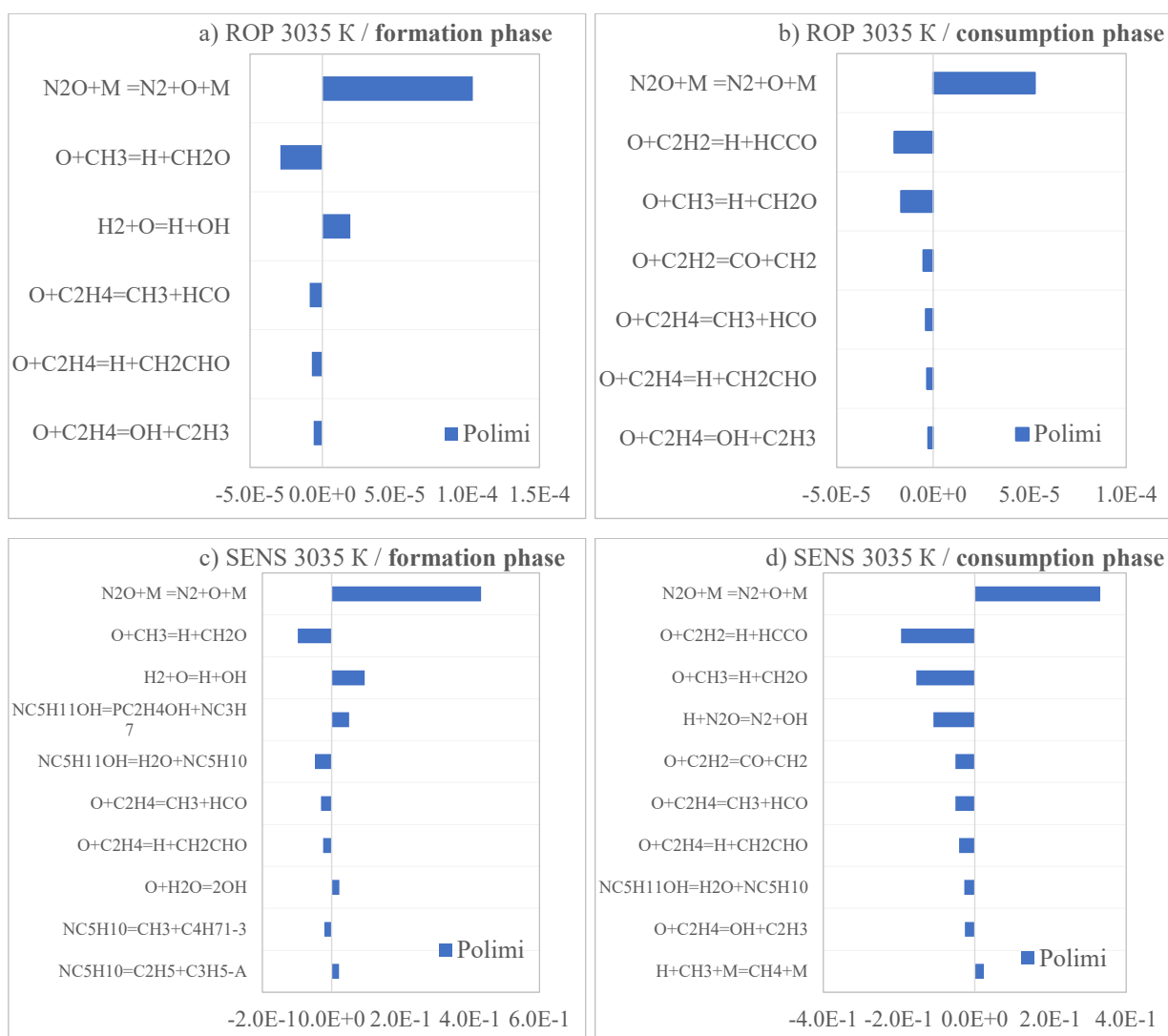


Рисунок 3.52. а, б) Анализ скорости образования [O] по фазам его активного образования (а) и потребления (б) в [кмоль/м³/с]; с, д) Нормализованные коэффициенты чувствительности [O] по фазам его активного образования (с) и потребления (д).

С дальнейшим повышением температуры основными каналами потребления O-атомов по-прежнему остаются ацетилен (R3, R4) и метильный радикал (R5) с небольшой долей участия этилена (R9, R10).

При этом не наблюдается и значительных перераспределений в чувствительности – это, как и прежде, ацетилен (R3, R4), метильный радикал (R5) и этилен (R9, R10), с некоторым падением, относительно СТ диапазона, чувствительности к реакциям первичного (R26, R27) и вторичного (R28, R29) распада n-пентанола.

3.3.3.2 И-пентанол с N₂O

На рисунках 3.53–3.55 приведены анализы путей образования и чувствительности для смеси 10 ppm и-пентанола с 10 ppm N₂O в Ar при соответствующих температурах внутри низко- средне- и высокотемпературных диапазонов.

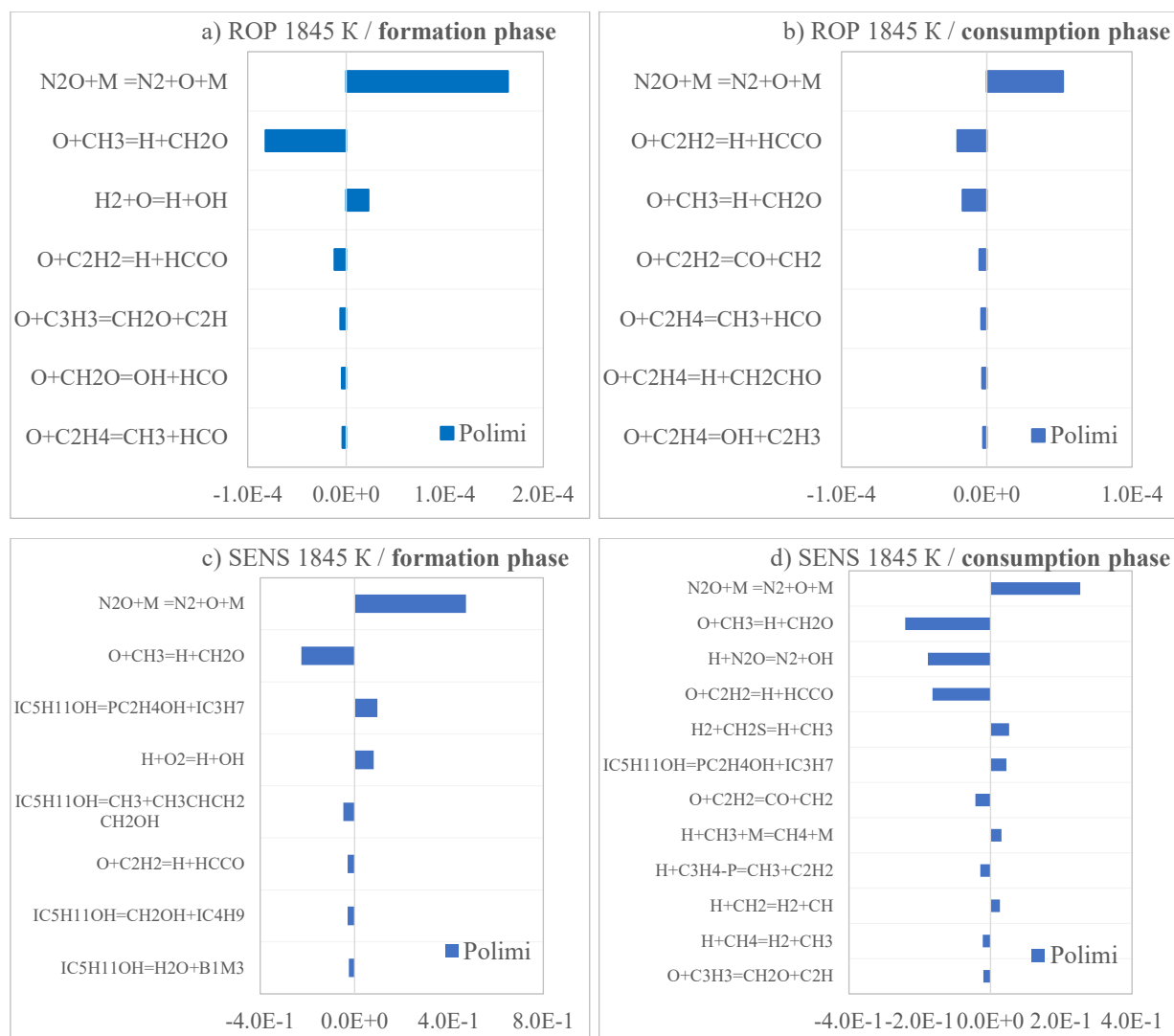


Рисунок 3.53. а, б) Анализ скорости образования [O] по фазам его активного образования (а) и потребления (б) в [кмоль/м³/с]; с, д) Нормализованные коэффициенты чувствительности [O] по фазам его активного образования (с) и потребления (д).

При низких температурах обе фазы характеризуются определяющими каналами потребления O-атомов метильным радикалом (R5) и ацетиленом (R3, R4), с небольшим участием этилена в фазе активного потребления (R9, R10).

При этом, в фазе активного образования, наблюдается чувствительность к реакции окисления метильного радикала (R5) и ряду реакций первичного разложения и-пентанола (R30, R31, R32); фаза активного потребления характеризуется, прежде всего, чувствительностью к реакции окисления метильного радикала (R5) и ацетилена (R3, R4).

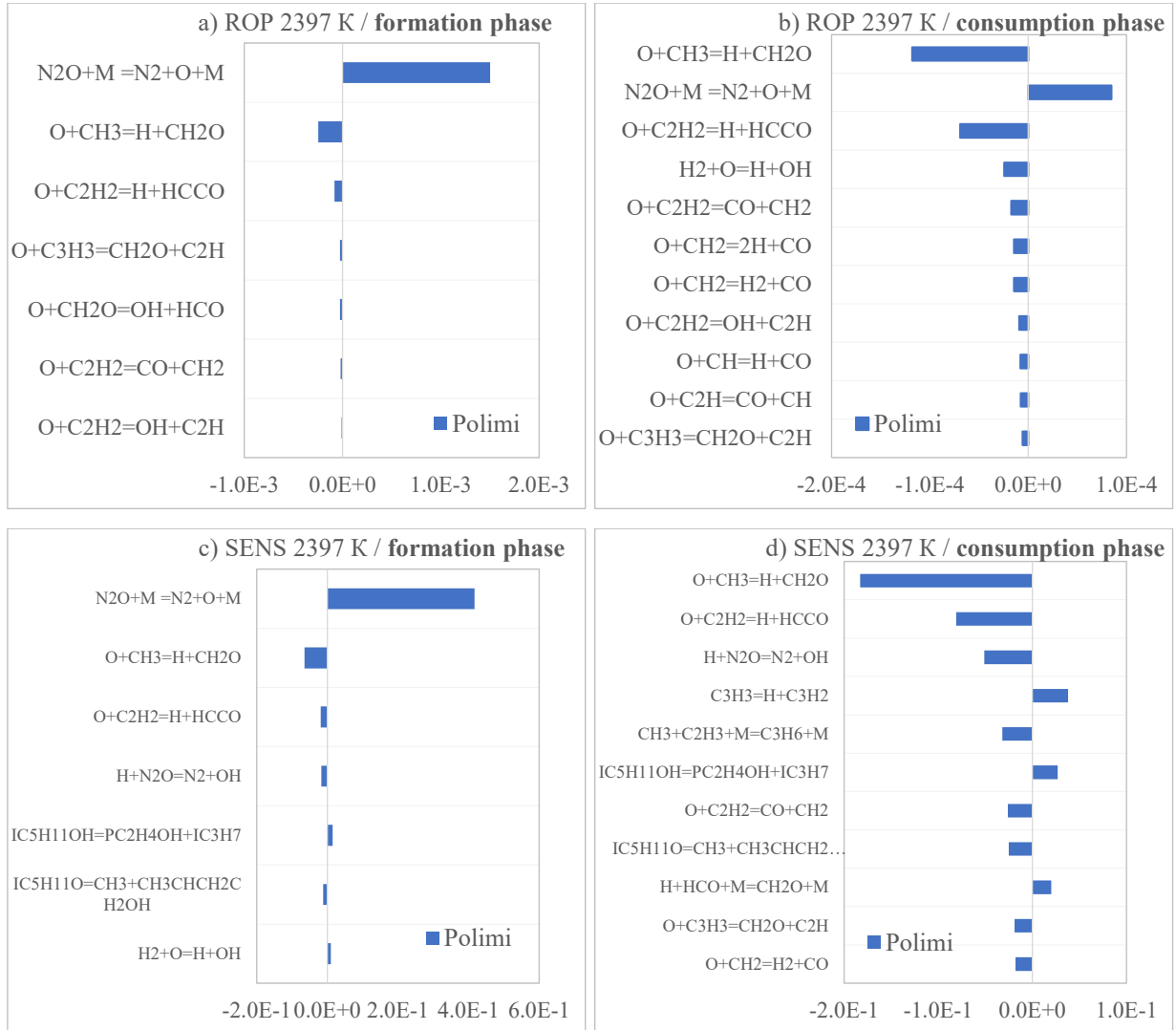
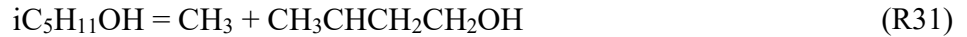


Рисунок 3.54. Анализ скорости образования [O] по фазам его активного образования (a) и потребления (b) в [кмоль/м³/с]; c, d) Нормализованные коэффициенты чувствительности [O] по фазам его активного образования (c) и потребления (d).

В среднетемпературном диапазоне доминирующим каналом потребления O-атомов является метильный радикал (R5) с несколько меньшей долей, приходящейся на ацетилен (R3, R4).

При этом падает чувствительность к реакциям первичного разложения и-пентанола в фазе активного образования (R30, R31, R32), но не активного потребления (R30, R31), с определяющей чувствительностью реакции окисления метильного радикала (R5), а не ацетилена (R3, R4), как при окислении н-пентанола.

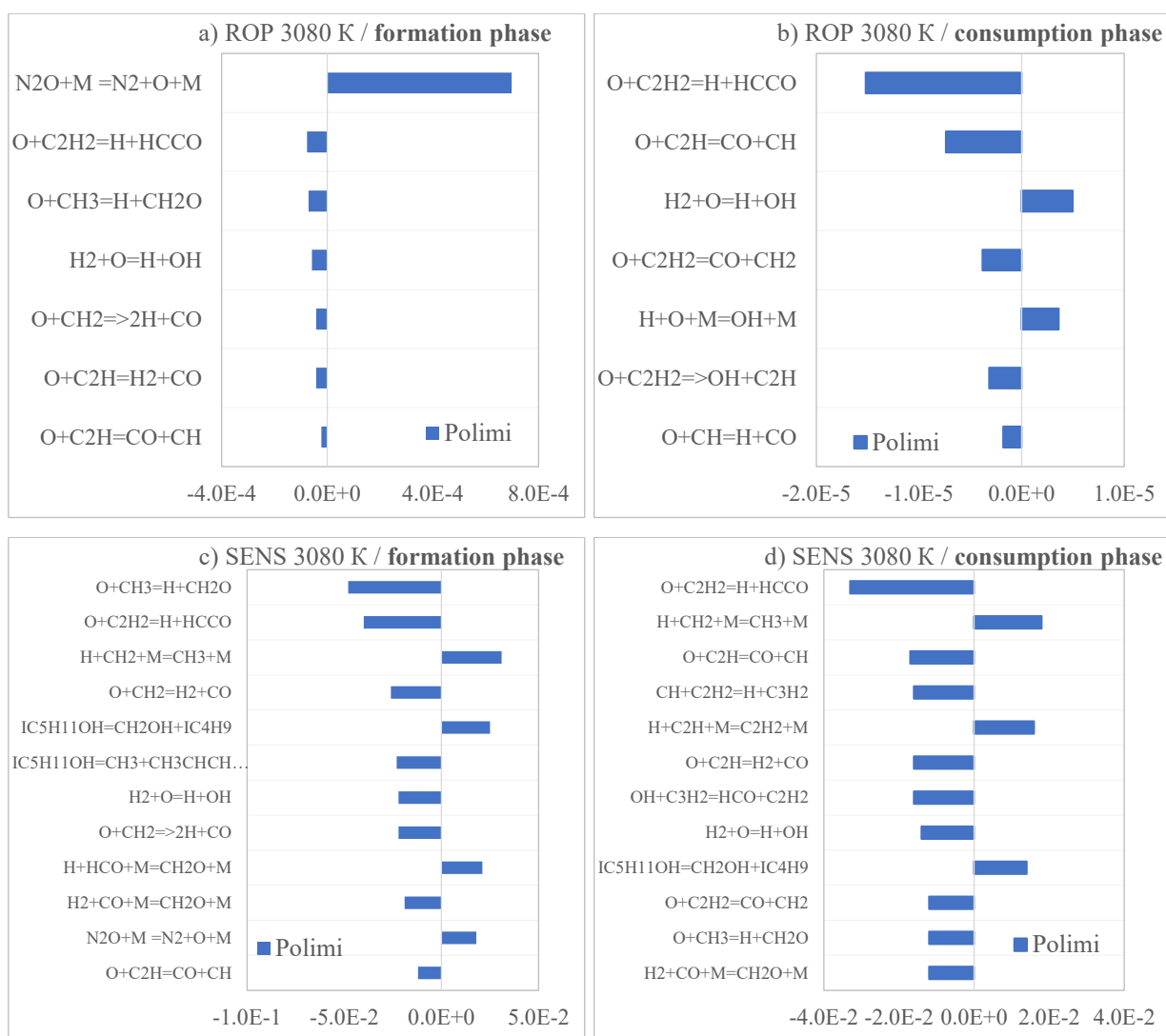


Рисунок 3.55. Анализ скорости образования [O] по фазам его активного образования (a) и потребления (b) в [кмоль/м³/с]; c, d) Нормализованные коэффициенты чувствительности [O] по фазам его активного образования (c) и потребления (d).

С дальнейшим повышением температуры роль метильного радикала (R5) ослабевает и доминирующими становятся каналы окисления ацетилена (R3, R4) и этинильного радикала (R17).

При этом, в фазе активного образования, модель остается крайне чувствительна к реакции окисления метильного радикала (R5) и ацетилена (R3, R4), сильно возрастает чувствительность к реакциям первичного разложения и-пентанола (R31, R32) при некотором перераспределении в каналах его распада; в фазе активного потребления падает чувствительность к окислению метильного радикала (R5), определяющими каналами окисления становятся ацетилен (R3, R4), этинильный радикал (R17), метилен (R12), также наблюдается чувствительность к реакциям мономолекулярного распада метильного радикала (R20), формальдегида (R19) и самого и-пентанола (R32).

Можно заключить, что химия окисления изомеров пентанола атомарным кислородом практически полностью контролируется ацетиленом (R3, R4) и метильным радикалом (R5), которые сменяют друг друга в зависимости от температурного диапазона вследствие смены каналов первичного распада изомеров (R26, R27 и R30, R31, R32).

3.3.3.3 Н-пентанол с O₂

На рисунках 3.56–3.58 ниже приведены анализы путей образования и чувствительности для смеси 10 ppm н-пентанола с 10 ppm O₂ в Ar при соответствующих температурах внутри низко- средне- и высокотемпературных диапазонов.

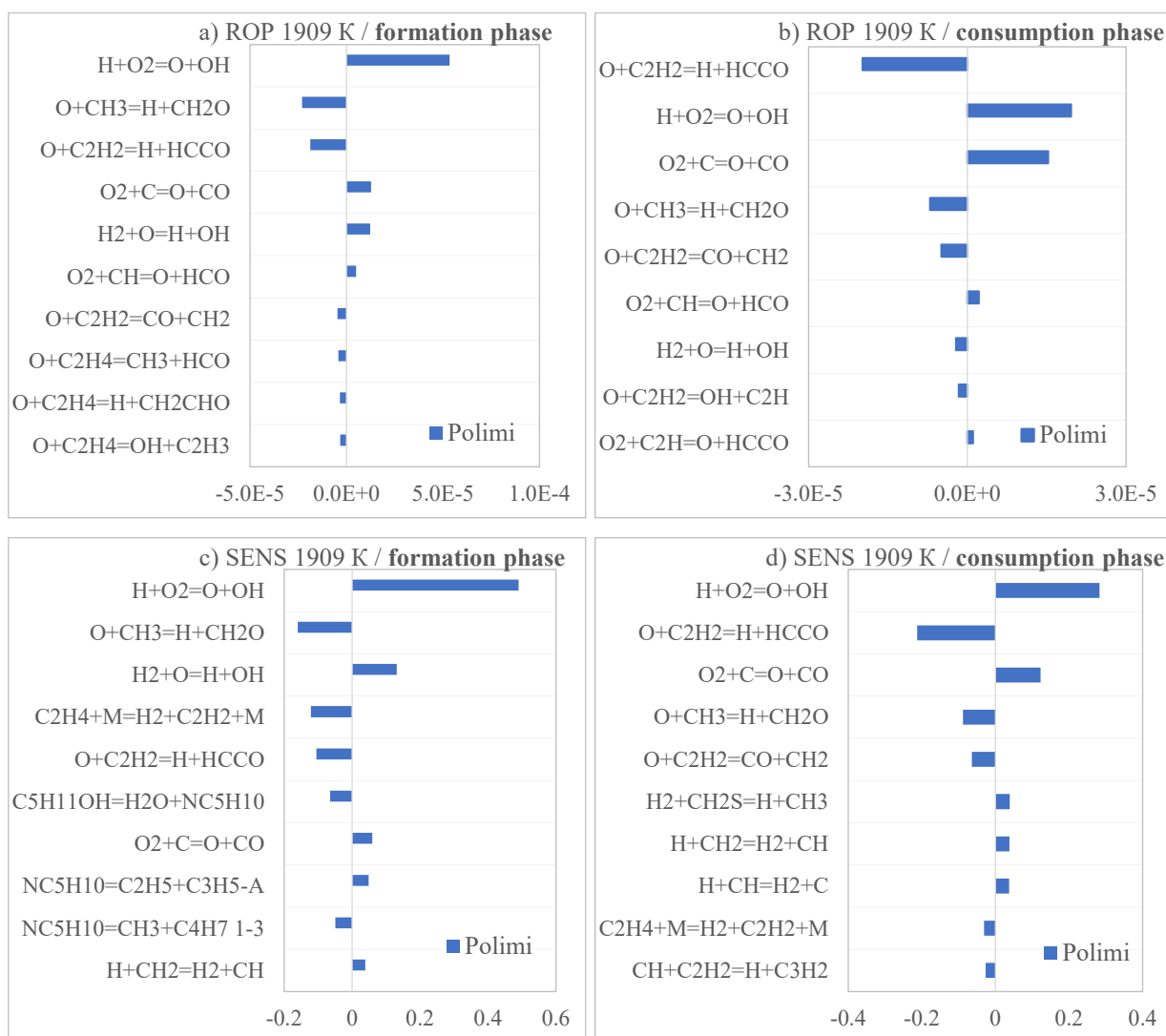


Рисунок 3.56. а, б) Анализ скорости образования [O] по фазам его активного образования (а) и потребления (б) в [кмоль/м³/с]; с, д) Нормализованные коэффициенты чувствительности [O] по фазам его активного образования (с) и потребления (д).

При низких температурах фаза активного образования характеризуется появлением O-атомов посредством реакций ветвления (R33, R34) и подавления (R2) цепей, с их

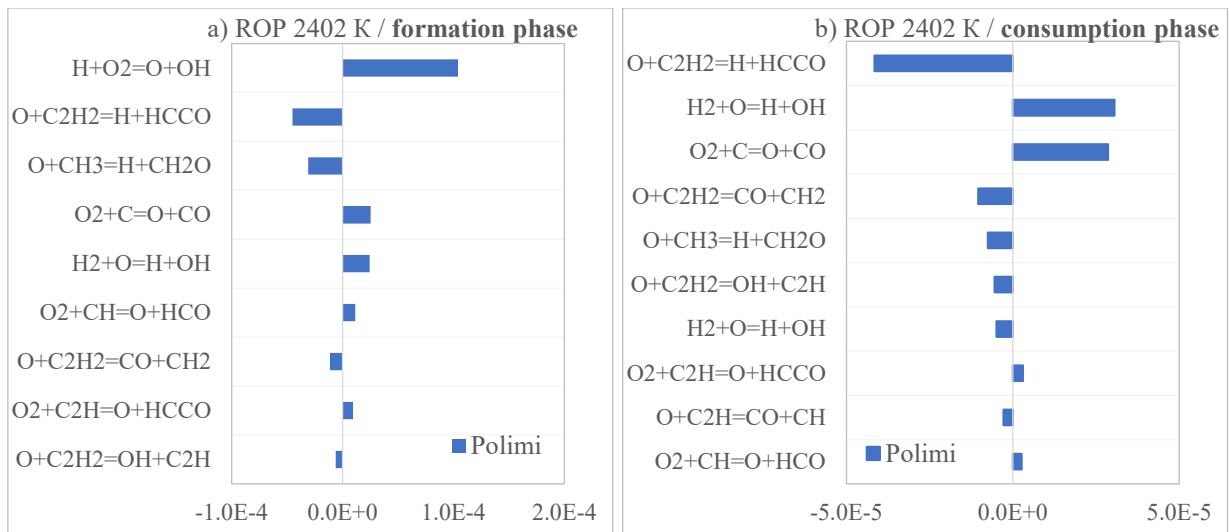
потреблением метильным радикалом (R5) и ацетиленом (R3, R4); в фазе активного потребления О-атомов сохраняется прирост атомарного кислорода за счет реакций разветвления (R33, R34), а потребление обусловлено, в основном, ацетиленом (R3, R4), с меньшей ролью метильного радикала (R5).



При этом, что разумно, наблюдается чувствительность к реакциям ветвления (R33, R34) и подавления (R2) цепей, а также реакциям окисления метильного радикала (R5), мономолекулярного распада этилена (R35) и н-пентанола (R27), в фазе активного образования; фаза активного потребления аналогично чувствительна к реакциям ветвления цепей (R33, R34), отвечающих за стабильное образование О-атомов, и реакциям окисления ацетилена (R3, R4) и метильного радикала (R5), ответственных за их потребление.



Поскольку реакции ветвления цепи будут единственными источниками образования О-атомов, их дальнейшая роль будет иметься в виду по умолчанию, без дальнейшего упоминания, с акцентом на каналы потребления О-атомов.



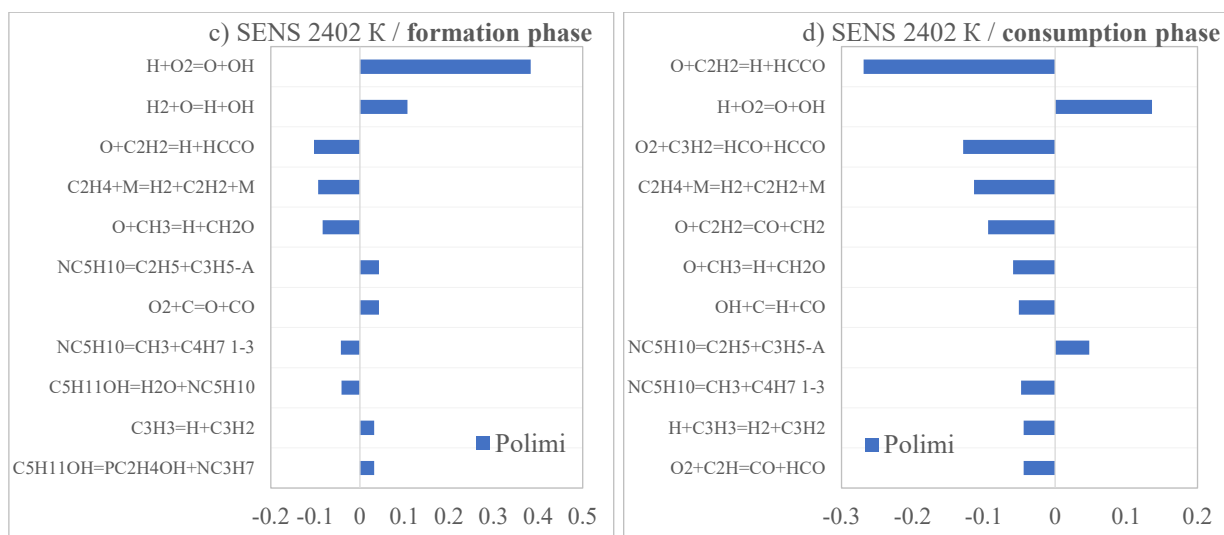


Рисунок 3.57. а, б) Анализ скорости образования [O] по фазам его активного образования (а) и потребления (б) в [кмоль/м³/с]; с, д) Нормализованные коэффициенты чувствительности [O] по фазам его активного образования (с) и потребления (д).

В СТ диапазоне потребление O-атомов контролируется каналами окисления ацетилена (R3, R4) и метильного радикала (R5), в фазе активного образования; в фазе активного потребления атомы кислорода преимущественно расходуются в реакциях с ацетиленом (R3, R4), с много меньшей роль метильного радикала (R5) и метилена (R11, R12).

При этом, в фазе активного образования, наблюдается чувствительность к реакции окисления ацетилена (R3), метильного радикала (R5), первичного (R26, R27) и вторичного разложений н-пентанола (R28, R29); в фазе активного потребления определяющей чувствительностью обладают реакции окисления ацетилена (R3, R4), а также реакция окисления циклопропенилидена молекулярным кислородом (R36), метильного радикала атомарным кислородом (R5), с умеренной чувствительностью к мономолекулярному разложению этилена (R35) и продуктов распада н-пентанола (R26, R27).



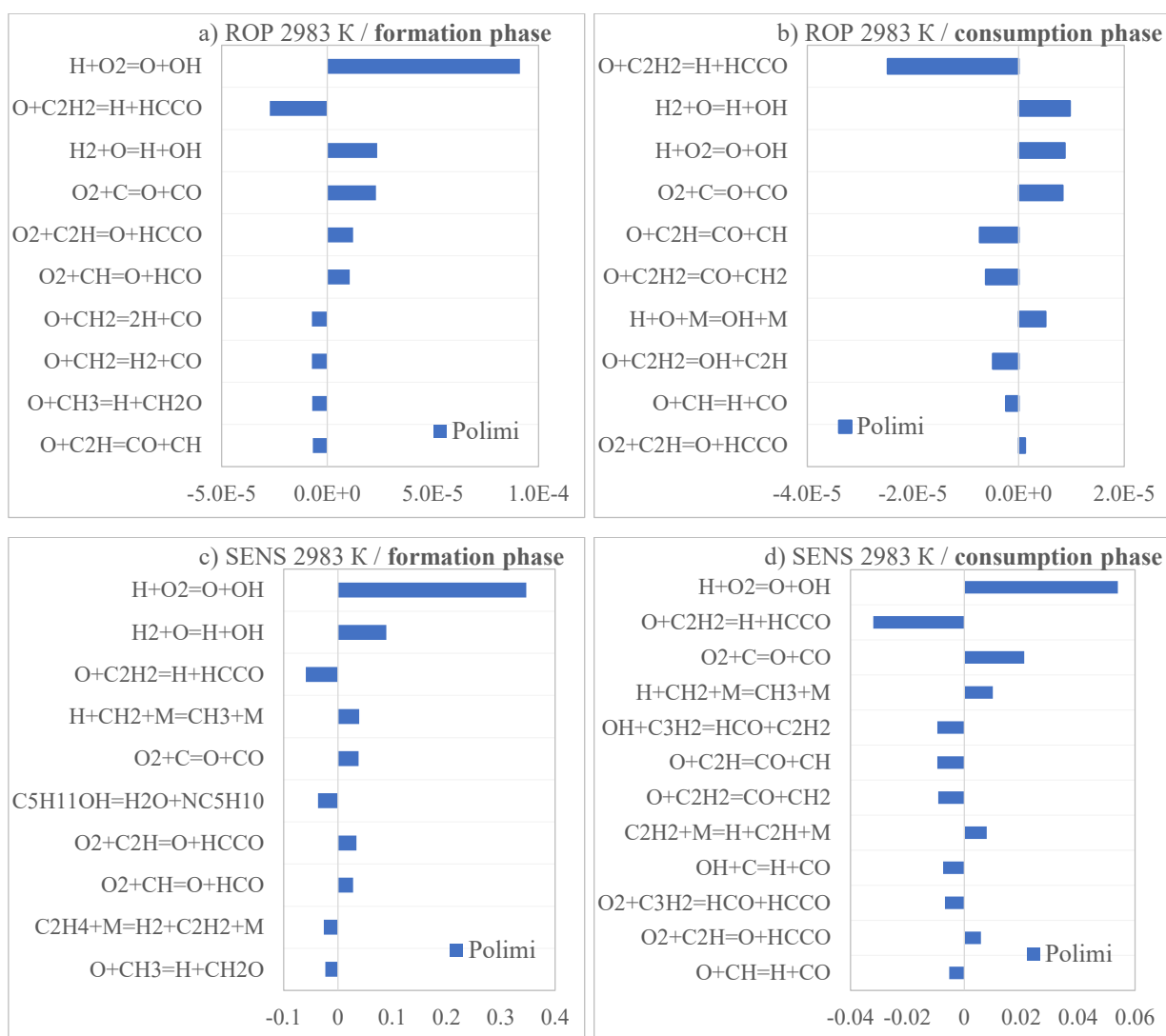
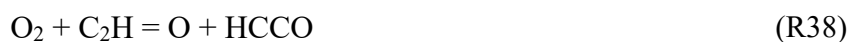


Рисунок 3.58. а, б) Анализ скорости образования [O] по фазам его активного образования (а) и потребления (б) в [кмоль/м³/с]; с, д) Нормализованные коэффициенты чувствительности [O] по фазам его активного образования (с) и потребления (д).

При дальнейшем повышении температуры, в фазе активного потребления, по-прежнему доминирует канал окисления ацетилена (R3), тем не менее заметную часть и атомарного и молекулярного кислорода начинают потреблять метилен (R11, R12), этинильный (R17, R38) и СН-радикалы (R39); в фазе активного потребления аналогично, доминирующая роль у ацетилена (R3, R4) при поддержке метилена (R11, R12) и этинильного радикала (R17, R38).



При этом, в фазе активного образования, наблюдается чувствительность, помимо ацетилена (R3, R4), к реакциям мономолекулярного разложения метильного радикала (R20) и н-пентанола (R27), с небольшой чувствительностью к этинильному (R38) и СН-радикалам (R39); в фазе активного потребления определяющая чувствительность к химии ацетилена

(R3, R4), с умеренной чувствительностью к метилену (R11, R12), этинилу (R17, R38) и химии циклопропенилидена (R36, R40).



3.3.3.4 И-пентанол с O₂

На рисунках 3.59–3.61 приведены анализы путей образования и чувствительности для смеси 10 ppm и-пентанола с 10 ppm O₂ в Ar при соответствующих температурах внутри низко- средне- и высокотемпературных диапазонов.

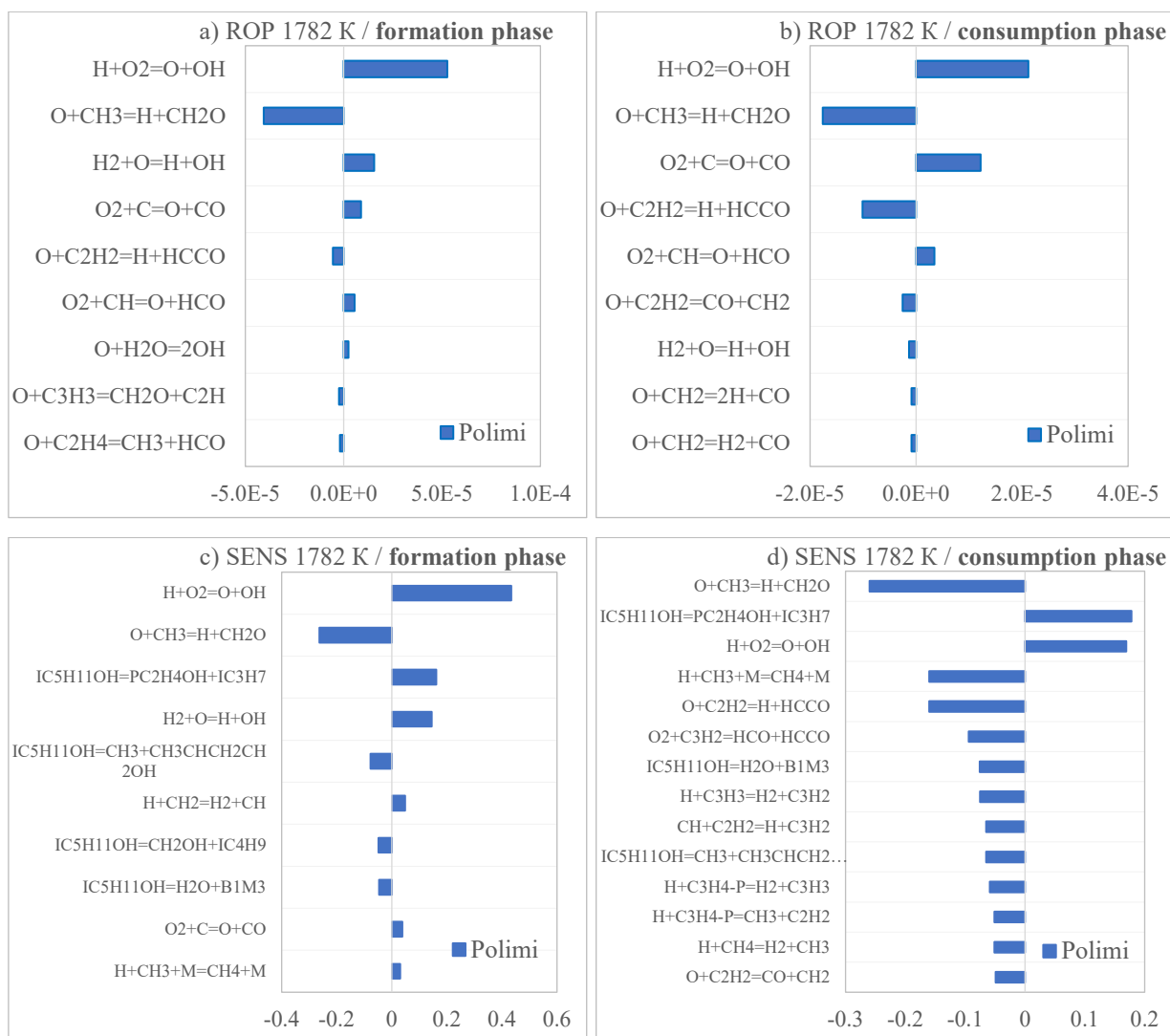


Рисунок 3.59. а, б) Анализ скорости образования [O] по фазам его активного образования (а) и потребления (б) в [кмоль/м³/с]; с, д) Нормализованные коэффициенты чувствительности [O] по фазам его активного образования (с) и потребления (д).

При низких температурах основным каналом потребления атомарного кислорода является метильный радикал (R5), который дополняется в фазе активного потребления каналом окисления ацетилена (R3).

При этом, в фазе активного образования, высокая чувствительность к реакции окисления метильного радикала (R5) и ряду реакций первичного распада и-пентанола (R30, R31, R32); в фазе активного потребления наблюдается крайне высокая чувствительность, опять же, к реакции окисления метильного (R5) при сохранении чувствительности к реакциям первичного распада и-пентанола (R30, R31, R32), также можно отметить чувствительность к химии ацетилена (R3, R4, R41), пропаргила (R42) и мономолекулярной диссоциации метана (R43).

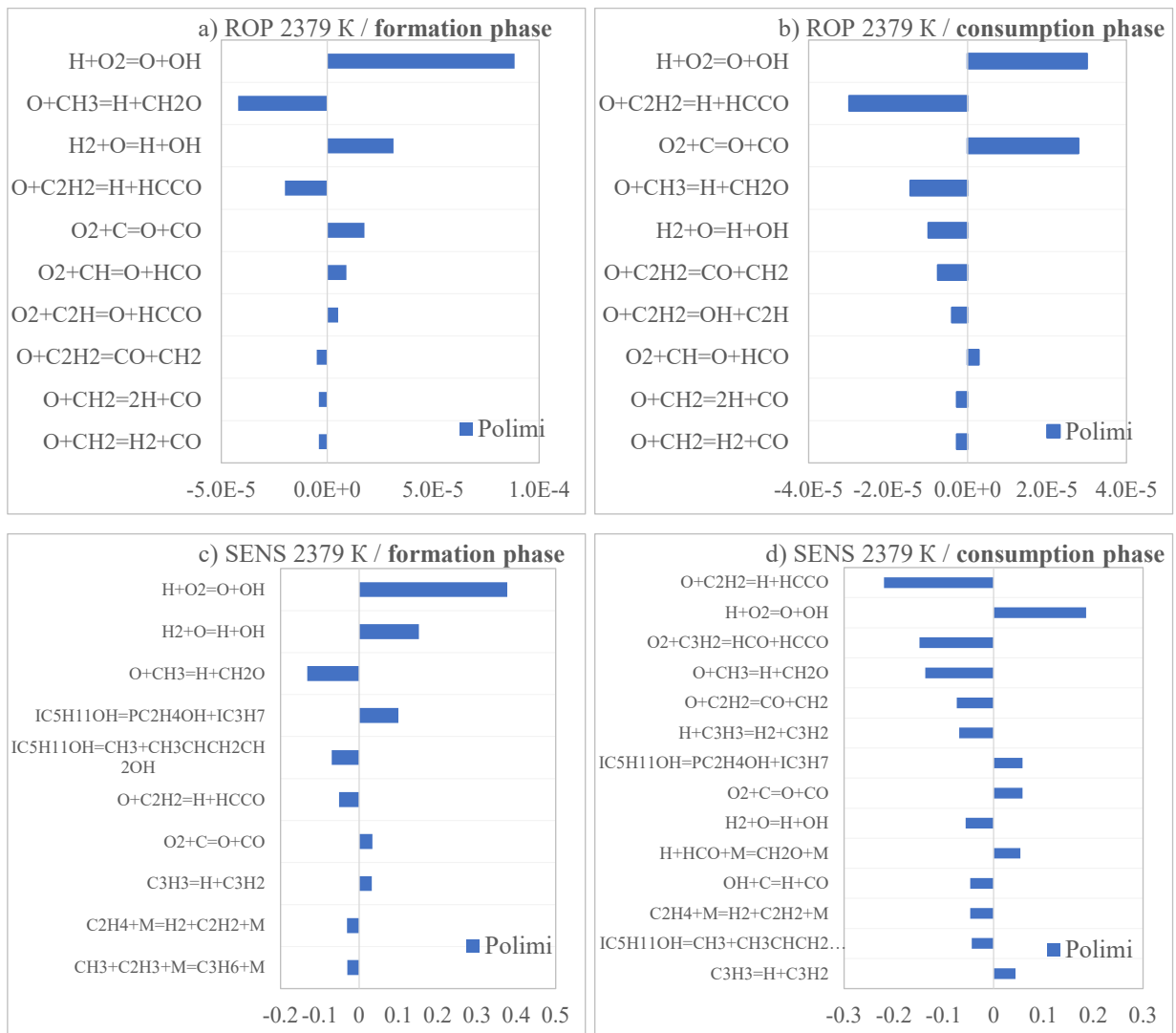


Рисунок 3.60. а, б) Анализ скорости образования [O] по фазам его активного образования (а) и потребления (б) в [кмоль/м³/с]; с, д) Нормализованные коэффициенты чувствительности [O] по фазам его активного образования (с) и потребления (д).

В среднетемпературном диапазоне основными каналами потребления атомарного кислорода являются метильный радикал (R5) – в фазе активного образования, и ацетилен (R3, R4) с метильным радикалом (R5) – в фазе активного потребления, при малых долях потребления, приходящихся на метилен (R11, R12) и СН-радикал (R39).

При этом, в фазе активного потребления, помимо метильного радикала (R5) и ацетилена (R3), сохраняется чувствительность к реакциям первичного распада и-пентанола (R30, R31); в фазе активного потребления определяющей чувствительностью обладает реакции окисления ацетилена (R3, R4) со значительной чувствительностью к реакциям окисления циклопропенилидена (R36), метильного радикала (R5) и меньшей – к химии пропаргила (R42).

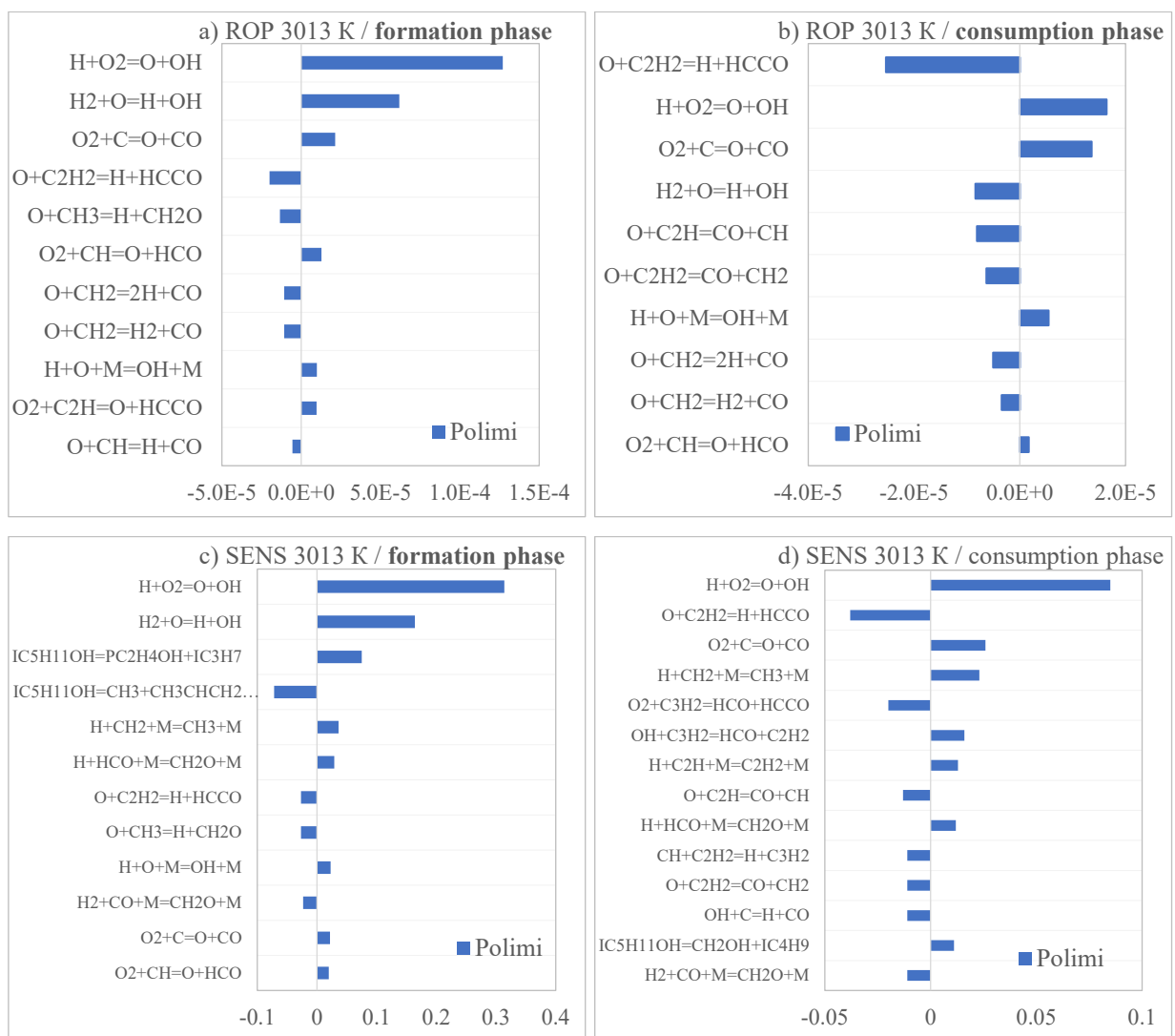


Рисунок 3.61. а, б) Анализ скорости образования [O] по фазам его активного образования (а) и потребления (б) в [кмоль/м³/с]; с, д) Нормализованные коэффициенты чувствительности [O] по фазам его активного образования (с) и потребления (д).

В высокотемпературном диапазоне роль канала окисления метильного радикала (R5) в потреблении О-атомов значительно падает, а ацетилена (R3, R4) – возрастает, также наблюдается возросшая роль метилена (R11, R12) и этинильного радикала (R17).

При этом, в фазе активного образования, возрастает чувствительность к реакциям первичного распада и-пентанола (R30, R31), диссоциации метильного радикала (R20) и формальдегида (R19); в фазе активного потребления наблюдается высокая чувствительность к химии ацетилена (R3, R4, R41, R44), циклопропиленидена (R36, R40) и этинильного радикала (R17).



Можно сказать, что химия, для обоих изомеров, в основном определяется окислением метильного радикала (R5) – в НТ диапазоне, ацетилена (R3, R4) и других мелких C₁-C₂ соединений – в СТ и ВТ диапазонах, при этом для изо-формы пентанола характерна высокая чувствительность к реакциям его первичного разложения (R30, R31, R32) во всех температурных диапазонах и растущая с температурой роль химии циклопропиленидена (R36, R40).

3.3.4 Диметиловый эфир с N₂O

На рисунках 3.62–3.64 приведены анализы путей образования и чувствительности для смеси 10 ppm диметилового эфира с 10 ppm N₂O в Ar при соответствующих температурах внутри низко- средне- и высокотемпературных диапазонов.

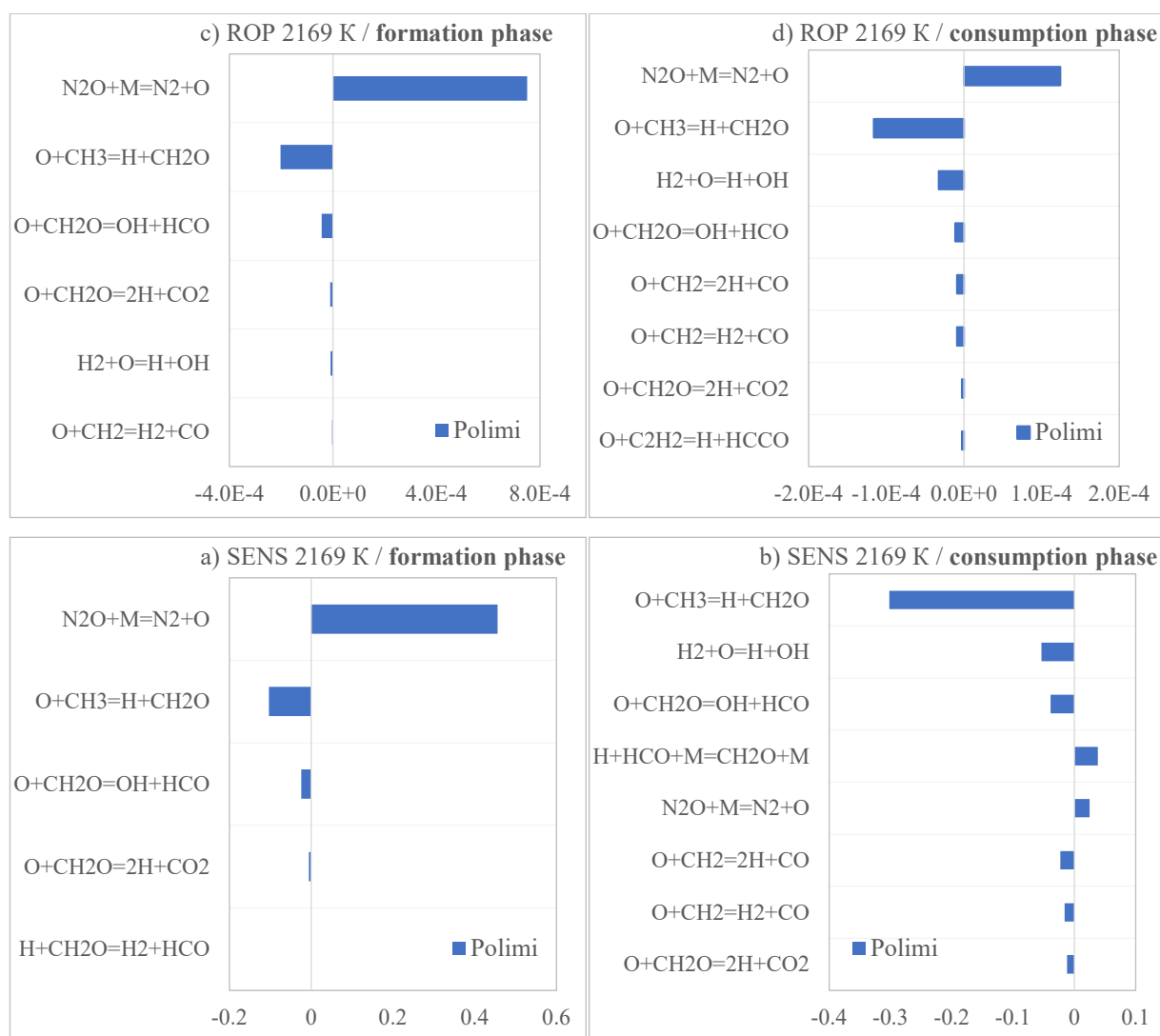


Рисунок 3.62. а, б) Анализ скорости образования [O] по фазам его активного образования (а) и потребления (б) в [кмоль/м³/с]; с, д) Нормализованные коэффициенты чувствительности [O] по фазам его активного образования (с) и потребления (д).

В НТ-СТ диапазонах потребление O-атомов контролируется реакциями окисления метильного радикала (R5) и формальдегида (R45, R46) как в фазе активного образования, так и в фазе активного потребления, где в последней также наблюдается доля потребления атомарного кислорода метиленом (R11, R12).

При этом наблюдается чувствительность, характерная для обеих фаз, к химии формальдегида (R15, R45, R46) и метильного радикала (R5), со некоторой чувствительностью к химии окисления метилена (R11, R12) в фазе активного потребления O-атомов.



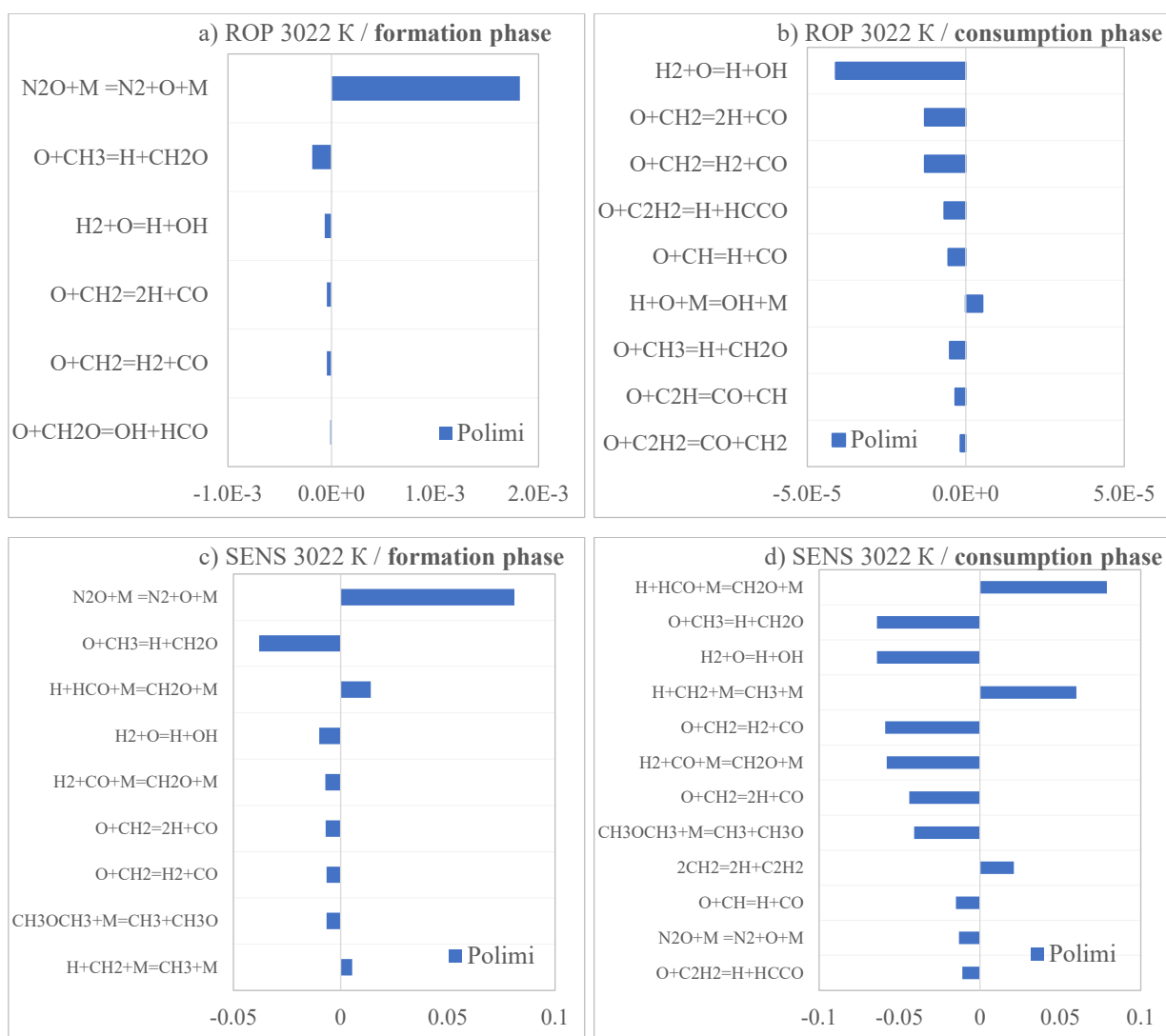


Рисунок 3.63. а, б) Анализ скорости образования [O] по фазам его активного образования (а) и потребления (б) в [кмоль/м³/с]; с, д) Нормализованные коэффициенты чувствительности [O] по фазам его активного образования (с) и потребления (д).

При высоких температурах потребление O-атомов практически полностью контролируется каналами окисления метильного радикала (R5), метилена (R11, R12), с малой долей, приходящейся на формальдегид (R45); а метилен (R11, R12), СН-радикал (R18), метильный радикал (R5) и ацетилен (R3, R4) важны в фазе активного потребления атомарного кислорода.

При этом, в фазе активного образования, наблюдается высокая чувствительность к реакции окисления метильного радикала (R5), метилена (R11, R12) и реакциям мономолекулярного распада формальдегида (R15, R19), при небольшой чувствительности к реакции мономолекулярного распада диметилового эфира (R47); в фазе активного образования наблюдается крайне высокая чувствительность к реакциям мономолекулярного распада формальдегида (R15, R19), диметилового эфира (R47) и метильного радикала (R20),

реакциям окисления метильного радикала (R5), метилена (R11, R12), а также реакции ветвления цепи (R2), также можно отметить незначительную чувствительность к химии ацетилена (R3) и СН-радикала (R17).

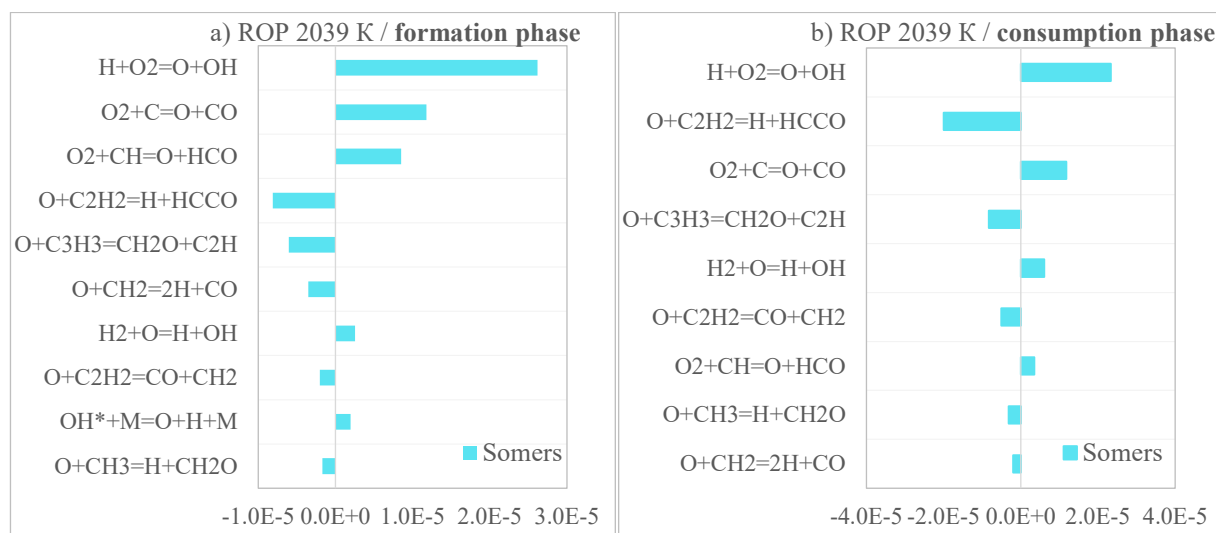


Можно заключить, что окисление диметилового эфира характеризуется спецификой химии метильного радикала (R5) и формальдегида (R45, R46), характерной для НТ-СТ диапазонов, с добавлением активной химии метилена (R11, R12) и определяющим влиянием мономолекулярной диссоциации формальдегида (R15, R19) в ВТ диапазоне, с некоторым влиянием реакции мономолекулярного разложения диметилового эфира (R47).

3.3.5 Фурановые топлива с O₂

3.3.5.1 Фуран

На рисунках 3.64–3.67 приведены анализы путей образования и чувствительности для смеси 10 ppm фурана с 10 ppm O₂ в Ar при соответствующих температурах внутри низко- средне- высокотемпературных диапазонов, а также для дополнительного температурного диапазона выше 4000 К. Соответствующие данные по двум моделям будут рассмотрены по отдельности, поскольку анализы путей образования и чувствительности кинетических схем Vu и Somers при окислении фурана молекулярным кислородом сильно различаются как в протекающих реакционных путях, так и в их количественной оценке, что слишком усложняет их совместное рассмотрение на одних диаграммах. Анализ модели Vu приведен в приложении 2, рисунки S11-S14.



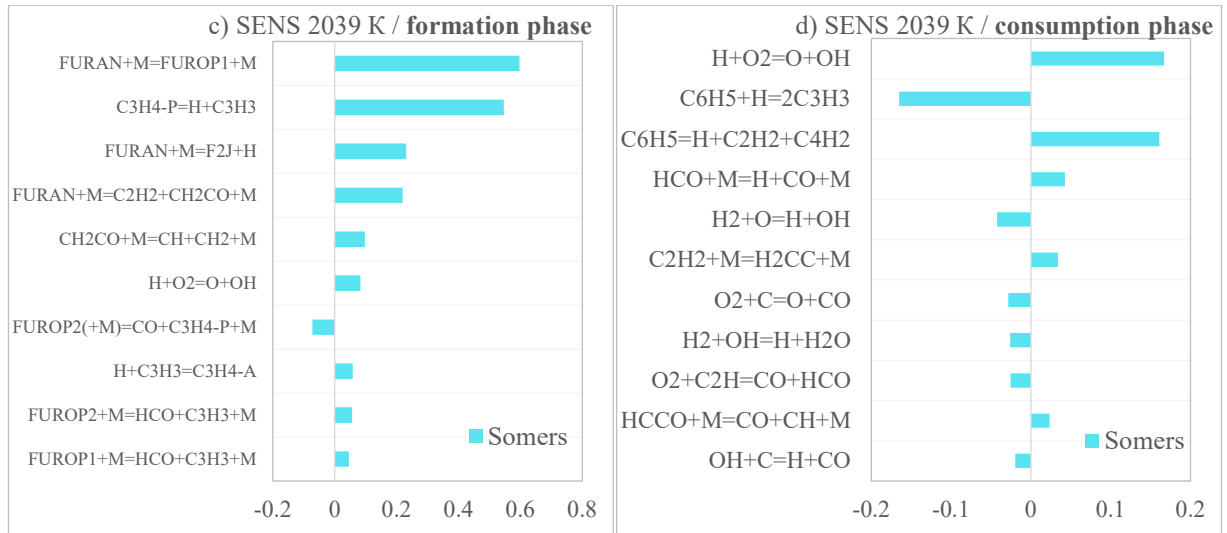


Рисунок 3.64. а, б) Анализ скорости образования [O] по фазам его активного образования (а) и потребления (б) в [кмоль/м³/с]; с, д) Нормализованные коэффициенты чувствительности [O] по фазам его активного образования (с) и потребления (д).

Хорошо видно, что образование атомарного кислорода (в редких случаях потребление) обусловлено несколькими реакциями разветвления цепи с образованием активных радикалов (R2, R33, R34, R48) и, поскольку такая тенденция, с некоторыми количественными перераспределениями ролей между реакциями ветвления будут наблюдаться во всех температурных режимах, за исключением диапазона более 4000 К, их высокая роль будет учитываться в анализе по умолчанию без дополнительного обсуждения, с акцентом на менее изученные каналы расходования O-атомов и специфические реакции изомеризации и мономолекулярной диссоциации.

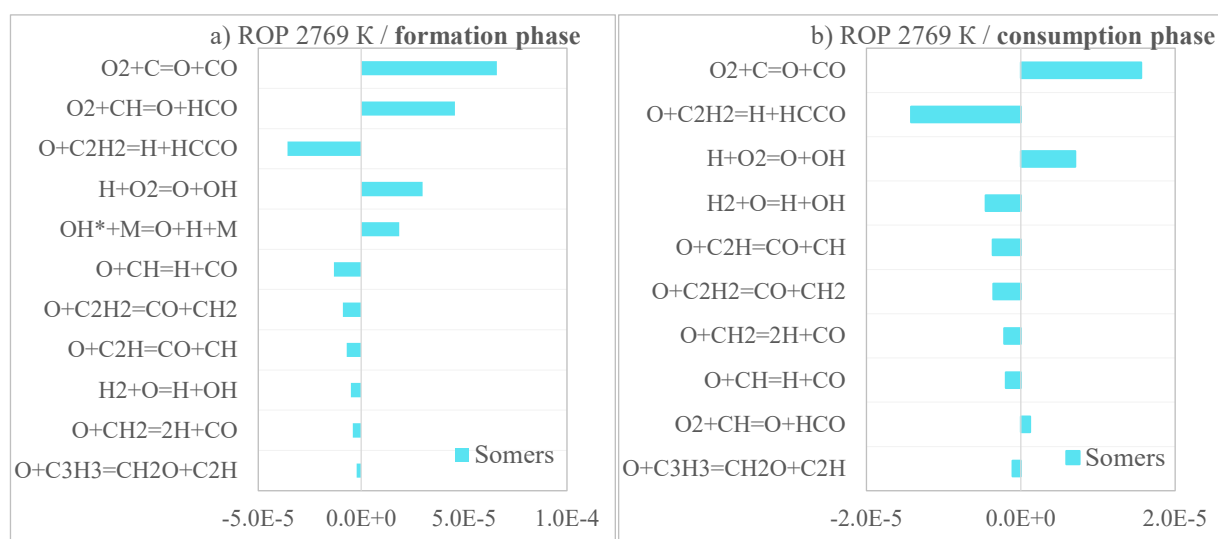


В фазе активного образования, образуемый кислород сразу вступает в реакции с ацетиленом (R3) и пропаргилом (R49), в меньшей степени с метиленом (R11) и вторым каналом окисления ацетилена (R4); в фазе активного потребления атомарного кислорода доминирующими сохраняются реакции окисления ацетилена (R3, R4) и пропаргила (R49), с малой долей потребления, приходящейся на метилен (R11), метильный (R5) и СН-радикалы (R39).



При этом, в фазе активного образования, наблюдается крайне высокая чувствительность к реакциям изомеризации (R50), мономолекулярной диссоциации фурана (R51), и реакции отрыва водорода от фурана (R52), а также к последующему разложению продуктов его распада (R53, R54, R55), также наблюдается высокая чувствительность к реакции мономолекулярного разложения пропина (R56) и фенила (R57); в фазе активного

потребления наблюдается чувствительность к образованию (R58) и разложению фенила (R59), а также специфическим реакциям изомеризации и мономолекулярного разложения различных C₁-C₂ молекул и радикалов (R60, R61), в том числе ацетилена (R62).



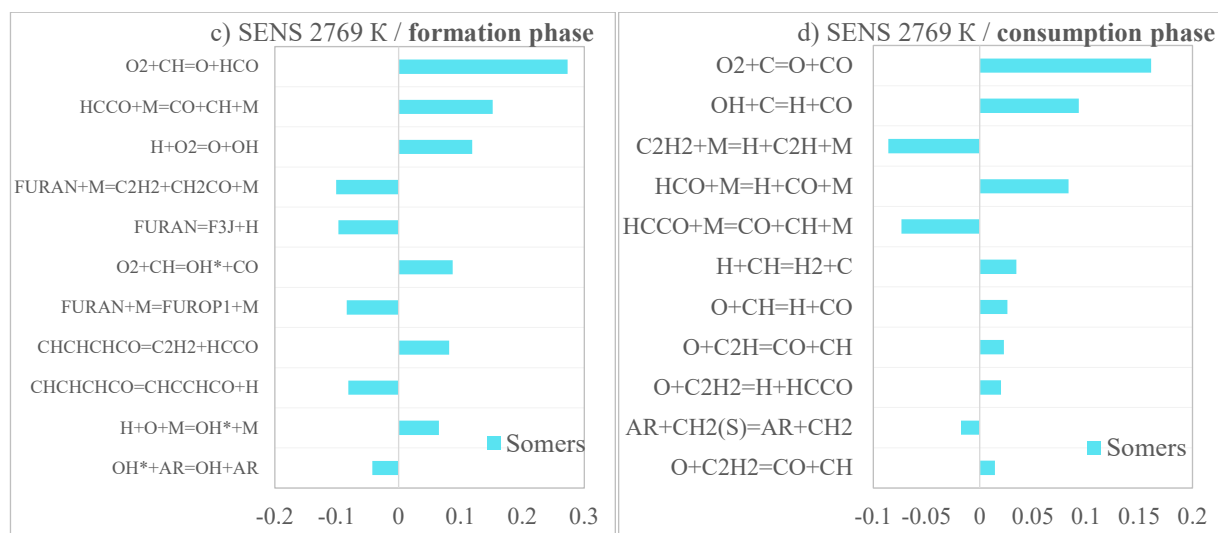


Рисунок 3.65. а, б) Анализ скорости образования [O] по фазам его активного образования (а) и потребления (б) в [кмоль/м³/с]; с, д) Нормализованные коэффициенты чувствительности [O] по фазам его активного образования (с) и потребления (д).

В среднетемпературном диапазоне, в образование атомарного кислорода значительный вклад, помимо реакций ветвления, начинают вносить возбужденные ОН-радикалы (R63), потребление O-атомов контролируется ацетиленом (R3, R4), этинильным (R17) и СН-радикалами (R18), с малой долей потребления пропаргиллом (R49) и метиленом (R11); в фазе активного потребления – это по-прежнему каналы окисления ацетилена (R3, R4) с незначительной долей потребления, приходящейся на этинильный (R17) и СН-радикалы (R18), метилен (R11) и пропаргил (R49).



При этом, в фазе активного образования, наблюдается некоторое снижение чувствительности к реакции изомеризации фурана (R50) при сохранении значительной чувствительности к специфическим каналам его первичного (R52), в том числе через отрыв водорода (R64), и вторичного разложений (R65, R66); фаза активного потребления характеризуется аналогичной высокой чувствительностью к реакциям мономолекулярной диссоциации ацетилена (R44), радикалов и мелкоуглеродной химии (R60, R61).



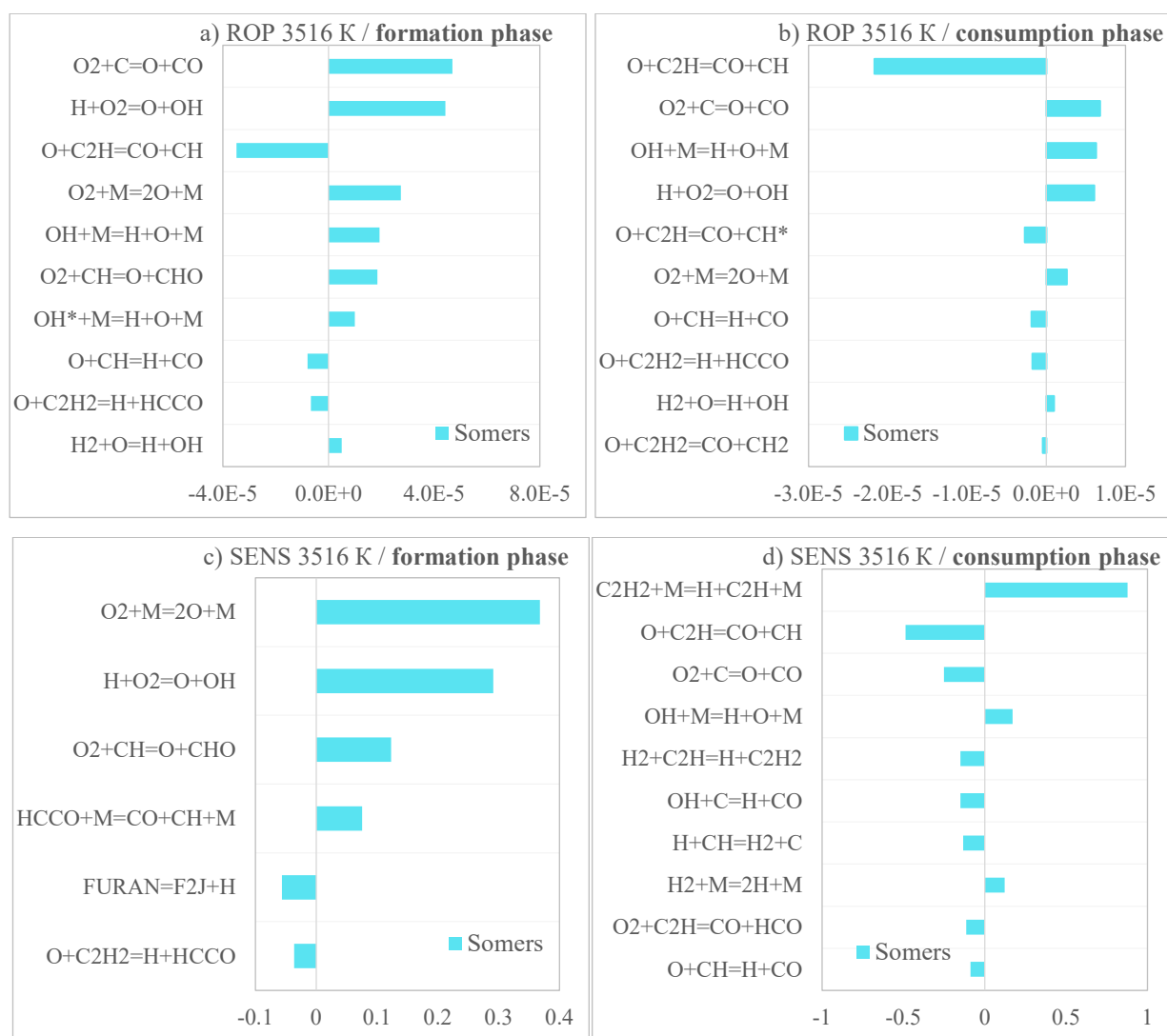


Рисунок 3.66. а, б) Анализ скорости образования [O] по фазам его активного образования (а) и потребления (б) в [кмоль/м³/с]; с, д) Нормализованные коэффициенты чувствительности [O] по фазам его активного образования (с) и потребления (д).

В высокотемпературном диапазоне также наблюдается вклад разложения возбужденных OH-радикалов (R63) в образование атомарного кислорода, с появлением канала мономолекулярного разложения молекулярного кислорода (R67), атомы кислорода от которых практически полностью потребляется этинильным (R17) и CH-радикалами (R18) при слабом участии канала окисления ацетилена (R3); в фазе активного потребления также наблюдается доминирующая роль этинильного радикала (R17) при небольшом потреблении O-атомов каналами окисления ацетилена (R3, R4) и CH-радикала (R18).



При этом, модель, в ВТ диапазоне, становится очень чувствительна к реакции мономолекулярного разложения молекулярного кислорода (R67), при незначительной

чувствительности к каналу отрыва от фурана атома водорода (R52) и окислению ацетилен (R3); в фазе активного потребления определяющая чувствительность наблюдается у каналов окисления этинильного радикала (R18, R39), мономолекулярного разложения ацетилен (R44) и OH-радикала (R63).

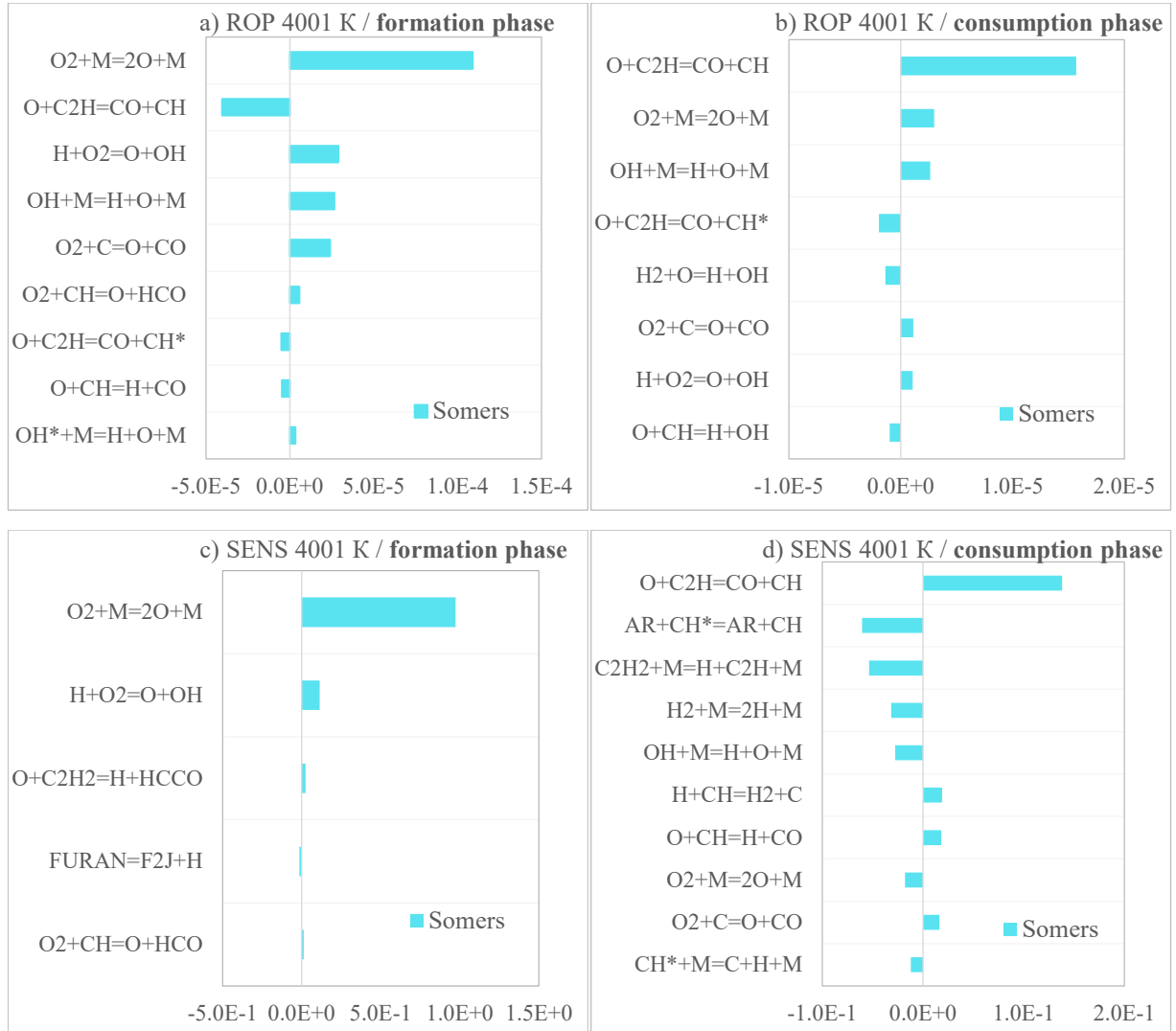


Рисунок 3.67. а, б) Анализ скорости образования [O] по фазам его активного образования (а) и потребления (б) в [кмоль/м³/с]; с, д) Нормализованные коэффициенты чувствительности [O] по фазам его активного образования (с) и потребления (д).

При дальнейшем повышении температуры мономолекулярное разложение молекулярного кислорода (R67), ожидаемо, становится основным источником атомарного кислорода, атомы кислорода от которого сразу же потребляется этинильным радикалом (R17) с небольшой ролью потребления СН-радикалом (R18); в фазе активного потребления не наблюдается каких-либо значительных перераспределений в каналах окисления O-атомов

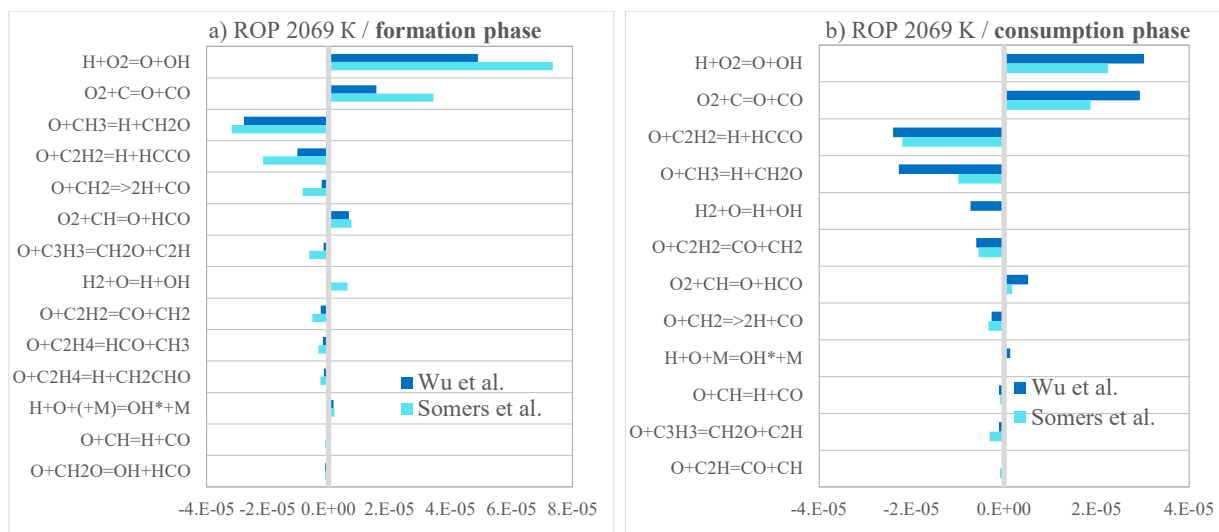
– это по-прежнему этинильный радикал (R17) с практически полным отсутствием иных каналов потребления атомарного кислорода.

При этом практически полностью исчезает чувствительность к реакциям изомеризации, разложения фурана, а также реакциям окисления мелкогоуглеродной химии в фазе активного образования; фаза активного потребления остается чувствительна к окислению этинильного радикала (R17), мономолекулярному разложению ацетилена (R44), гидроксильного радикала (R63) и мелкой C_1 химии.

Можно заключить, что для модели Сомерс, НТ и СТ диапазоны окисления фурана контролируются преимущественно ацетиленом (R3, R4, R44), с меньшей, но заметной ролью метилена (R11, R12) и пропаргила (R49), при высокой чувствительности к специфическим реакциям изомеризации (R50), мономолекулярной первичной (R51) и вторичной (R53, R54, R55) диссоциаций фурана; при этом в ВТ диапазоне, и дальнейшем повышении температуры выше 4000 К, доминирующей становится роль мелкой C_1 -химии и возбужденных радикалов, среди которых отдельно стоит отметить определяющий кинетику окисления О-атомов – этинильный радикал (R17), при полной потере чувствительности модели как к реакциям изомеризации, так и реакциям разложения фурана.

3.3.5.2 Тетрагидрофуран

На рисунках 3.68-3.71 приведены анализы путей образования и чувствительности для смеси 10 ppm тетрагидрофуран с 10 ppm O_2 в Ar при соответствующих температурах внутри низко- средне- и высокотемпературных диапазонов. Относительная количественная и качественная близость реакционных путей обеих моделей, в отличие от фурана, позволили объединить результаты их кинетического анализа.



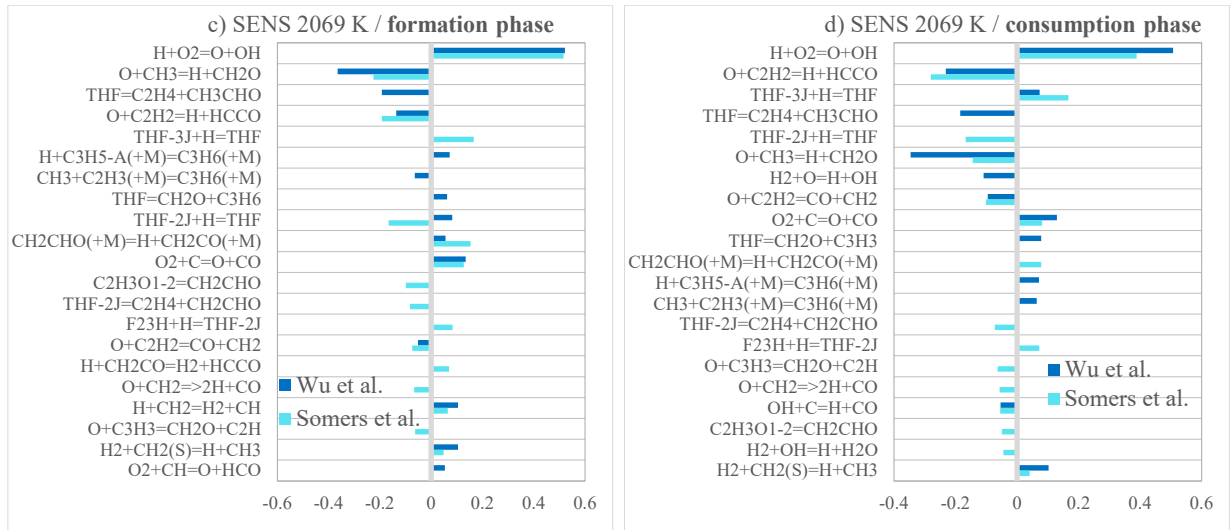


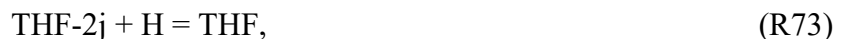
Рисунок 3.68. а, б) Анализ скорости образования [O] по фазам его активного образования (а) и потребления (б) в [кмоль/м³/с]; с, д) Нормализованные коэффициенты чувствительности [O] по фазам его активного образования (с) и потребления (д).

Сравнительный анализ скорости образования в НТ диапазоне показывает, что каналы формирования (R33, R2) и потребления (R3, R5) атомарного кислорода сопоставимо влиятельны для обеих моделей.

Анализ чувствительности при этом показывает, что наиболее чувствительными являются реакции разветвления цепи (R33, R34), окисления ацетилена (R3, R4) и метильного радикала (R5) для обеих кинетических моделей. В частности, модель Ву более чувствительна к реакциям разложения тетрагидрофурана (R68, R69) и пропилена (R70, R71)



а модель Сомерс – к реакциям отрыва водорода от тетрагидрофурана (R72, R73), с последующим повторным отрывом водорода (R74) и/или разложению по каналу (R75)



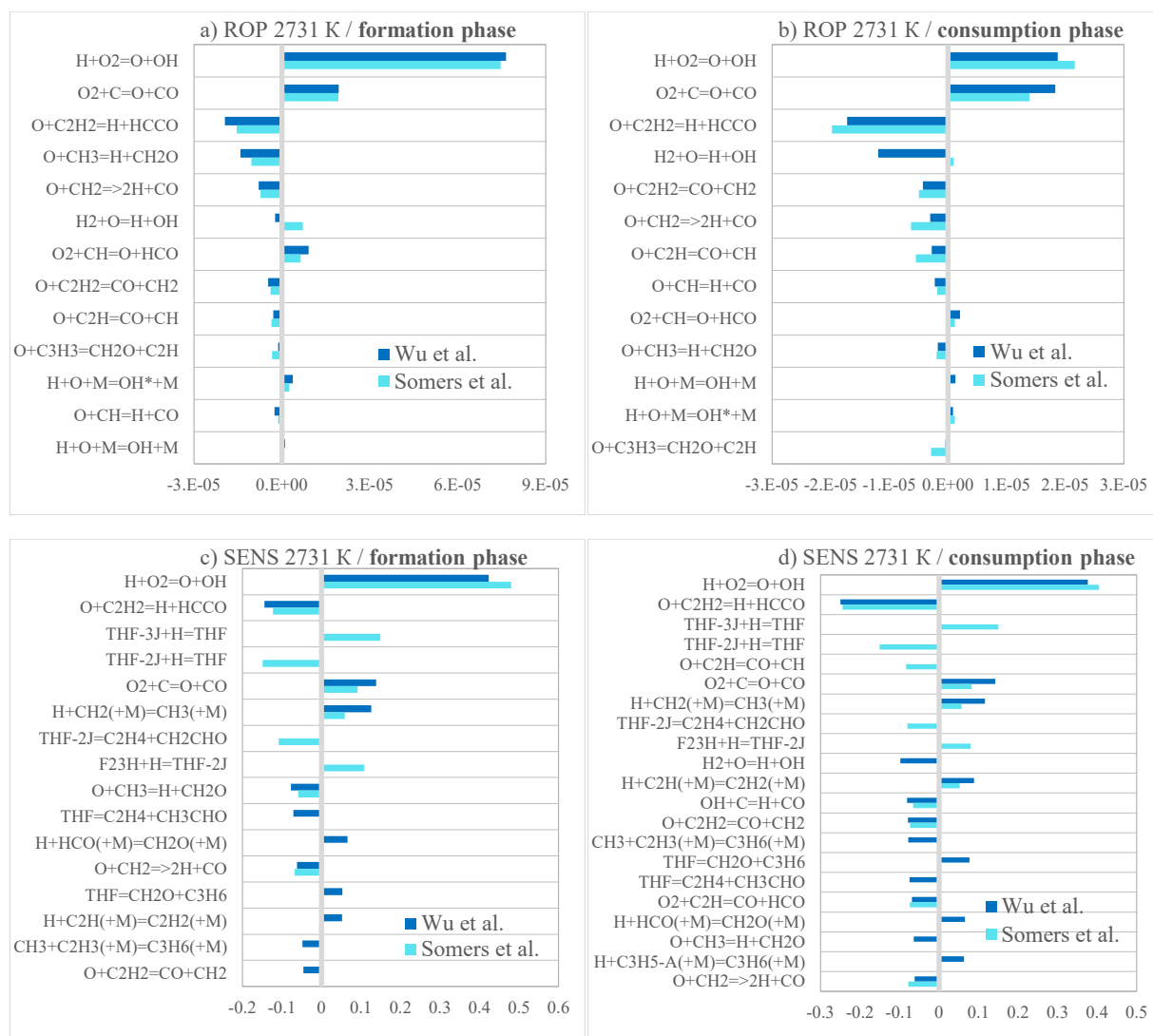


Рисунок 3.69. а, б) Анализ скорости образования [O] по фазам его активного образования (а) и потребления (б) в [кмоль/м³/с]; с, д) Нормализованные коэффициенты чувствительности [O] по фазам его активного образования (с) и потребления (д).

СТ диапазон не показывает каких-либо заметных перераспределений в каналах образования и потребления атомарного кислорода для обеих моделей. Однако, следует отметить, что в фазе активного потребления реакция разветвления цепи (R33) начинает играть значительную роль в захвате атомарного кислорода для модели Ву, чего не наблюдается для модели Сомерс.

Анализ чувствительности отражает сохранение значимости каналов окисления ацетилена (R3, R4) и ослабление важности канала окисления метильного радикала (R5) для обеих моделей. Для модели Ву характерна чувствительность к химии C₁–C₂ при небольшой потере чувствительности к каналам распада тетрагидрофурана (R68, R69) и пропилена (R70, R71). В модели Сомерс сохраняется высокая чувствительность к реакциям первичного (R72, R73) и вторичного (R73, R74) отрыва водорода от тетрагидрофурана.

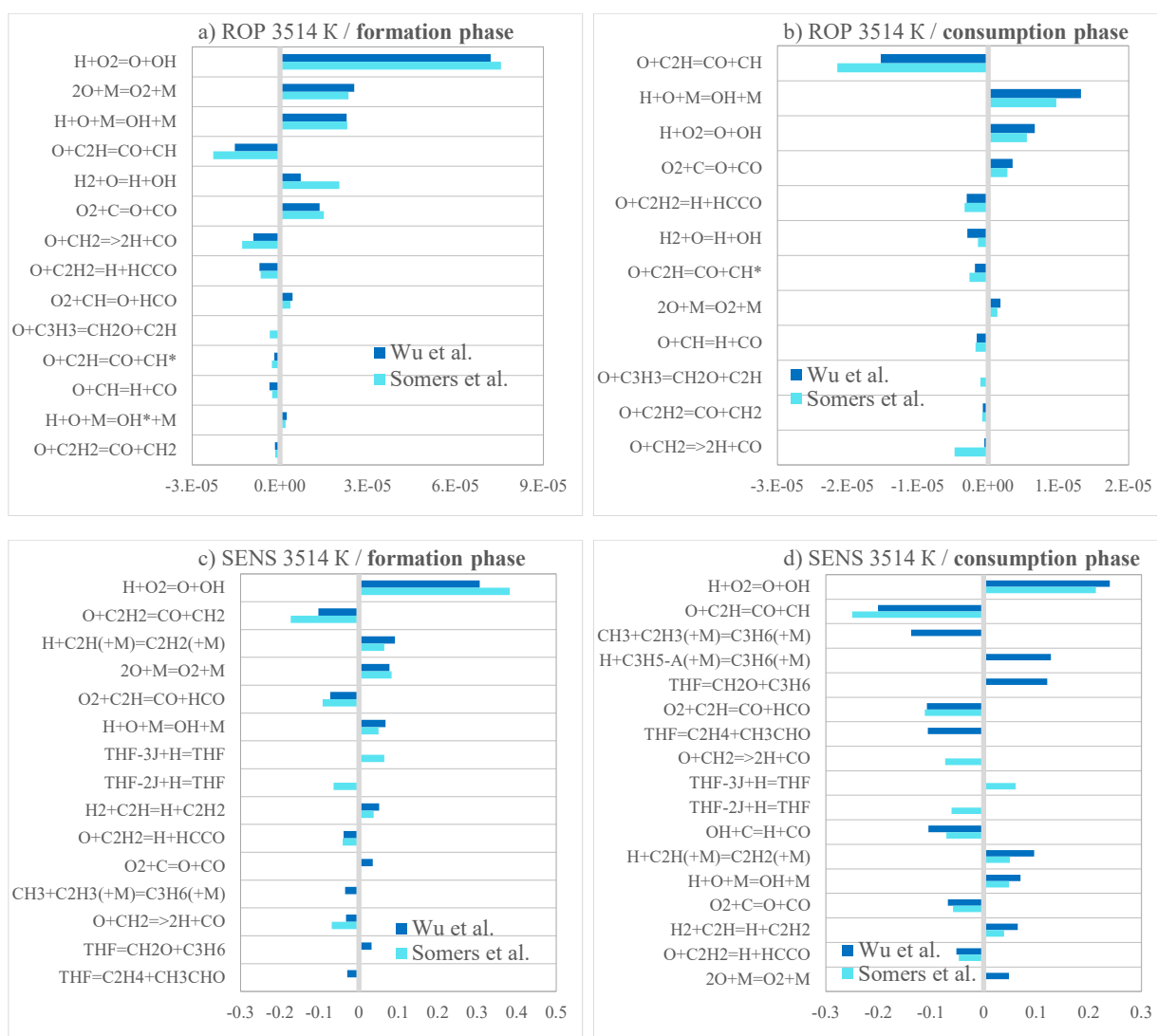


Рисунок 3.70. а, б) Анализ скорости образования [O] по фазам его активного образования (а) и потребления (б) в [кмоль/м³/с]; с, д) Нормализованные коэффициенты чувствительности [O] по фазам его активного образования (с) и потребления (д).

Кинетика реакций в ВТ диапазоне начинает существенно меняться, поскольку такой температуры уже достаточно для самостоятельной диссоциации молекулярного кислорода (R67). Становится заметен вклад реакции диссоциации метильного радикала (R20) в активной фазе образования O-атомов.

Потребление атомарного кислорода, в основном, контролируется реакциями окисления этинильного радикала C₂H (R17, R38), образуемого из мономолекулярной диссоциации ацетилена (R44), который при высокой температуре уже не всегда успевает окислиться до CO и CH₂ (R4), а, соответственно, разлагается на H и C₂H (R44).

Анализ чувствительности показывает усиление влияния каналов разложения пропилена, связанного с интенсификацией канала его образования из тетрагидрофуарана (R69), через CH₃ + C₂H₃ и C₃H₅-A+H соответственно, в значительной мере определяющих динамику

окисления ТГФ модели Ву при данной температуре. Модель Сомерс по-прежнему наиболее чувствительна к реакциям отрыва водорода (R72, R73), но теряет чувствительность к реакциям вторичного отрыва водорода (R74, R75).

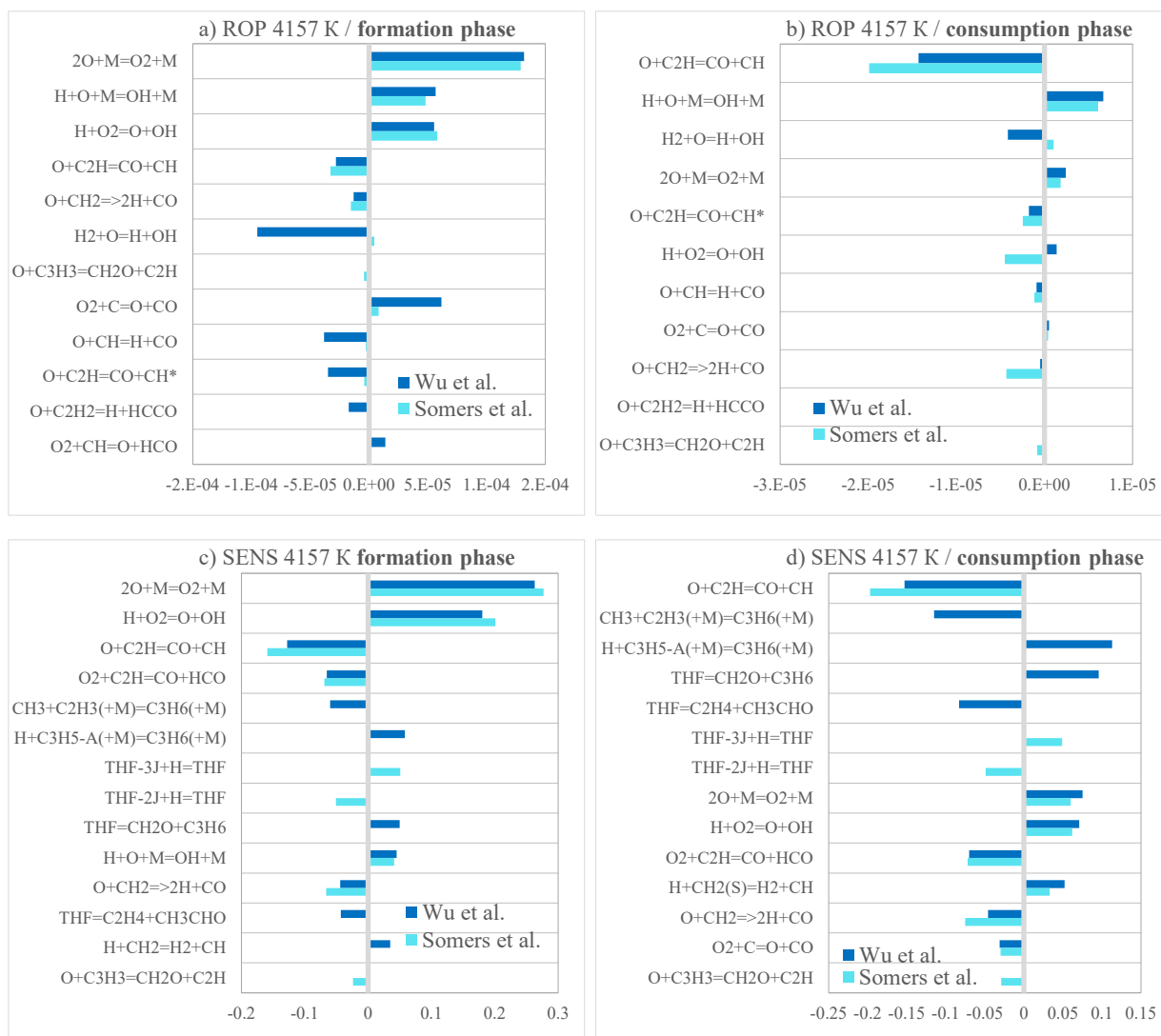


Рисунок 3.71. а, б) Анализ скорости образования [O] по фазам его активного образования (а) и потребления (б) в [кмоль/м³/с]; с, д) Нормализованные коэффициенты чувствительности [O] по фазам его активного образования (с) и потребления (д).

При дальнейшем повышении температуры, в дополнительном высокотемпературном диапазоне, как и ожидалось, диссоциация молекулярного кислорода (R67) становится доминирующим каналом образования атомарного кислорода. Проявляются наибольшие расхождения в определении основных каналов образования и потребления атомарного кислорода для обеих моделей: модель Ву утверждает значимость элементарных реакций (R2, R33, R34), в то время как для модели Сомерс они не имеют практически никакого влияния. В фазе активного потребления O обе модели оценивают канал окисления этилильного радикала (R17, R38) в качестве основного. Тенденции в распределении

чувствительности реакций, относительно данных при температуре ~3500 К ВТ диапазона, практически полностью сохраняются, за исключением роли (R67), уже отмеченной ранее.

3.4 Выводы к главе 3

С использованием наиболее современных кинетических моделей горения биотоплив были проведены кинетические расчеты образования и потребления атомарного кислорода при соответствующих экспериментальных термодинамических и химических условиях окисления *n*-/и-пропанола, *n*-бутанола, *n*-/и-пентанола, диметилэфира, метана, фурана и тетрагидрофурана с O₂ и/или N₂O в качестве окислителя. Было показано, что прогностические эффективности используемых моделей горения сильно меняются в зависимости от биотоплива, окислителя и температурного диапазона; предсказания моделей также достаточно сильно рассогласованы между собой в воспроизведении экспериментальных результатов. Можно сказать, что лишь данные по диметилэфиру и метану, с некоторыми оговорками, адекватно описываются моделями при всех исследуемых условиях. Для характерных экспериментов с наибольшими расхождениями, по низко-, средне- и высокотемпературным диапазонам были проведены интегральные анализы путей образования и чувствительности, которые позволили определить ключевые реакции окисления исследуемых биотоплив; результаты сведены в таблицы 6.1 – с N₂O в качестве окислителя и 6.2 – с O₂ в качестве окислителя.

Таблица 6.1.

Топливо / Диапазон	Н-пропанол		И-пропанол		Н-бутанол		Н-пентанол		И-пентанол		Диметилэфир	
	<i>KPII</i>	<i>KPЧ</i>	<i>KPII</i>	<i>KPЧ</i>	<i>KPII</i>	<i>KPЧ</i>	<i>KPII</i>	<i>KPЧ</i>	<i>KPII</i>	<i>KPЧ</i>	<i>KPII</i>	<i>KPЧ</i>
НТ	C ₂ H ₂ CH ₃	C ₂ H ₂ CH ₃ NO _x +M	CH ₃	CH ₃ +M NO _x	C ₂ H ₂ CH ₃	CH ₃ C ₂ H ₂ NO _x +M	C ₂ H ₂ CH ₃	C ₂ H ₂ CH ₃ NO _x +M	C ₂ H ₂ CH ₃	CH ₃ NO _x C ₂ H ₂ +M	CH ₃ -R	CH ₃ -R
СТ	C ₂ H ₂ CH ₃	CH ₃ C ₂ H ₂ +M NO _x	CH ₃	CH ₃ +M NO _x	CH ₃ C ₂ H ₂ -R CH ₂	CH ₃ C ₂ H ₂ NO _x -R	C ₂ H ₂ CH ₃ -R CH ₂	C ₂ H ₂ CH ₃ NO _x +M	CH ₃ C ₂ H ₂ -R CH ₂	CH ₃ C ₂ H ₂ NO _x +M	-R CH ₃ CH ₂	-R CH ₃
ВТ	C ₂ H ₂ C ₂ H CH ₂ CH	+M C ₂ H ₂ CH ₃ C ₂ H CH ₂	-R CH ₂ C ₂ H ₂ CH ₃ CH	CH ₃ CH ₂ -R CH +M	C ₂ H ₂ -R C ₂ H CH ₂ CH	C ₂ H ₂ CH ₂ CH ₃ -R CH	C ₂ H ₂ CH ₃ NO _x +M	C ₂ H ₂ C ₂ H -R CH +M	C ₂ H ₂ CH ₃ C ₂ H -R CH +M	C ₂ H ₂ CH ₃ C ₂ H -R CH +M	-R CH ₂ C ₂ H ₂ CH CH ₃	CH ₂ O CH ₃ -R CH ₂ +M

Таблица 6.2.

Топливо / Диапазон	Н-пентанол		И-пентанол		Фуран		ТГФ		*КРП – ключевые реакционные пути потребления атомарного кислорода через соответствующее соединение в порядке убывания его значимости (-R – реакции ветвления цепи, приводящие к потреблению атомарного кислорода, +R – приводящие к образованию атомарного кислорода, +O ₂ – мономолекулярный распад кислорода). *КРЧ – ключевая реакционная чувствительность к химии соответствующего соединения в порядке
	КРП	КРЧ	КРП	КРЧ	КРП	КРЧ	КРП	КРЧ	
НТ	+R C ₂ H ₂ CH ₃	+R C ₂ H ₂ CH ₃ +M	+R CH ₃ C ₂ H ₂	CH ₃ +M +R C ₂ H ₂	+R C ₂ H ₂ CH ₂	+M +R -R OH* C ₂ H CH ₂	+R C ₂ H ₂ CH ₃ -R	+R +M C ₂ H ₂ CH ₃ -R	
СТ	C ₂ H ₂ +R CH ₃	C ₂ H ₂ +R C ₃ H ₂ CH ₃ +M	+R C ₂ H ₂ CH ₃ CH ₂	C ₂ H ₂ +R C ₃ H ₂ CH ₃ +M	+R C ₂ H ₂ CH ₂ CH	+M C ₂ H ₂ +R CH C ₂ H CH ₂	+R C ₂ H ₂ -R CH ₂ C ₂ H CH	+R C ₂ H ₂ +M C ₂ H -R CH ₂	
ВТ	C ₂ H ₂ +R C ₂ H CH	+R C ₂ H ₂ C ₃ H ₂ C ₂ H	C ₂ H ₂ +R C ₂ H CH ₂	+R C ₂ H ₂ C ₃ H ₂ +M C ₂ H	+O ₂ +R C ₂ H CH ₂	+O ₂ C ₂ H ₂ C ₂ H +R CH*	+R +O ₂ C ₂ H C ₂ H ₂ -R	+R C ₂ H C ₂ H ₂ +M CH ₂	
ДВТ					+O ₂ C ₂ H CH ₂ -R	+O ₂ C ₂ H C ₂ H ₂ CH*	+O ₂ C ₂ H +R CH CH	+O ₂ C ₂ H +R +M CH ₂	

убывания его значимости (+M – чувствительность к специфическим реакциям мономолекулярного распада биотоплива, NO_x – к азотной химии, -R – реакциям ветвления цепи, приводящим к потреблению атомарного кислорода, +R – реакциям ветвления, приводящим к образованию атомарного кислорода, +O₂ – мономолекулярному распаду молекулярного кислорода, OH*/CH*- реакциям с участием возбужденного радикала).

Кинетический анализ наглядно показывает, что для всех исследуемых кислородсодержащих углеводородов как в рамках окисления атомарным кислородом, так и в рамках окисления молекулярным кислородом, характерна определяющая роль реакций с ацетиленом и метильным радикалом, дополняемая иногда реакциями с этиленом, формальдегидом, с возрастающей, с ростом температуры, ролью более мелкой C₁-C₂ химии, то есть реакциями окисления метилена, этинильного радикала и СН-радикала. С точки зрения чувствительности можно выделить, опять же, реакции ацетилена и метильного радикала, ответственные за определяющее влияние на результаты моделей в прогнозировании потребления атомарного кислорода, а также значительную, сильно отличающуюся между классами биотоплив и внутри изомеров в рамках класса, роль специфических реакций их первичного и вторичного разложений. Также стоит отметить,

что модели, испытываемые при условиях окисления биотоплив молекулярным кислородом в относительно высокотемпературных диапазонах, показывают крайне высокие чувствительности в мономолекулярной диссоциации O_2 , при полном подавлении чувствительности к любым другим источникам образования атомов кислорода.

Таким образом, из обширных результатов детального анализа, химия ацетилена, показывающая определяющую роль в окислении практически всех исследуемых биотоплив по всем температурным режимам исследования, была выбрана, в соответствии с настоящими экспериментальными возможностями, для дальнейшего изучения. Дополнительно, поскольку было обнаружено, что мономолекулярная диссоциация O_2 становится основным источником атомов кислорода уже с 3000 К и имеет крайне высокую чувствительность для моделей, она также была выбрана для дальнейших исследований.

ГЛАВА 4. ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

4.1 Исследование кинетики окисления ацетилена

4.1.1 Экспериментальные исследования

Обзор имеющейся по окислению ацетилена литературы представлен в приложении 3. Из него можно заключить, что результаты проведенных исследований согласуются в самих реакционных путях, то есть реакциях взаимодействия ацетилена с атомарным кислородом (R3) и (R4), однако достаточно сильно рассогласованы в скоростях и коэффициентах ветвления соответствующих реакций.

Основная серия экспериментов проведена в смеси 10 ppm C_2H_2 + 10 ppm N_2O + Ar в диапазоне температур $1700\text{--}3200 \pm 50$ К и давлений $1.9\text{--}3 \pm 0.1$ бар. Во всех экспериментах по окислению регистрировалось резонансное поглощение атомарного кислорода на длине волны 130.5 нм и профиль давления в ударной трубе. Типовые осциллограммы аналогичны осциллограммам, приведенных для соответствующих биотоплив.

На рисунке 4.1 приведены экспериментальные профили во всем исследуемом диапазоне термодинамических условий.

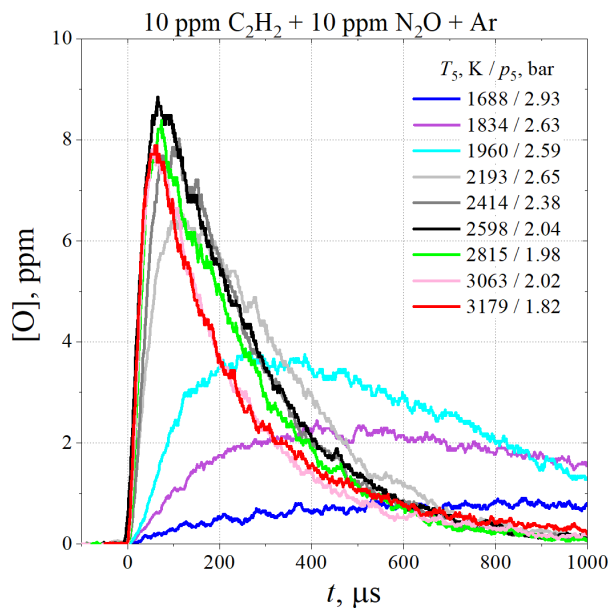


Рисунок 4.1. Экспериментальные профили мольных долей образования и потребления атомарного кислорода в смеси 10 ppm C_2H_2 + 10 ppm N_2O + Ar при различных температурах и давлениях.

Отчетливо видно ускорение накопления атомов кислорода за счет разложения N_2O с повышением температуры. При ~ 1700 К мольная доля атомарного кислорода увеличивается плавно и медленно. При ~ 1850 К плавный рост выхода атомарного кислорода (до 2.2 ppm при 500 мкс) сменяется незначительным падением, обусловленным

началом вторичной химии ацетилена. С ростом температуры локальные пики концентрации О-атомов начинают проявляться более выражено: при ~ 1950 К локальный пик концентрации составляет 3.8 ppm ($5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$) с достижением за ~ 220 мкс, а при ~ 2200 К локальный пик концентрации 6.2 ppm ($7 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$) уже за ~ 100 мкс. Также отчетливо видно увеличение скорости потребления атомарного кислорода ацетиленовой химией после достижения локальной пиковой концентрации по мере повышения температуры. Эти тенденции сохраняются до ~ 2500 К, где пиковое значение концентрации кислорода достигает 9 ppm . При дальнейшем повышении температуры, выше ~ 2800 К, локальные пики концентрации атомов кислорода начинают уменьшаться, опускаясь до 7.8 ppm при ~ 3200 К с сохранением скорости образования О-атомов.

4.1.2 Кинетическое моделирование

На рисунках 4.2-4.4 показаны отдельные экспериментальные результаты, полученные в настоящем исследовании для смеси $10 \text{ ppm C}_2\text{H}_2 + 10 \text{ ppm N}_2\text{O} + \text{Ar}$ при соответствующих относительно низко- (НТ), средне- (СТ) и высокотемпературных (ВТ) диапазонах. Кинетическое моделирование проводилось по выборочным моделям, которые использовались при исследовании кинетики окисления биотоплив – это иерархические модели Коннова [41] и Полими [443]; дополнительно была использована недавно обновленная модель Гларборга [450] – иерархическая химическая кинетическая модель с химией NO_x при горении легких $\text{C}_1\text{--C}_2$ углеводородов, основанная на нескольких недавних исследованиях [451–453].

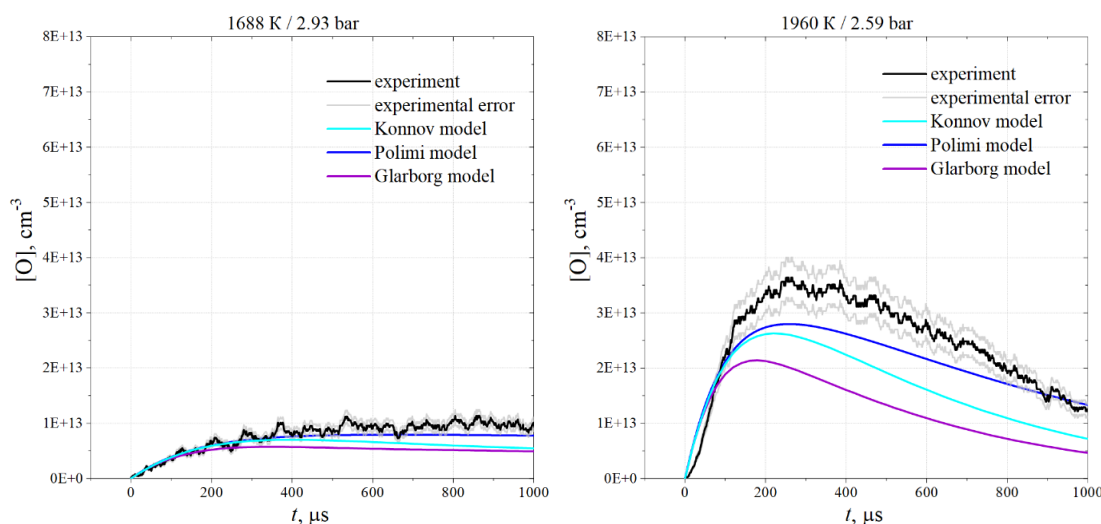


Рисунок 4.2. Экспериментальные и численные концентрационно-временные профили образования и потребления О-атомов в смеси $10 \text{ ppm C}_2\text{H}_2 + 10 \text{ ppm N}_2\text{O} + \text{Ar}$ в низкотемпературном диапазоне исследований.

В НТ диапазоне модели Коннова и Гларборга недооценивают локальные пики концентрации О-атомов, корректно отражая динамику потребления атомарного кислорода; модель Полими достаточно точно описывает экспериментальные профили, находясь близко к пределам экспериментальной погрешности. Хорошо видно, что модели достаточно сильно расходятся в своих предсказаниях.

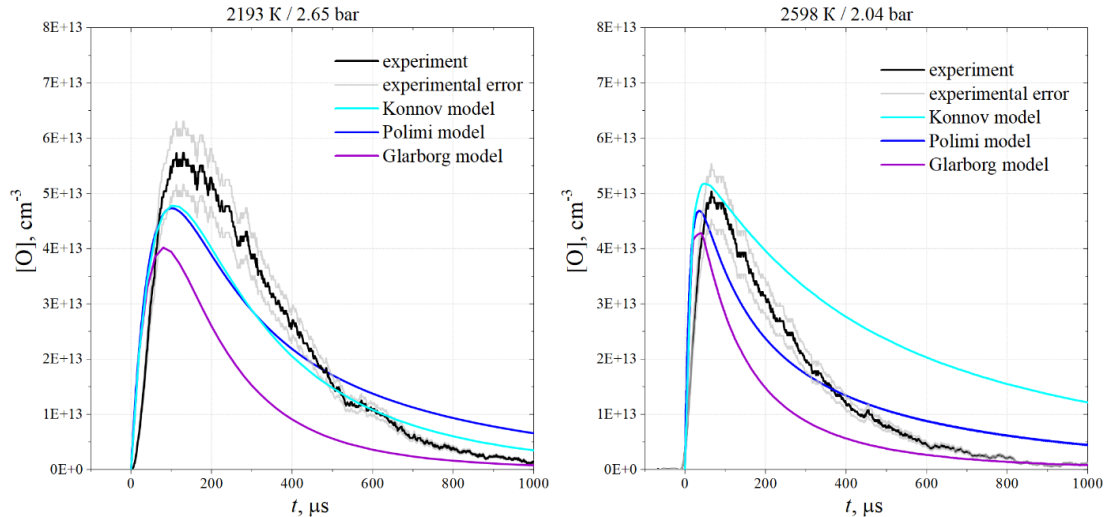


Рисунок 4.3. Экспериментальные и численные концентрационно-временные профили образования и потребления О-атомов в смеси **10 ppm C₂H₂ + 10 ppm N₂O + Ar** в среднетемпературном диапазоне исследований.

В начале СТ диапазона предсказательная способность модели Коннова повышается, сохраняется высокая точность модели Полими, а модель Гларборга по-прежнему сильно недооценивает величину локального пика концентрации О-атомов при корректном отражении динамики их потребления; однако с ростом температуры внутри СТ диапазона, предсказательная способность всех моделей, при лучшем описании локальных пиков, несколько ухудшается, что наиболее сильно отражается на результатах модели Коннова – модель начинает сильно расходиться с экспериментальными данными и остальными моделями в предсказании динамики потребления О-атомов ацетиленовой химией.

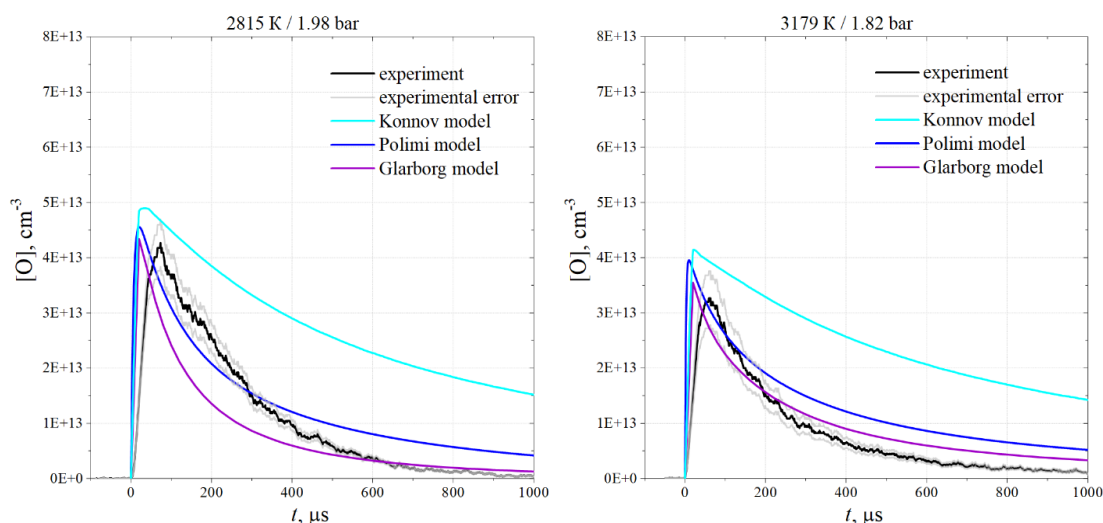


Рисунок 4.4. Экспериментальные и численные концентрационно-временные профили образования и потребления О-атомов в смеси **10 ppm C₂H₂ + 10 ppm N₂O + Ar** в высокотемпературном диапазоне исследований.

С дальнейшим повышением температуры модели Гларборга и Полими практически идеально воспроизводят концентрационно-временные профили образования и потребления атомарного кислорода, несколько завышая локальные пики, что приводит к общему завышению кривой потребления О-атомов; Модель Коннова при этом продолжает расходиться с экспериментальными данными, переставая адекватно воспроизводить динамику потребления атомарного кислорода химией ацетилена.

Можно сказать, что модель Полими имеет наилучшую предсказательную способность среди тестируемых моделей во всем исследуемом температурном диапазоне; модель Гларборга имеет невысокую предсказательную способность в НТ диапазоне, однако с ростом температуры точность её предсказаний подобна модели Полими; модель Коннова корректно предсказывание образование и потребление О-атомов при окислении ацетилена только в нижней части среднетемпературного диапазона, занижая общую концентрацию в НТ диапазоне, и сильно завышая, то есть недооценивая общее потребление атомов кислорода ацетиленовой химией, в ВТ диапазоне.

Важно отметить, что, поскольку модель Коннова имеет наибольшие отклонения в предсказаниях окисления ацетилена и рассогласована с другими тестируемыми моделями Гларборга и Полими, то именно она была выбрана для последующей модификации, совместно с ее изначальными разработчиками.

4.1.4 Кинетический анализ

Для определения специфики протекающей кинетики окисления ацетилена, были проведены аналогичные биотопливам анализы чувствительности. Ниже приведены характерные анализы чувствительности для НТ (в фазе активного образования) и ВТ (в фазе активного потребления) диапазонов, где проявляются наибольшие расхождения между моделями и экспериментальными данными, с отдельным, для удобства, сравнением моделей (коэффициенты чувствительности также приведены в табличной форме в приложении 3, таблицы S1 и S2). Здесь и в других данных, представленных в дополнительных материалах, реакции отсортированы в порядке убывания максимального абсолютного значения коэффициента чувствительности с наибольшим значением из двух выбранных моделей. Реакция выделяется синим цветом, если ее значение заметно выше для модели Коннова, и красным, если оно выше для второй сравниваемой модели Полими или Гларборга.

Представлен низкотемпературный анализ чувствительности окисления ацетилена в фазе активного образования атомарного кислорода для моделей Полими, и модели Коннова.

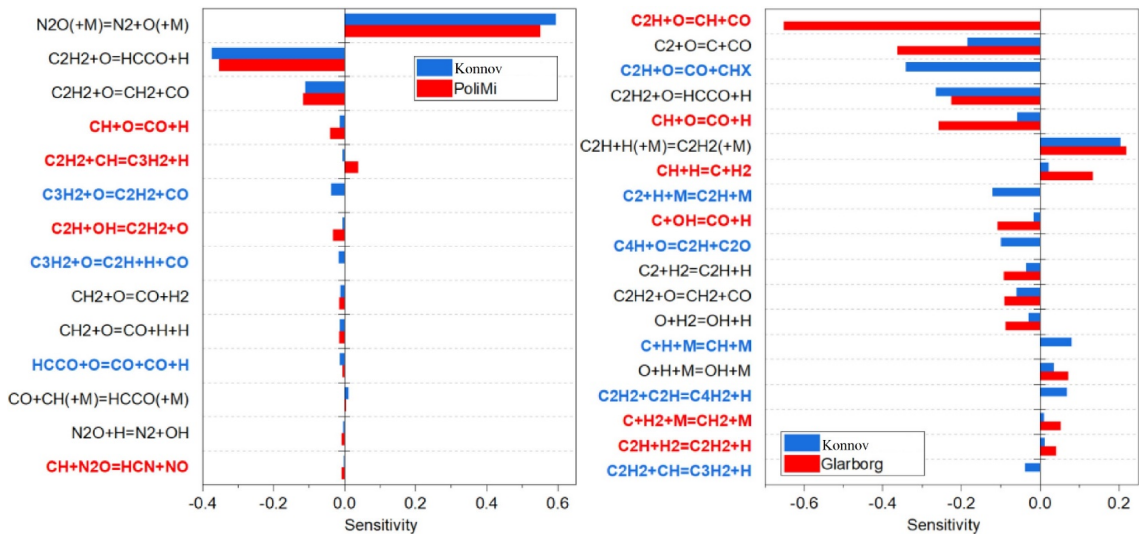


Рисунок 4.5. Чувствительность для максимальной концентрации атомов кислорода при $T_5 = 1960 \text{ K}$ и $p_5 = 2.59 \text{ бар}$ – слева; чувствительность для конечной концентрации атомов кислорода при $T_5 = 3179 \text{ K}$, $p_5 = 1.82 \text{ бар}$ – справа.

Подробное обсуждение выявленных ключевых реакций и детали модификации избранных реакций моделей приводится в приложении 3.

Так, опираясь на полученные экспериментальные данные и результаты обширного кинетического анализа, была пересмотрена кинетическая схема Коннова с переоценкой 28 реакций, связанных с химией окисления ацетилена и/или исследуемых биотоплив. Список

основных пересмотренных реакций также приведен в таблице S3 дополнительных материалов.

Модификации модели привела к значительному улучшению предсказательных способностей модели Коннова в воспроизводстве динамики образования и потребления атомарного кислорода при окислении C₁-C₃ углеводородов, что продемонстрировано сравнением прогностических эффективностей старой и обновленной кинетической модели Коннова на настоящих ацетиленовых экспериментах, рисунок 4.6.

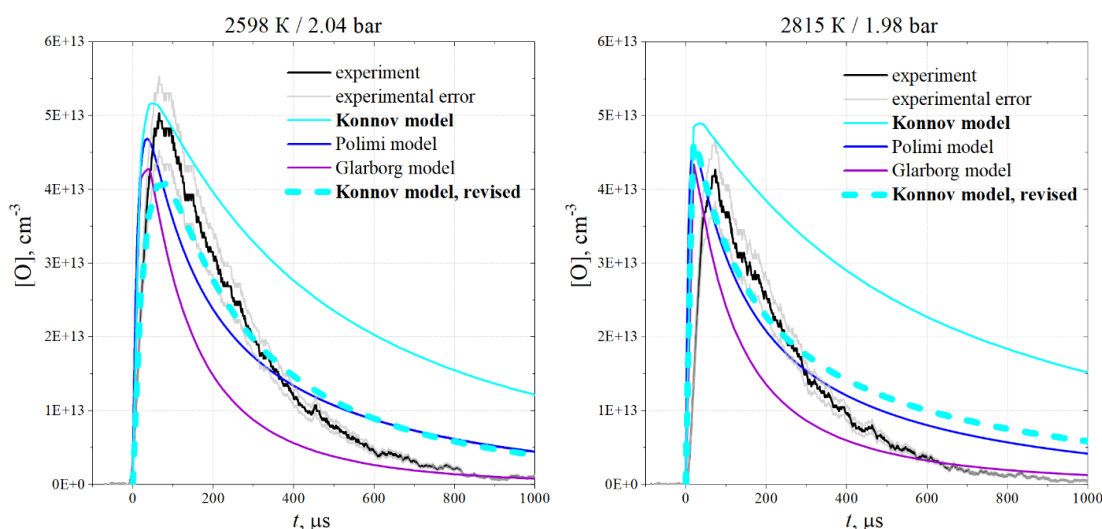


Рисунок 4.6. Экспериментальные и численные концентрационно-временные профили образования и потребления O-атомов в смеси **10 ppm ацетилена + 10 ppm N₂O + Ar** в высокотемпературном диапазоне исследований с обновленной моделью Коннова [454].

4.2 Исследование мономолекулярной диссоциации молекулярного кислорода

4.2.1 Предыдущие измерения скорости диссоциации O₂

Результаты имеющихся исследований по мономолекулярной диссоциации O₂ сведены в таблицу 7 и подробно рассмотрены в приложении 4.

Таблица 7.

Параметры / Работа, год	Метод	Температура, К	Выражение для константы скорости, см ³ мол ⁻¹ с ⁻¹ / суммарная погрешность, %
Вурон [455], 1959	Ударная труба + интерферометрические измерения	2800–5000	Без выражения Аррениуса / Нет данных
Самас and Vaughan [456], 1961	Ударная труба + УВ поглощение (Шуман-Рунге)	3400–7500	$k=3.56 \cdot 10^{18} T^{-1}$ $\exp(-118.00 \text{ kcal/mole}/RT)$ / $\pm 20-50$

Schexnayder and Evans [457], 1961	Ударная труба + УВ поглощение (Шуман-Рунге)	5000–7500	$k=2.2 \cdot 10^{14}$ $\exp(-102.83 \text{ kcal/mole/RT})$ / $\pm 20-50$
Wray [458], 1962	Ударная труба + УВ поглощение (Шуман-Рунге)	5000–11000	$k=2.9 \cdot 10^{14}$ $\exp(-118.00 \text{ kcal/mole/RT})$ / $\pm 25-35$
Watt and Myerson [459], 1969	Ударная труба + АРАС (УВ)	2850–5000	$k=1.85 \cdot 10^{11} T^{0.5}$ $\exp(-95.70 \text{ kcal/mole/RT})$ / ± 25
Breshears et al. [460], 1971	Ударная труба + лазер-ширлен метод	4000–8500	$k=5.93 \cdot 10^{13}$ $\exp(-101.50 \text{ kcal/mole/RT})$ / ± 10
Roth et al. [434], 1991	Ударная труба + АРАС (УВ)	2400–4100	$k=1.6 \cdot 10^{18} T^{-1}$ $\exp(-118.00 \text{ kcal/mole/RT})$ / ± 25
Paillard et al. [435], 1999	Ударная труба + АРАС (УВ)	3000–4500	$k=3.4 \cdot 10^{14}$ $\exp(-110.07 \text{ kcal/mole/RT})$ / ± 30
Hanson et al. [461], 2016	Ударная труба + лазерная абсорбционная спектроскопия (Шуман-Рунге)	4400–7900	$k=2.87 \cdot 10^{18} T^{-1}$ $\exp(-116.33 \text{ kcal/mole/RT})$ / ± 7
Hanson et al. [462], 2019	Ударная труба + лазерная абсорбционная спектроскопия (Шуман-Рунге)	5000–9000	Без выражения Аррениуса / ± 10
Hanson et al. [463], 2020	Ударная труба + лазерная абсорбционная спектроскопия (Шуман-Рунге)	5000–10000	$k=3.9 \cdot 10^{18} T^{-1}$ $\exp(-117.91 \text{ kcal/mole/RT})$ / $\pm 15\%$ (low temperature)

Из анализа имеющихся литературных сведений можно заключить, что большинство предыдущих измерений характеризуется высокими неопределённостями, часто выходящими за пределы, указанные авторами. При этом, хоть в недавних работах [461–464] проведены прецизионные измерения константы скорости диссоциации молекулярного кислорода с высокой точностью, которая обеспечивалась использованием лазерной абсорбционной спектроскопией, они направлены на область неаррениусовского поведения диссоциации O_2 выше 5000 К. При этом прямых прецизионных измерений в области, более близкой к традиционным температурам горения, не проводилось с конца прошлого столетия; также было бы ошибкой считать, что актуальность исследований в этом диапазоне температур полностью исчерпана, поскольку, как показано в таблице 7, экспериментальные результаты измерений достаточно рассогласованы не только в рамках

различных методов диагностики, но и в пределах одного, в частности, наиболее точного АРАС-метода, специфика измерений которого более подробно проанализирована в таблице S4 приложения 4.

4.2.2 Выражения константы скорости диссоциации O₂ в современных моделях горения

Рассмотрим некоторые из наиболее актуальных кинетических моделей горения углеводородов и их кислородсодержащих производных, в том числе используемые в настоящем исследовании, которые наиболее часто применяются в кинетических расчетах при окислении и/или, в редуцированном виде, при моделировании горения биотоплив, а также используемые в них реакции и их соответствующие выражения для описания диссоциации/рекомбинации кислорода – таблица 8.

Таблица 8.

Модель	Реакция	A (см ³ /мол) ⁿ⁻¹ с ⁻¹	b	E_a , ккал	T , К	Источник / ФН
Polimi [215; 364; 443; 465] Wu [449] Somers [423] NuigMech [293] Bohon [466] C ₃ Mech [467] Sarathy [165]	2O+M=O ₂ +M H ₂ / 2.50 / H ₂ O / 12.00 / AR / 0.83 / CO / 1.90 / CO ₂ / 3.80 / HE / 0.83 / CH ₄ / 2.00 / C ₂ H ₆ / 3.00 /	6.165E15	-0.5	0.0	3000- 18000	Tsang and Hampson, 86 [318] / 2.0
Konnov [41; 454] Alviso [468]	2O+M=O ₂ +M O / 28.8 / O ₂ / 8.0 / Ar / 1.0 / N ₂ / 2.0 / H ₂ O / 5.0 / NO / 2.0 / N / 2.0 /	1.000E17	-1.0	0.0	300- 5000	Warnatz, 84 [469] / 2.0
Glarborg [450]	2O+M=O ₂ +M H ₂ / 2.5 / H ₂ O / 12 / AR / 1.0 / CO / 1.9 / CO ₂ / 3.8 /	1.900E13	0.0	-1788.0	190- 4000	Baulch, 72 [470] / 2.0

ФН – фактор неопределенности, E_a – энергия активации реакции, b – температурный коэффициент в выражении константы скорости реакции, n – порядок реакции, A – предэкспоненциальный множитель в выражении константы скорости реакции.

Во всех своих моделях авторы используют оценки и рекомендации выражения константы скорости диссоциации O_2 согласно хорошо известным кинетическим обзорам Цанг и Хэмпсон [318], Варнац [469] и Болч [470]; понятно, что авторы обзорных работ [318; 469; 470] при вынесении рекомендации к использованию соответствующих выражений константы скорости диссоциации O_2 , использовали компиляцию данных, опубликованных к периоду их написания – 1986, 1984 и 1976 годам соответственно. Из таблицы 8 понятно и то, что рекомендации выносились на основании одних и тех же исследований [455–460], анализируя результаты которых можно отметить, что измерения в работах [455–458; 460], что характерно, показали более высокие значения скоростей диссоциации O_2 относительно более точных О-АРАС измерений в работе Ватт и Майерсон [459], что привело к тому, что оценки [318; 469; 470] указаны с неопределенностью с фактором не менее 2 и, как следствие, заметно отличаются друг от друга в пределах этой ошибки. Дальнейшие, уточненные О-АРАС измерения, проведенные Ротт и соавт. [434], Пайар и соавт. [435] должны были уменьшить неопределенность константы скорости диссоциации O_2 , однако, как показано в работе Пайар и соавт. [435], измерения Ротт и соавт. [434] оказались ровно между верхней Камак и соавт. [456] и нижней границ Ватт и Майерсон [459] предыдущих исследований, в хорошем согласии с оценками Болч [470] и Варнац [469], а сами измерения Пайлард и соавт. [435] оказались значительно выше оценок константы скорости диссоциации O_2 Болч [470] и Варнац [469], согласуясь с измерениями Камак и соавт. [456]; причины таких общих расхождений в пределах, больших, чем указанные авторами О-АРАС исследований [434; 435; 459] неопределенности, обсуждаются в таблице S4.

4.2.3 Экспериментальные измерения скорости диссоциации O_2

Основные и дополнительные верификационные экспериментальные серии были проведены в смесях 20, 10, 5, 2.5 и 1.25 ppm O_2 в Ar в диапазонах температур от 2500 до 5000 ± 50 K при давлениях $1.5-2.5 \pm 0.1$ бар. Диапазон концентраций O_2 и соответствующий им температурный режим были выбраны из соображений минимальных погрешностей согласно используемым абсорбционным областям калибровки. Таким образом, смесям 5, 2.5 и 1.25 ppm $O_2 + Ar$ соответствовал диапазон с 5000 до 4200 K, 10 ppm $O_2 + Ar$ с 4100 до 3600 K, 20 ppm $O_2 + Ar$ с 3500 до 2500 K.

Взаимодействие молекул кислорода с аргоном описывается химической реакцией:



Скорость реакции (R84) можно записать как

$$-\frac{d[O_2]}{dt} = k_{diss}[O_2][Ar] - k_{rec}[O]^2[Ar], \quad (R85)$$

где k_{diss} и k_{rec} – константы скорости диссоциации и рекомбинации, соответственно. Уровень разбавления экспериментальных смесей настоящего исследования позволяет полностью исключить рекомбинационный член уравнения (R85) и получить выражение

$$k_{diss} = -\frac{d[O_2]}{dt} \cdot \frac{1}{[O_2][Ar]} = \frac{1}{2} \cdot \frac{d[O]}{dt} \cdot \frac{1}{[O_2][Ar]} \quad (R86)$$

Таким образом, графически измеряя тангенс угла роста концентрации атомов кислорода в каждом эксперименте, можно получить значение константы скорости мономолекулярной диссоциации O_2 при каждой экспериментальной температуре. Полный набор экспериментальных данных приведен в таблице S5.

Аппроксимация экспериментальных точек методом наименьших квадратов привела к выражению константы скорости мономолекулярной диссоциации O_2 в Ar:

$$k_{diss}(\pm 12\%) = 1.3 \cdot 10^{14} \cdot \exp\left(\frac{-108.950 \left[\frac{\text{kcal}}{\text{mole}}\right]}{RT}\right) \quad (R87)$$

Полученное выражение константы скорости, вместе с выборочными литературными данными, нанесены на рисунок 4.7. Выборочность обусловлена тем, что экспериментальные точки и их соответствующие Аррениусовские зависимости в работах, где измерения проводились на полосах Шумана-Рунге [456–458; 461–463], достаточно близки между собой и в полном объеме были бы избыточны, поэтому, в качестве характерных для верхнего предела, приведены измерения работ Камак и соавт. [456] и Хэнсон и соавт. [461; 463]; для нижнего, как уже упоминалось – измерения Ватт и Майерсон [459]; дополнительно нанесены оценки константы скорости диссоциации O_2 согласно обзору Болч [470], O-APAS измерениям Ротт и соавт. [434] и Пайар и соавт. [435].

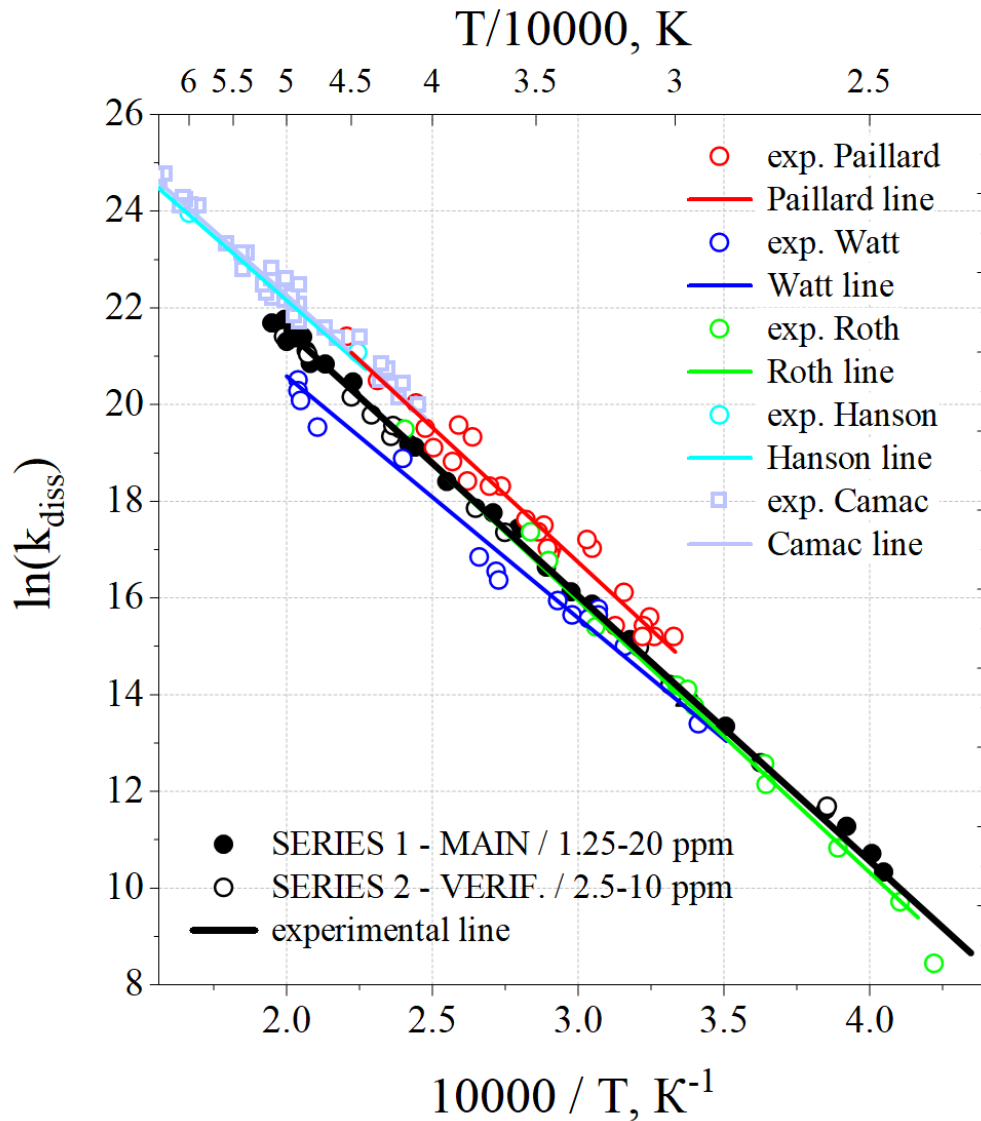


Рисунок 4.7. Диаграмма Аррениуса экспериментальных и литературных данных для константы скорости диссоциации реакции $O_2 + Ar = O + O + Ar$, k_{diss} в $cm^3 mol^{-1} s^{-1}$.

Полученные результаты лежат между результатами Камак и соавт. [456], Хэнсон и соавт. [461; 463], Пайар и соавт. [435] – сверху, и Ватт и Майерсон [459] – снизу, находясь в близком согласии с измерениями Ротт и соавт. [434]. Также следует отметить, что экспериментальные точки в диапазоне ниже 3500 К были получены только в работе Ротт и соавт. [434] и настоящем исследовании.

Далее, на рисунке 4.8, было проведено сравнение скорости образования атомов кислорода посредством мономолекулярной диссоциации O_2 по моделям горения углеводородов и их кислородсодержащих производных Полими [215; 364; 443; 465], Ву [449], Сомерс [423], НуигМек [293], Бохон [466], С₃Мек [467], Сарази [165], Коннов [41; 454], Альвизо [468], Гларборг [450], представленных в таблице 8, в которых использованы

соответствующие выражения константы скорости согласно оценкам Болч [470], Варнац [469] и Цанг и Хэмпсон [318].

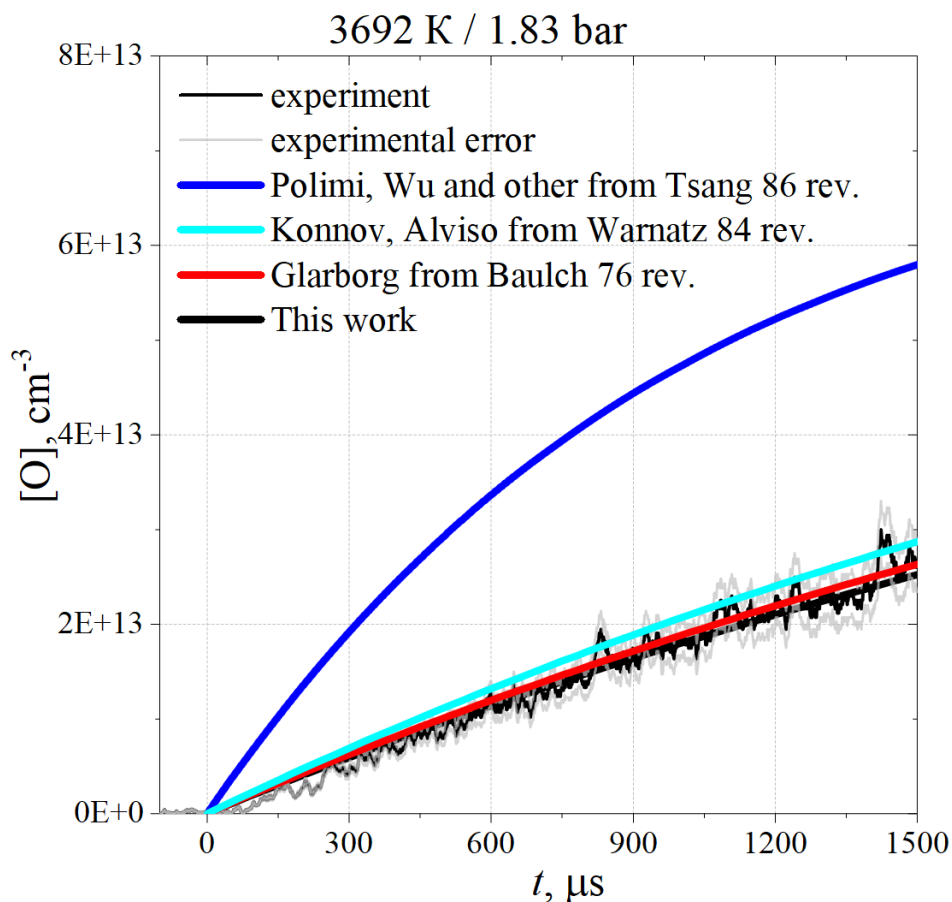


Рисунок 4.8. Экспериментальные результаты и численное моделирование скорости образования O-атомов в ходе мономолекулярной диссоциации O₂.

Хорошо видно, что выражение константы скорости, используемое в моделях Полими [215; 364; 443; 465], Ву [449], Сомерс [423], НуигМек [293], Бохон [466], С₃Мек [467] и Сарази [165], среди тестируемых, сильно завышает скорость образования атомов кислорода из O₂, при этом результаты моделей Коннов [41; 454], Альвизо [468] и Гларборг [450] согласуются с экспериментальными данными в пределах низких погрешностей настоящих измерений.

Дополнительно было проведено повторное моделирование экспериментальных данных, рисунок 4.9, полученных в настоящей диссертации для фурана. Для кинетического моделирования использовались иерархические кинетические модели Ву [449] и Сомерс [423].

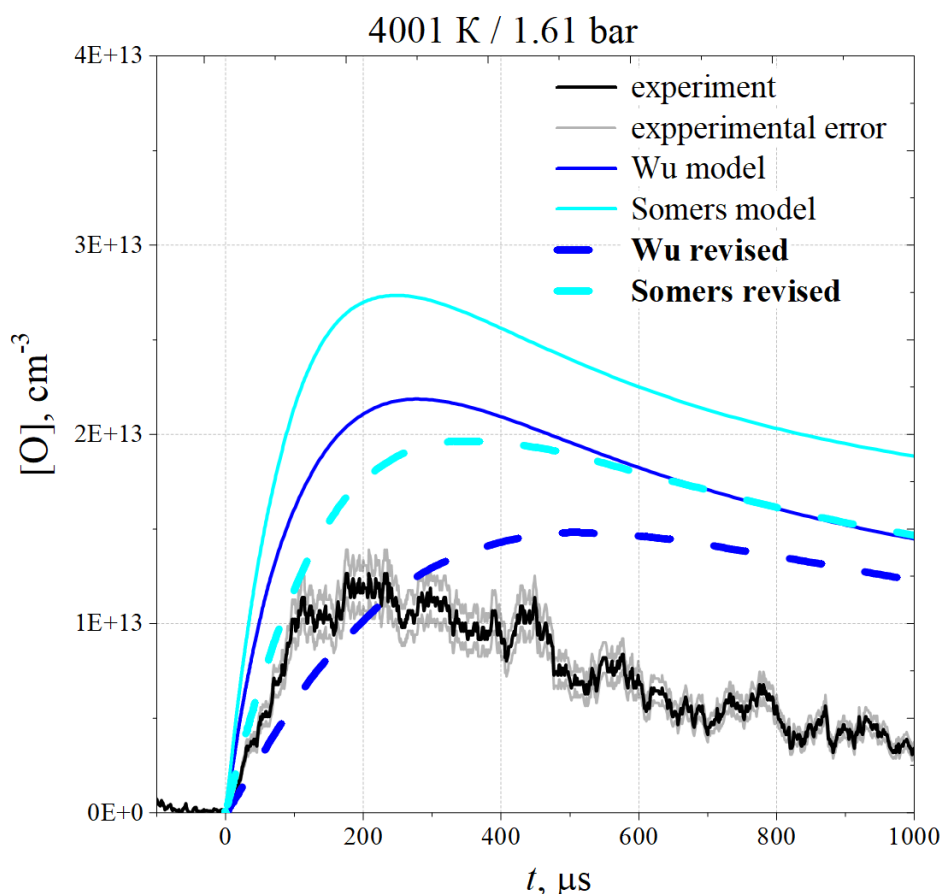


Рисунок 4.9. Результаты моделирования образования и потребления O-атомов при высокотемпературном окислении фурана в смеси 10 ppm C_4H_4O + 10 ppm O_2 + Ar. Сплошные кривые – оригинальные модели, прерывистые кривые – модифицированные, согласно результатам измерений данной работы, модели с уточненной константой скорости мономолекулярной диссоциации O_2 .

Использование в моделях Ву [449] и Сомерс [423] уточненной константы скорости мономолекулярной диссоциации O_2 приводит к заметному приближению прогнозов обеих моделей к экспериментальным результатам. Стоит отметить, что и использование оценок выражения константы скорости, предложенных в обзорных работах Варнац [469] и Болч [470], приведет к улучшению предсказательных эффективностей исследуемых моделей горения биотоплив.

4.3 Выводы к главе 4

Расширена экспериментальная область исследований кинетики окисления ацетилена в диапазоне температур $1700\text{--}3200 \pm 50$ K и давлений $1.9\text{--}3 \pm 0.1$ бар; получены обширные данные для верификации «ядер» кинетических моделей. На основе результатов основных биотопливных, и дополнительных исследований кинетики окисления ацетилена, была

улучшена предсказательная эффективность C_1 - C_3 кинетической модели горения биотоплив Коннова в широком диапазоне термодинамических и химических условий.

Показано, что используемые в современных моделях горения выражения константы скорости диссоциации молекулярного кислорода отличаются между собой, поскольку существующие в литературе измерения проведены с достаточно высокими погрешностями и значительным разбросом между собой, что привело к ее различным оценкам с фактором ошибки 2. Проведенные в настоящей работе прецизионные измерения скорости мономолекулярной диссоциации O_2 позволили получить соответствующее выражение константы скорости с точностью, превышающей точность прошлых O-APAS [434; 435; 459] измерений не менее, чем в три раза. Также рекомендуется в использовании, при разработке и/или переоценке химических кинетических моделей горения, выражение константы скорости, полученное в настоящей работе или предложенные в обзорных работах Варнац [469] и Болч [470], что значительно улучшит предсказательные способности ряда рассматриваемых и тестируемых в настоящей диссертации моделей горения биотоплив.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЯ

1. Высокочувствительный прецизионный метод атомно-резонансной абсорбционной спектроскопии на высоковакуумной кинетической ударной трубе был успешно применен для измерения время-разрешенных абсорбционных профилей атомарного кислорода; такие профили были получены в ультраразбавленных смесях н-/и-пропанола, н-бутанола, н-/и-пентанола, диметилэфира, метана, фурана и тетрагидрофурана с O₂ и/или N₂O в качестве окислителя. Показано, что динамика образования и потребления атомов кислорода сильно зависит от вида биотоплива, типа окислителя и температурного режима окисления.
2. Получены новые экспериментальные данные по кинетике окисления перспективных биотоплив в широком диапазоне термодинамических условий в присутствии NO_x-химии.
3. С использованием наиболее современных кинетических моделей горения биотоплив проведены кинетические расчеты образования и потребления атомарного кислорода при соответствующих экспериментальных термодинамических и химических условиях окисления н-/и-пропанола, н-бутанола, н-/и-пентанола, диметилэфира, метана, фурана и тетрагидрофурана с O₂ и/или N₂O в качестве окислителя. Показано, что прогностические эффективности используемых моделей горения также сильно меняются в зависимости от биотоплива, окислителя и температурного режима окисления. Проведены интегральные анализы путей образования и чувствительности, которые позволили определить ключевые реакции окисления исследуемых биотоплив. Установлена определяющая роль химии окисления ацетилен и метильного радикала, также показано, что их кинетика ответственна за определяющее влияние на результаты моделей в прогнозировании потребления атомарного кислорода. Выявлена значительная, сильно отличающаяся между классами биотоплив, роль специфических реакций их первичного и вторичного разложений. Показано определяющее влияние кинетики мономолекулярной диссоциации O₂ на окисление исследуемых биотоплив при повышенных температурах.
4. Проведены эксперименты по исследованию кинетики окисления ацетилен в присутствии NO_x-химии в ультраразбавленных условиях в диапазоне температур 1700–3200 ± 50 К и давлений 1.9–3 ± 0.1 бар. На основании полученных данных модифицирована кинетическая модель горения биотоплив Коннова при значительном улучшении ее предсказательной эффективности.
5. Проведены прецизионные измерения скорости мономолекулярной диссоциации O₂ при температурах от 2500 до 5000 ± 50 К и давлениях 1.5–2.5 ± 0.1 бар, которые позволили получить выражение константы скорости $k_d(\pm 12\%) = 1.3 \cdot 10^{14} \cdot \exp\left(\frac{-108.950 \left[\frac{\text{kcal}}{\text{mole}}\right]}{RT}\right)$ с точностью, превышающей точность прошлых измерений не менее, чем в три раза.

ЛИТЕРАТУРА

1. British Petroleum Statistical Review of World Energy 2022 | 71st edition.
2. Rystad Energy Report Cost of Flaring Abatement 2022.
3. Economic Analysis of Air Pollution Regulations: Oil and Natural Gas Production, Final Report.
4. Covert T. Will We Ever Stop Using Fossil Fuels? / T. Covert, M. Greenstone, C.R. Knittel // *Journal of Economic Perspectives*. – 2016. – Vol. 30. – № 1. – P. 117-138.
5. Murray J. Oil's tipping point has passed / J. Murray, D. King // *Nature*. – 2012. – Vol. 481. – № 7382. – P. 433-435.
6. Effects of long-term exposure to air pollution on natural-cause mortality: an analysis of 22 European cohorts within the multicentre ESCAPE project / R. Beelen [et al.] // *The Lancet*. – 2014. – Vol. 383. – Effects of long-term exposure to air pollution on natural-cause mortality. – № 9919. – P. 785-795.
7. Biomass Energy Data Book: Edition 4. Energy Efficiency and Renewable Energy, US Department of Energy. / Boundy, B. [и др.]. – 2011.
8. Demirbas A. Progress and recent trends in biofuels / A. Demirbas // *Progress in Energy and Combustion Science*. – 2007. – Vol. 33. – № 1. – P. 1-18.
9. Biofuels: a technological perspective / R. Luque [et al.] // *Energy & Environmental Science*. – 2008. – Vol. 1. – Biofuels. – № 5. – P. 542.
10. United States Environmental Protection Agency (EPA). Report on the Environment (ROE) / United States Environmental Protection Agency (EPA). – 2008.
11. European Commission. Eurostat. Energy, transport and environment indicators. / European Commission. Eurostat. – LU: Publications Office, 2012.
12. Working Group III Contribution to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. AR5 Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change / Working Group III Contribution to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. – 2014.
13. International Energy Agency. World energy outlook 2022.
14. Organization of the Petroleum Exporting Countries. World Oil Outlook 2021 / Organization of the Petroleum Exporting Countries.
15. The international council on clean transportation (icct). A new life-cycle assessment of the greenhouse gas emissions of combustion engine and electric passenger cars in major markets / The international council on clean transportation (icct). – 2021.
16. Comprehensive Total Cost of Ownership Quantification for Vehicles with Different Size Classes and Powertrains / A. Burnham [и др.]. – 2021.
17. Emilsson E. Lithium-Ion Vehicle Battery Production Status 2019 on Energy Use, CO₂ Emissions, Use of Metals, Products Environmental Footprint, and Recycling / E. Emilsson, L. Dahllöf. – 2019.
18. IVL Swedish Environmental Research Institute. The Life Cycle Energy Consumption and Greenhouse Gas Emissions from Lithium-Ion Batteries / IVL Swedish Environmental Research Institute.
19. GHG Emissions from the Production of Lithium-Ion Batteries for Electric Vehicles in China / H. Hao [et al.] // *Sustainability*. – 2017. – Vol. 9. – № 4. – P. 504.
20. Estimation of CO₂ Emissions of Internal Combustion Engine Vehicle and Battery Electric Vehicle Using LCA / R. Kawamoto [et al.] // *Sustainability*. – 2019. – Vol. 11. – № 9. – P. 2690.
21. Global Energy Monitor, CREA, E3G, Sierra Club, SFOC, Kiko Network, CAN Europe, LIFE, and Bangladesh Groups. Boom and Bust Coal 2022 TRACKING THE GLOBAL COAL PLANT PIPELINE / Global Energy Monitor, CREA, E3G, Sierra Club, SFOC, Kiko Network, CAN Europe, LIFE, and Bangladesh Groups. – 2022.

22. Koj J.C. Environmental impacts of power-to-X systems - A review of technological and methodological choices in Life Cycle Assessments / J.C. Koj, C. Wulf, P. Zapp // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2019. – Vol. 112. – P. 865-879.
23. German National Academy of Sciences Leopoldina. Flexibility concepts for the German power supply in 2050 / German National Academy of Sciences Leopoldina, National Academy of Science and Engineering, Union of the German Academies of Sciences and Humanities. – 2016.
24. Review of energy system flexibility measures to enable high levels of variable renewable electricity / P.D. Lund [et al.] // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2015. – Vol. 45. – P. 785-807.
25. Buttler A. Current status of water electrolysis for energy storage, grid balancing and sector coupling via power-to-gas and power-to-liquids: A review / A. Buttler, H. Spliethoff // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2018. – Vol. 82. – Current status of water electrolysis for energy storage, grid balancing and sector coupling via power-to-gas and power-to-liquids. – P. 2440-2454.
26. Arutyunov V.S. Hydrogen Energy: Significance, Sources, Problems, and Prospects (A Review) / V.S. Arutyunov // *Petroleum Chemistry*. – 2022. – Vol. 62. – Hydrogen Energy. – № 6. – P. 583-593.
27. Review on Ammonia as a Potential Fuel: From Synthesis to Economics / A. Valera-Medina [et al.] // *Energy & Fuels*. – 2021. – Vol. 35. – Review on Ammonia as a Potential Fuel. – № 9. – P. 6964-7029.
28. A review on ammonia, ammonia-hydrogen and ammonia-methane fuels / W.S. Chai [et al.] // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2021. – Vol. 147. – P. 111254.
29. A Review on Combustion Characteristics of Ammonia as a Carbon-Free Fuel / J. Li [и др.] // *Frontiers in Energy Research*. – 2021. – T. 9. – C. 760356.
30. Mallouppas G. A Review of the Latest Trends in the Use of Green Ammonia as an Energy Carrier in Maritime Industry / G. Mallouppas, C. Ioannou, E.Ar. Yfantis // *Energies*. – 2022. – Vol. 15. – № 4. – P. 1453.
31. Koh L.P. Biofuels, biodiversity, and people: Understanding the conflicts and finding opportunities / L.P. Koh, J. Ghazoul // *Biological Conservation*. – 2008. – Vol. 141. – Biofuels, biodiversity, and people. – № 10. – P. 2450-2460.
32. Environmental, economic, and energetic costs and benefits of biodiesel and ethanol biofuels / J. Hill [et al.] // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 2006. – Vol. 103. – № 30. – P. 11206-11210.
33. Larson E.D. A review of life-cycle analysis studies on liquid biofuel systems for the transport sector / E.D. Larson // *Energy for Sustainable Development*. – 2006. – Vol. 10. – № 2. – P. 109-126.
34. Advanced Biofuels and Beyond: Chemistry Solutions for Propulsion and Production / W. Leitner [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2017. – Vol. 56. – Advanced Biofuels and Beyond. – № 20. – P. 5412-5452.
35. Alcohol combustion chemistry / S.M. Sarathy [et al.] // *Progress in Energy and Combustion Science*. – 2014. – Vol. 44. – P. 40-102.
36. Kohse-Höinghaus K. A new era for combustion research / K. Kohse-Höinghaus // *Pure and Applied Chemistry*. – 2019. – Vol. 91. – № 2. – P. 271-288.
37. Kohse-Höinghaus K. Combustion in the future: The importance of chemistry / K. Kohse-Höinghaus // *Proceedings of the Combustion Institute*. – 2021. – Vol. 38. – Combustion in the future. – № 1. – P. 1-56.
38. Westbrook C.K. Chemical Kinetic Modeling Study of the Effects of Oxygenated Hydrocarbons on Soot Emissions from Diesel Engines / C.K. Westbrook, W.J. Pitz, H.J. Curran // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2006. – Vol. 110. – № 21. – P. 6912-6922.

39. Frenklach M. Systematic optimization of a detailed kinetic model using a methane ignition example / M. Frenklach // *Combustion and Flame*. – 1984. – Vol. 58. – № 1. – P. 69-72.
40. Wang H. Combustion kinetic model uncertainty quantification, propagation and minimization / H. Wang, D.A. Sheen // *Progress in Energy and Combustion Science*. – 2015. – Vol. 47. – P. 1-31.
41. An experimental and kinetic modeling study on nitric oxide formation in premixed C3 alcohols flames / G. Capriolo [et al.] // *Proceedings of the Combustion Institute*. – 2021. – Vol. 38. – № 1. – P. 805-812.
42. OpenSMOKE++: An object-oriented framework for the numerical modeling of reactive systems with detailed kinetic mechanisms / A. Cuoci [et al.] // *Computer Physics Communications*. – 2015. – Vol. 192. – P. 237-264.
43. The thermal decomposition of methyl alcohol // *Proceedings of the Royal Society of London. Series A - Mathematical and Physical Sciences*. – 1934. – Vol. 147. – № 860. – P. 119-128.
44. Further investigations on the kinetics of gaseous oxidation reactions // *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*. – 1930. – Vol. 129. – № 810. – P. 284-299.
45. Comparative studies of the slow combustion of methane, methyl alcohol, formaldehyde, and formic acid // *Proceedings of the Royal Society of London. Series A - Mathematical and Physical Sciences*. – 1936. – Vol. 154. – № 882. – P. 297-328.
46. Schultz R.F. The Thermal Decomposition of Tertiary Butyl and Tertiary Amyl Alcohols. Homogeneous Unimolecular Reactions / R.F. Schultz, G.B. Kistiakowsky // *Journal of the American Chemical Society*. – 1934. – Vol. 56. – № 2. – P. 395-398.
47. Barnard J.A. The pyrolysis of isopropanol / J.A. Barnard // *Transactions of the Faraday Society*. – 1960. – Vol. 56. – P. 72.
48. Barnard J.A. The pyrolysis of n-butanol / J.A. Barnard // *Transactions of the Faraday Society*. – 1957. – Vol. 53. – P. 1423.
49. Barnard J.A. The pyrolysis of tert.-butanol / J.A. Barnard // *Transactions of the Faraday Society*. – 1959. – Vol. 55. – P. 947.
50. Cyril Norman Hinshelwood. Discussion on energy distribution in molecules in relation to chemical reactions / Cyril Norman Hinshelwood // *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*. – 1934. – Vol. 146. – № 857. – P. 239-271.
51. N. Semenov. Chemical Kinetics and Chain Reactions / N. Semenov // *Nature*. – 1936. – Vol. 137. – № 3456. – P. 127-128.
52. Sir Harry Ralph Ricardo. The High-speed Internal-combustion Engine / Sir Harry Ralph Ricardo. – 1935.
53. Bernton H. The forbidden fuel: a history of power alcohol. The forbidden fuel / H. Bernton, B. Kovarik, S. Sklar. – New ed. – Lincoln: University of Nebraska Press, 2010. – 274 c.
54. Ethanol Can Contribute to Energy and Environmental Goals / A.E. Farrell [et al.] // *Science*. – 2006. – Vol. 311. – № 5760. – P. 506-508.
55. Goldemberg J. Ethanol for a Sustainable Energy Future / J. Goldemberg // *Science*. – 2007. – Vol. 315. – № 5813. – P. 808-810.
56. A Life-Cycle Comparison of Alternative Automobile Fuels / H.L. MacLean [et al.] // *Journal of the Air & Waste Management Association*. – 2000. – Vol. 50. – № 10. – P. 1769-1779.
57. Catalytic Transformation of Lignin for the Production of Chemicals and Fuels / C. Li [et al.] // *Chemical Reviews*. – 2015. – Vol. 115. – № 21. – P. 11559-11624.

58. Corma A. Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals / A. Corma, S. Iborra, A. Velyt // *Chemical Reviews*. – 2007. – Vol. 107. – № 6. – P. 2411-2502.
59. Huber G.W. Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering / G.W. Huber, S. Iborra, A. Corma // *Chemical Reviews*. – 2006. – Vol. 106. – Synthesis of Transportation Fuels from Biomass. – № 9. – P. 4044-4098.
60. Damartzis T. Thermochemical conversion of biomass to second generation biofuels through integrated process design—A review / T. Damartzis, A. Zabaniotou // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2011. – Vol. 15. – № 1. – P. 366-378.
61. Swain P.K. Biomass to liquid: A prospective challenge to research and development in 21st century / P.K. Swain, L.M. Das, S.N. Naik // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2011. – Vol. 15. – Biomass to liquid. – № 9. – P. 4917-4933.
62. Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review / S.N. Naik [et al.] // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2010. – Vol. 14. – Production of first and second generation biofuels. – № 2. – P. 578-597.
63. The bioliq® bioslurry gasification process for the production of biosynfuels, organic chemicals, and energy / N. Dahmen [et al.] // *Energy, Sustainability and Society*. – 2012. – Vol. 2. – № 1. – P. 3.
64. *Catalytic Process Development for Renewable Materials* / eds. P. Imhof, J.C. Van Der Waal. – 1. – Wiley, 2013.
65. *Valeric Biofuels: A Platform of Cellulosic Transportation Fuels* / J.-P. Lange [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2010. – Vol. 49. – Valeric Biofuels. – № 26. – P. 4479-4483.
66. De Jong E. Furanics: A Novel Diesel Fuel with Superior Characteristics / E. De Jong, G.-J. Gruter // *SAE 2009 Powertrains Fuels and Lubricants Meeting*. – 2009. – Furanics. – C. 2009-01-2767.
67. Alonso D.M. Catalytic conversion of biomass to biofuels / D.M. Alonso, J.Q. Bond, J.A. Dumesic // *Green Chemistry*. – 2010. – Vol. 12. – № 9. – P. 1493.
68. Dec J.E. A Conceptual Model of DI Diesel Combustion Based on Laser-Sheet Imaging* / J.E. Dec // *International Congress & Exposition*. – 1997. – C. 970873.
69. Musculus M.P.B. Conceptual models for partially premixed low-temperature diesel combustion / M.P.B. Musculus, P.C. Miles, L.M. Pickett // *Progress in Energy and Combustion Science*. – 2013. – Vol. 39. – № 2-3. – P. 246-283.
70. Computational combustion / C.K. Westbrook [et al.] // *Proceedings of the Combustion Institute*. – 2005. – Vol. 30. – № 1. – P. 125-157.
71. Westbrook C.K. Biofuels Combustion / C.K. Westbrook // *Annual Review of Physical Chemistry*. – 2013. – Vol. 64. – № 1. – P. 201-219.
72. An experimental and kinetic modeling study of n-propanol and i-propanol ignition at high temperatures / X. Man [et al.] // *Combustion and Flame*. – 2014. – Vol. 161. – № 3. – P. 644-656.
73. Battin-Leclerc F. Detailed chemical kinetic models for the low-temperature combustion of hydrocarbons with application to gasoline and diesel fuel surrogates / F. Battin-Leclerc // *Progress in Energy and Combustion Science*. – 2008. – Vol. 34. – № 4. – P. 440-498.
74. Zádor J. Kinetics of elementary reactions in low-temperature autoignition chemistry / J. Zádor, C.A. Taatjes, R.X. Fernandes // *Progress in Energy and Combustion Science*. – 2011. – Vol. 37. – № 4. – P. 371-421.
75. Hierarchical and comparative kinetic modeling of laminar flame speeds of hydrocarbon and oxygenated fuels / E. Ranzi [et al.] // *Progress in Energy and Combustion Science*. – 2012. – Vol. 38. – № 4. – P. 468-501.
76. Hanson R.K. Recent advances in laser absorption and shock tube methods for studies of combustion chemistry / R.K. Hanson, D.F. Davidson // *Progress in Energy and Combustion Science*. – 2014. – Vol. 44. – P. 103-114.

77. Ferris A.M. A combined laser absorption and gas chromatography sampling diagnostic for speciation in a shock tube / A.M. Ferris, D.F. Davidson, R.K. Hanson // *Combustion and Flame*. – 2018. – Vol. 195. – P. 40-49.
78. Johnson S.E. Shock tube/laser absorption measurements of the pyrolysis of JP-10 fuel / S.E. Johnson, D.F. Davidson, R.K. Hanson // *Combustion and Flame*. – 2020. – Vol. 216. – P. 161-173.
79. Quantum-cascade-laser-based dual-comb thermometry and speciation at high temperatures / N.H. Pinkowski [и др.] // *Measurement Science and Technology*. – 2021. – T. 32. – № 3. – C. 035501.
80. Broadband mid-infrared optical parametric oscillator for dynamic high-temperature multi-species measurements in reacting systems / Z.E. Loparo [et al.] // *Optics Letters*. – 2020. – Vol. 45. – № 2. – P. 491.
81. Zhang G. An IH-QCL based gas sensor for simultaneous detection of methane and acetylene / G. Zhang, K. Khabibullin, A. Farooq // *Proceedings of the Combustion Institute*. – 2019. – Vol. 37. – № 2. – P. 1445-1452.
82. Measurement of the Rate of Hydrogen Peroxide Thermal Decomposition in a Shock Tube Using Quantum Cascade Laser Absorption Near 7.7 μm : MEASUREMENT OF THE RATE OF HYDROGEN PEROXIDE THERMAL DECOMPOSITION / M.B. Sajid [et al.] // *International Journal of Chemical Kinetics*. – 2014. – Vol. 46. – Measurement of the Rate of Hydrogen Peroxide Thermal Decomposition in a Shock Tube Using Quantum Cascade Laser Absorption Near 7.7 μm . – № 5. – P. 275-284.
83. Cavity-enhanced absorption spectroscopy for shocktubes: Design and optimization / X. Chao [et al.] // *Proceedings of the Combustion Institute*. – 2019. – Vol. 37. – Cavity-enhanced absorption spectroscopy for shocktubes. – № 2. – P. 1345-1353.
84. Sung C.-J. Using rapid compression machines for chemical kinetics studies / C.-J. Sung, H.J. Curran // *Progress in Energy and Combustion Science*. – 2014. – Vol. 44. – P. 1-18.
85. Nasir E.F. Cavity-enhanced absorption sensor for carbon monoxide in a rapid compression machine / E.F. Nasir, A. Farooq // *Proceedings of the Combustion Institute*. – 2019. – Vol. 37. – № 2. – P. 1297-1304.
86. On-line analysis of complex hydrocarbon mixtures using comprehensive two-dimensional gas chromatography / K.M. Van Geem [et al.] // *Journal of Chromatography A*. – 2010. – Vol. 1217. – № 43. – P. 6623-6633.
87. Numerical and experimental study of ethanol combustion and oxidation in laminar premixed flames and in jet-stirred reactor / N. Leplat [et al.] // *Combustion and Flame*. – 2011. – Vol. 158. – № 4. – P. 705-725.
88. A shock tube with a high-repetition-rate time-of-flight mass spectrometer for investigations of complex reaction systems / S.H. Dürrstein [et al.] // *Review of Scientific Instruments*. – 2011. – Vol. 82. – № 8. – P. 084103.
89. Dagaut P. A chemical kinetic study of n-butanol oxidation at elevated pressure in a jet stirred reactor / P. Dagaut, S.M. Sarathy, M.J. Thomson // *Proceedings of the Combustion Institute*. – 2009. – Vol. 32. – № 1. – P. 229-237.
90. Combustion of ethyl acetate: the experimental study of flame structure and validation of chemical kinetic mechanisms / K.N. Osipova [et al.] // *Mendeleev Communications*. – 2019. – Vol. 29. – Combustion of ethyl acetate. – № 6. – P. 690-692.
91. Laminar flame structure of ethyl pentanoate at low and atmospheric-pressure: Experimental and kinetic modeling study / A.M. Dmitriev [et al.] // *Energy*. – 2021. – Vol. 215. – Laminar flame structure of ethyl pentanoate at low and atmospheric-pressure. – P. 119115.
92. Chemically reacting flow: theory, modeling, and simulation. Chemically reacting flow / R.J. Kee [и др.]. – Second edition. – Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, 2018. – 747 c.

93. Frenklach M. Optimization and analysis of large chemical kinetic mechanisms using the solution mapping method—combustion of methane / M. Frenklach, H. Wang, M.J. Rabinowitz // *Progress in Energy and Combustion Science*. – 1992. – Vol. 18. – № 1. – P. 47-73.
94. Simmie J.M. Detailed chemical kinetic models for the combustion of hydrocarbon fuels / J.M. Simmie // *Progress in Energy and Combustion Science*. – 2003. – Vol. 29. – № 6. – P. 599-634.
95. Low-temperature combustion: Automatic generation of primary oxidation reactions and lumping procedures / E. Ranzi [et al.] // *Combustion and Flame*. – 1995. – Vol. 102. – Low-temperature combustion. – № 1-2. – P. 179-192.
96. Primary Pyrolysis and Oxidation Reactions of Linear and Branched Alkanes / E. Ranzi [et al.] // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 1997. – Vol. 36. – № 8. – P. 3336-3344.
97. Computer based generation of reaction mechanisms for gas-phase oxidation / V. Warth [et al.] // *Computers & Chemistry*. – 2000. – Vol. 24. – № 5. – P. 541-560.
98. Pierucci S. A review of features in current automatic generation software for hydrocarbon oxidation mechanisms / S. Pierucci, E. Ranzi // *Computers & Chemical Engineering*. – 2008. – Vol. 32. – № 4-5. – P. 805-826.
99. Reaction Mechanism Generator: Automatic construction of chemical kinetic mechanisms / C.W. Gao [et al.] // *Computer Physics Communications*. – 2016. – Vol. 203. – Reaction Mechanism Generator. – P. 212-225.
100. Automatic reaction network generation using RMG for steam cracking of n-hexane / K.M. Van Geem [et al.] // *AIChE Journal*. – 2006. – Vol. 52. – № 2. – P. 718-730.
101. Comprehensive reaction mechanism for n-butanol pyrolysis and combustion / M.R. Harper [et al.] // *Combustion and Flame*. – 2011. – Vol. 158. – № 1. – P. 16-41.
102. Design and Analysis of Computer Experiments / J. Sacks [и др.] // *Statistical Science*. – 1989. – T. 4. – № 4.
103. Wang H, You X, Joshi AV, Davis SG, Laskin A, Egolfopoulos FN, et al. USC mech version II. High-temperature combustion reaction model of H₂/CO/C₁-C₄ compounds. / Wang H, You X, Joshi AV, Davis SG, Laskin A, Egolfopoulos FN, et al Programmers: `_:n698`. – 2007.
104. Metropolis N. The Monte Carlo Method / N. Metropolis, S. Ulam // *Journal of the American Statistical Association*. – 1949. – Vol. 44. – № 247. – P. 335-341.
105. Hanson R.K. Applications of quantitative laser sensors to kinetics, propulsion and practical energy systems / R.K. Hanson // *Proceedings of the Combustion Institute*. – 2011. – Vol. 33. – № 1. – P. 1-40.
106. Advances and challenges in laminar flame experiments and implications for combustion chemistry / F.N. Egolfopoulos [et al.] // *Progress in Energy and Combustion Science*. – 2014. – Vol. 43. – P. 36-67.
107. Recent contributions of flame-sampling molecular-beam mass spectrometry to a fundamental understanding of combustion chemistry / N. Hansen [et al.] // *Progress in Energy and Combustion Science*. – 2009. – Vol. 35. – № 2. – P. 168-191.
108. Qi F. Combustion chemistry probed by synchrotron VUV photoionization mass spectrometry / F. Qi // *Proceedings of the Combustion Institute*. – 2013. – Vol. 34. – № 1. – P. 33-63.
109. Photoionization mass spectrometer for studies of flame chemistry with a synchrotron light source / T.A. Cool [et al.] // *Review of Scientific Instruments*. – 2005. – Vol. 76. – № 9. – P. 094102.
110. Electron ionization, photoionization and photoelectron/photoion coincidence spectroscopy in mass-spectrometric investigations of a low-pressure ethylene/oxygen flame / D. Felsmann [et al.] // *Proceedings of the Combustion Institute*. – 2015. – Vol. 35. – № 1. – P. 779-786.

111. Watts J.D. Coupled-cluster methods with noniterative triple excitations for restricted open-shell Hartree–Fock and other general single determinant reference functions. Energies and analytical gradients / J.D. Watts, J. Gauss, R.J. Bartlett // *The Journal of Chemical Physics*. – 1993. – Vol. 98. – № 11. – P. 8718-8733.
112. Feller D. Probing the limits of accuracy in electronic structure calculations: Is theory capable of results uniformly better than “chemical accuracy”? / D. Feller, K.A. Peterson // *The Journal of Chemical Physics*. – 2007. – Vol. 126. – Probing the limits of accuracy in electronic structure calculations. – № 11. – P. 114105.
113. *A priori* calculation of molecular properties to chemical accuracy / T. Helgaker [et al.] // *Journal of Physical Organic Chemistry*. – 2004. – Vol. 17. – № 11. – P. 913-933.
114. Miller J.A. Unravelling combustion mechanisms through a quantitative understanding of elementary reactions / J.A. Miller, M.J. Pilling, J. Troe // *Proceedings of the Combustion Institute*. – 2005. – Vol. 30. – № 1. – P. 43-88.
115. Modeling the Kinetics of Bimolecular Reactions / A. Fernández-Ramos [et al.] // *Chemical Reviews*. – 2006. – Vol. 106. – № 11. – P. 4518-4584.
116. Truhlar D.G. Current Status of Transition-State Theory / D.G. Truhlar, B.C. Garrett, S.J. Klippenstein // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1996. – Vol. 100. – № 31. – P. 12771-12800.
117. A Collaborative Informatics Infrastructure for Multi-Scale Science / J.D. Myers [et al.] // *Cluster Computing*. – 2005. – Vol. 8. – № 4. – P. 243-253.
118. Frenklach M. Transforming data into knowledge—Process Informatics for combustion chemistry / M. Frenklach // *Proceedings of the Combustion Institute*. – 2007. – Vol. 31. – № 1. – P. 125-140.
119. Integrated data-model analysis facilitated by an Instrumental Model / D.R. Yeates [et al.] // *Proceedings of the Combustion Institute*. – 2015. – Vol. 35. – № 1. – P. 597-605.
120. Goteng G.L. CloudFlame: Cyberinfrastructure for Combustion Research / G.L. Goteng, N. Nettyam, S.M. Sarathy // 2013 International Conference on Information Science and Cloud Computing Companion 2013 International Conference on Information Science and Cloud Computing Companion (ISCC-C). – Guangzhou, China: IEEE, 2013. – CloudFlame. – C. 294-299.
121. Data Ecosystems for Scientific Experiments: Managing Combustion Experiments and Simulation Analyses in Chemical Engineering / E. Ramalli [и др.] // *Frontiers in Big Data*. – 2021. – Т. 4. – Data Ecosystems for Scientific Experiments. – C. 663410.
122. Knowledge generation through data research: New validation targets for the refinement of kinetic mechanisms / N. Hansen [et al.] // *Proceedings of the Combustion Institute*. – 2019. – Vol. 37. – Knowledge generation through data research. – № 1. – P. 743-750.
123. Curve matching, a generalized framework for models/experiments comparison: An application to n- heptane combustion kinetic mechanisms / M.S. Bernardi [et al.] // *Combustion and Flame*. – 2016. – Vol. 168. – Curve matching, a generalized framework for models/experiments comparison. – P. 186-203.
124. CHEMKIN-PRO 15112. Reaction design; 2011. San Diego, CA.
125. Cantera: An Object-oriented Software Toolkit for Chemical Kinetics, Thermodynamics, and Transport Processes. Cantera / Goodwin, David G [и др.] Programmers: _:n894. – Zenodo, 2022.
126. A computational tool for the detailed kinetic modeling of laminar flames: Application to C₂H₄/CH₄ coflow flames / A. Cuoci [et al.] // *Combustion and Flame*. – 2013. – Vol. 160. – A computational tool for the detailed kinetic modeling of laminar flames. – № 5. – P. 870-886.
127. Formation of soot and nitrogen oxides in unsteady counterflow diffusion flames / A. Cuoci [et al.] // *Combustion and Flame*. – 2009. – Vol. 156. – № 10. – P. 2010-2022.
128. Computational Modelling Cambridge Ltd. Kinetics: the chemical kinetics model builder <http://www.cmclinnovations.com/>; 2013.

129. O. Deutschmann, S. Tischer, C. Correa, D. Chatterjee, S. Kleditzsch, V.M. Janardhanan, N. Mladenov, H. D. Minh, H. Karadeniz, M. Hettel, V. Menon, A. Banerjee, H. Gossler, A. Shirsath, E. Daymo, DETCHEM Software package, 2.9 ed., www.detchem.com, Karlsruhe 2022.
130. Yilmaz N. Experimental evaluation of a diesel engine running on the blends of diesel and pentanol as a next generation higher alcohol / N. Yilmaz, A. Atmanli // *Fuel*. – 2017. – Vol. 210. – P. 75-82.
131. Yaman H. The influence of n-pentanol blending with gasoline on performance, combustion, and emission behaviors of an SI engine / H. Yaman, M.K. Yesilyurt // *Engineering Science and Technology, an International Journal*. – 2021. – Vol. 24. – № 6. – P. 1329-1346.
132. M V.B. Butanol and pentanol: The promising biofuels for CI engines – A review / V.B. M, M.M. K, A.P.R. G // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2017. – Vol. 78. – Butanol and pentanol. – P. 1068-1088.
133. Jones D.T. Acetone-butanol fermentation revisited / D.T. Jones, D.R. Woods // *Microbiological Reviews*. – 1986. – Vol. 50. – № 4. – P. 484-524.
134. Peralta-Yahya P.P. Advanced biofuel production in microbes / P.P. Peralta-Yahya, J.D. Keasling // *Biotechnology Journal*. – 2010. – Vol. 5. – № 2. – P. 147-162.
135. Cann A.F. Pentanol isomer synthesis in engineered microorganisms / A.F. Cann, J.C. Liao // *Applied Microbiology and Biotechnology*. – 2010. – Vol. 85. – № 4. – P. 893-899.
136. McEnally C.S. Fuel decomposition and hydrocarbon growth processes for oxygenated hydrocarbons: butyl alcohols / C.S. McEnally, L.D. Pfefferle // *Proceedings of the Combustion Institute*. – 2005. – Vol. 30. – Fuel decomposition and hydrocarbon growth processes for oxygenated hydrocarbons. – № 1. – P. 1363-1370.
137. An experimental and kinetic modeling study of n-butanol combustion / S.M. Sarathy [et al.] // *Combustion and Flame*. – 2009. – Vol. 156. – № 4. – P. 852-864.
138. A chemical kinetic study of tertiary-butanol in a flow reactor and a counterflow diffusion flame / J.K. Lefkowitz [et al.] // *Combustion and Flame*. – 2012. – Vol. 159. – № 3. – P. 968-978.
139. Combustion of butanol isomers – A detailed molecular beam mass spectrometry investigation of their flame chemistry / P. Oßwald [et al.] // *Combustion and Flame*. – 2011. – Vol. 158. – № 1. – P. 2-15.
140. Hansen N. High-temperature oxidation chemistry of n-butanol – experiments in low-pressure premixed flames and detailed kinetic modeling / N. Hansen, M.R. Harper, W.H. Green // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2011. – Vol. 13. – № 45. – P. 20262.
141. The predictive capability of an automatically generated combustion chemistry mechanism: Chemical structures of premixed iso-butanol flames / N. Hansen [et al.] // *Combustion and Flame*. – 2013. – Vol. 160. – The predictive capability of an automatically generated combustion chemistry mechanism. – № 11. – P. 2343-2351.
142. A comparative experimental and computational study of methanol, ethanol, and n-butanol flames / P.S. Veloo [et al.] // *Combustion and Flame*. – 2010. – Vol. 157. – № 10. – P. 1989-2004.
143. Noorani K.E. Comparative High Temperature Shock Tube Ignition of C1–C4 Primary Alcohols / K.E. Noorani, B. Akih-Kumgeh, J.M. Bergthorson // *Energy & Fuels*. – 2010. – Vol. 24. – № 11. – P. 5834-5843.
144. Measurements of Laminar Burning Velocities and Markstein Lengths of *n*-Butanol–Air Premixed Mixtures at Elevated Temperatures and Pressures / X. Gu [et al.] // *Energy & Fuels*. – 2009. – Vol. 23. – № 10. – P. 4900-4907.
145. Laminar burning velocities and flame instabilities of butanol isomers–air mixtures / X. Gu [et al.] // *Combustion and Flame*. – 2010. – Vol. 157. – № 12. – P. 2318-2325.

146. Togbé C. Kinetics of Oxidation of 2-Butanol and Isobutanol in a Jet-Stirred Reactor: Experimental Study and Modeling Investigation / C. Togbé, A. Mzé-Ahmed, P. Dagaut // *Energy & Fuels*. – 2010. – Vol. 24. – Kinetics of Oxidation of 2-Butanol and Isobutanol in a Jet-Stirred Reactor. – № 9. – P. 5244-5256.
147. On the Chemical Kinetics of *n*-Butanol: Ignition and Speciation Studies / D.M.A. Karwat [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2011. – Vol. 115. – On the Chemical Kinetics of *n*-Butanol. – № 19. – P. 4909-4921.
148. Multi-species measurements in 1-butanol pyrolysis behind reflected shock waves / I. Stranic [et al.] // *Combustion and Flame*. – 2012. – Vol. 159. – № 11. – P. 3242-3250.
149. Multi-species measurements in 2-butanol and i-butanol pyrolysis behind reflected shock waves / I. Stranic [et al.] // *Combustion and Flame*. – 2013. – Vol. 160. – № 6. – P. 1012-1019.
150. A shock tube and chemical kinetic modeling study of the pyrolysis and oxidation of butanols / K. Yasunaga [et al.] // *Combustion and Flame*. – 2012. – Vol. 159. – № 6. – P. 2009-2027.
151. An Experimental and Kinetic Modeling Study of the Oxidation of the Four Isomers of Butanol / J.T. Moss [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2008. – Vol. 112. – № 43. – P. 10843-10855.
152. Shock tube measurements of ignition delay times for the butanol isomers / I. Stranic [et al.] // *Combustion and Flame*. – 2012. – Vol. 159. – № 2. – P. 516-527.
153. Bio-butanol: Combustion properties and detailed chemical kinetic model / G. Black [et al.] // *Combustion and Flame*. – 2010. – Vol. 157. – Bio-butanol. – № 2. – P. 363-373.
154. Autoignition of *n*-butanol at elevated pressure and low-to-intermediate temperature / B.W. Weber [et al.] // *Combustion and Flame*. – 2011. – Vol. 158. – № 5. – P. 809-819.
155. Weber B.W. Comparative Autoignition Trends in Butanol Isomers at Elevated Pressure / B.W. Weber, C.-J. Sung // *Energy & Fuels*. – 2013. – Vol. 27. – № 3. – P. 1688-1698.
156. Shock tube investigations of ignition delays of *n*-butanol at elevated pressures between 770 and 1250K / K.A. Heufer [et al.] // *Proceedings of the Combustion Institute*. – 2011. – Vol. 33. – № 1. – P. 359-366.
157. Role of peroxy chemistry in the high-pressure ignition of *n*-butanol – Experiments and detailed kinetic modelling / S. Vranckx [et al.] // *Combustion and Flame*. – 2011. – Vol. 158. – № 8. – P. 1444-1455.
158. Dagaut P. Oxidation kinetics of butanol–gasoline surrogate mixtures in a jet-stirred reactor: Experimental and modeling study / P. Dagaut, C. Togbé // *Fuel*. – 2008. – Vol. 87. – Oxidation kinetics of butanol–gasoline surrogate mixtures in a jet-stirred reactor. – № 15-16. – P. 3313-3321.
159. Modeling of the oxidation of large alkenes at low temperature / S. Touchard [et al.] // *Proceedings of the Combustion Institute*. – 2005. – Vol. 30. – № 1. – P. 1073-1081.
160. An experimental and kinetic modeling study of combustion of isomers of butanol / R. Grana [et al.] // *Combustion and Flame*. – 2010. – Vol. 157. – № 11. – P. 2137-2154.
161. Accurate High-Temperature Reaction Networks for Alternative Fuels: Butanol Isomers / K.M. Van Geem [et al.] // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2010. – Vol. 49. – Accurate High-Temperature Reaction Networks for Alternative Fuels. – № 21. – P. 10399-10420.
162. Computer Construction of Detailed Chemical Kinetic Models for Gas-Phase Reactors / W.H. Green [et al.] // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2001. – Vol. 40. – № 23. – P. 5362-5370.
163. A comprehensive chemical kinetic combustion model for the four butanol isomers / S.M. Sarathy [et al.] // *Combustion and Flame*. – 2012. – Vol. 159. – № 6. – P. 2028-2055.
164. Rosado-Reyes C.M. Shock Tube Study on the Thermal Decomposition of *n*-Butanol / C.M. Rosado-Reyes, W. Tsang // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2012. – Vol. 116. – № 40. – P. 9825-9831.

165. Vasu S.S. On the High-Temperature Combustion of *n*-Butanol: Shock Tube Data and an Improved Kinetic Model / S.S. Vasu, S.M. Sarathy // *Energy & Fuels*. – 2013. – Vol. 27. – On the High-Temperature Combustion of *n*-Butanol. – № 11. – P. 7072-7080.
166. Ratkiewicz A. Kinetics of the hydrogen abstraction $R-OH + H \rightarrow R-O\cdot + H_2$ reaction class / A. Ratkiewicz, T.N. Truong // *International Journal of Chemical Kinetics*. – 2010. – Vol. 42. – № 7. – P. 414-429.
167. Carstensen H.-H. Development of Detailed Kinetic Models for the Thermal Conversion of Biomass via First Principle Methods and Rate Estimation Rules / H.-H. Carstensen, A.M. Dean // *ACS Symposium Series* / eds. M.R. Nimlos, M.F. Crowley. – Washington, DC: American Chemical Society, 2010. – Vol. 1052. – P. 201-243.
168. Rate Constants for the Thermal Decomposition of Ethanol and Its Bimolecular Reactions with OH and D: Reflected Shock Tube and Theoretical Studies / R. Sivaramakrishnan [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2010. – Vol. 114. – Rate Constants for the Thermal Decomposition of Ethanol and Its Bimolecular Reactions with OH and D. – № 35. – P. 9425-9439.
169. Measurements of the reaction of OH with *n*-butanol at high-temperatures / S.S. Vasu [et al.] // *Chemical Physics Letters*. – 2010. – Vol. 497. – № 1-3. – P. 26-29.
170. Rate Constant Measurements for the Overall Reaction of OH + 1-Butanol \rightarrow Products from 900 to 1200 K / G.A. Pang [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2012. – Vol. 116. – № 10. – P. 2475-2483.
171. High-Temperature Rate Constant Determination for the Reaction of OH with *iso*-Butanol / G.A. Pang [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2012. – Vol. 116. – № 19. – P. 4720-4725.
172. Experimental Determination of the High-Temperature Rate Constant for the Reaction of OH with *sec*-Butanol / G.A. Pang [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2012. – Vol. 116. – № 39. – P. 9607-9613.
173. McGillen M.R. Gas-Phase Rate Coefficients for the OH + *n*-, *i*-, *s*-, and *t*-Butanol Reactions Measured Between 220 and 380 K: Non-Arrhenius Behavior and Site-Specific Reactivity / M.R. McGillen, M. Baasandorj, J.B. Burkholder // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2013. – Vol. 117. – Gas-Phase Rate Coefficients for the OH + *n*-, *i*-, *s*-, and *t*-Butanol Reactions Measured Between 220 and 380 K. – № 22. – P. 4636-4656.
174. Yujing M. Temperature dependence for the rate constants of the reaction of OH radicals with selected alcohols / M. Yujing, A. Mellouki // *Chemical Physics Letters*. – 2001. – Vol. 333. – № 1-2. – P. 63-68.
175. Gas-phase reactions of hydroxyl radicals with the fuel additives methyl tert-butyl ether and tert-butyl alcohol over the temperature range 240-440 K / T.J. Wallington [et al.] // *Environmental Science & Technology*. – 1988. – Vol. 22. – № 7. – P. 842-844.
176. Rate constants for reactions of OH radicals with a series of asymmetrical ethers and tert-butyl alcohol / S. Teton [et al.] // *International Journal of Chemical Kinetics*. – 1996. – Vol. 28. – № 4. – P. 291-297.
177. Kinetics of the reactions of the OH radical with 2-methyl-1-propanol, 3-methyl-1-butanol and 3-methyl-2-butanol between 241 and 373 K / A. Mellouki [et al.] // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2004. – Vol. 6. – № 11. – P. 2951.
178. Atmospheric Degradation of 2-Butanol, 2-Methyl-2-butanol, and 2,3-Dimethyl-2-butanol: OH Kinetics and UV Absorption Cross Sections / E. Jiménez [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2005. – Vol. 109. – Atmospheric Degradation of 2-Butanol, 2-Methyl-2-butanol, and 2,3-Dimethyl-2-butanol. – № 48. – P. 10903-10909.
179. Zhou C.-W. Rate constants for hydrogen-abstraction by $O\cdot H$ from *n*-butanol / C.-W. Zhou, J.M. Simmie, H.J. Curran // *Combustion and Flame*. – 2011. – Vol. 158. – № 4. – P. 726-731.
180. Seal P. Kinetics of the Hydrogen Atom Abstraction Reactions from 1-Butanol by Hydroxyl Radical: Theory Matches Experiment and More / P. Seal, G. Oyedepo, D.G.

- Truhlar // The Journal of Physical Chemistry A. – 2013. – Vol. 117. – Kinetics of the Hydrogen Atom Abstraction Reactions from 1-Butanol by Hydroxyl Radical. – № 2. – P. 275-282.
181. Gas phase reactions of C₁–C₄ alcohols with the OH radical: A quantum mechanical approach / A. Galano [et al.] // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2002. – Vol. 4. – Gas phase reactions of C₁–C₄ alcohols with the OH radical. – № 19. – P. 4648-4662.
 182. Thermochemistry and kinetics of isobutanol oxidation by the OH radical / A.M. El-Nahas [et al.] // Fuel. – 2013. – Vol. 106. – P. 431-436.
 183. Dean A.M. Combustion Chemistry of Nitrogen / A.M. Dean, J.W. Bozzelli // Gas-Phase Combustion Chemistry / ed. W.C. Gardiner. – New York, NY: Springer New York, 2000. – P. 125-341.
 184. Avramenko L.I. Rate constants and mechanism of reactions of oxygen atoms with ethanol and propionaldehyde / L.I. Avramenko, R.V. Kolesnikova, G.I. Savinova // Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR Division of Chemical Science. – 1967. – Vol. 16. – № 1. – P. 19-22.
 185. Kato A. Reaction of oxygen atoms with ethanol / A. Kato, R.J. Cvetanović // Canadian Journal of Chemistry. – 1967. – Vol. 45. – № 16. – P. 1845-1861.
 186. Relation between the hydrogenating and dehydrogenating activity of chromium oxide catalysts and their basicity / Yu.S. Khodakov [et al.] // Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR Division of Chemical Science. – 1971. – Vol. 20. – № 12. – P. 2700-2701.
 187. Owens C.M. The reactions of atomic oxygen with methanol and ethanol / C.M. Owens, J.M. Roscoe // Canadian Journal of Chemistry. – 1976. – T. 54. – № 6. – P. 984-989.
 188. Ayub A.L. The reactions of atomic oxygen with 1-propanol and 2-propanol / A.L. Ayub, J.M. Roscoe // Canadian Journal of Chemistry. – 1979. – Vol. 57. – № 11. – P. 1269-1273.
 189. Washida N. Reaction of ethanol and CH₃CH(OH) radicals with atomic and molecular oxygen / N. Washida // The Journal of Chemical Physics. – 1981. – Vol. 75. – № 6. – P. 2715-2722.
 190. Grotheer H.H. Absolute rate constant for the reaction of oxygen(3P) with ethanol / H.H. Grotheer, F.L. Nesbitt, R.B. Klemm // The Journal of Physical Chemistry. – 1986. – Vol. 90. – № 11. – P. 2512-2518.
 191. Experimental and Theoretical Studies of Rate Coefficients for the Reaction O(³P) + C₂H₅OH at High Temperatures / C.-W. Wu [et al.] // The Journal of Physical Chemistry A. – 2007. – Vol. 111. – № 29. – P. 6693-6703.
 192. Zhou C.-W. Rate constants for hydrogen abstraction by HO₂ from n-butanol / C.-W. Zhou, J.M. Simmie, H.J. Curran // International Journal of Chemical Kinetics. – 2012. – Vol. 44. – № 3. – P. 155-164.
 193. Low-Temperature Combustion Chemistry of *n*-Butanol: Principal Oxidation Pathways of Hydroxybutyl Radicals / O. Welz [et al.] // The Journal of Physical Chemistry A. – 2013. – Vol. 117. – Low-Temperature Combustion Chemistry of *n*-Butanol. – № 46. – P. 11983-12001.
 194. Low-temperature combustion chemistry of biofuels: Pathways in the low-temperature (550–700 K) oxidation chemistry of isobutanol and tert-butanol / O. Welz [et al.] // Proceedings of the Combustion Institute. – 2013. – Vol. 34. – Low-temperature combustion chemistry of biofuels. – № 1. – P. 493-500.
 195. Zheng J. Kinetics of hydrogen-transfer isomerizations of butoxyl radicals / J. Zheng, D.G. Truhlar // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2010. – Vol. 12. – № 28. – P. 7782.
 196. Multi-structural variational transition state theory: kinetics of the 1,5-hydrogen shift isomerization of the 1-butoxyl radical including all structures and torsional

- anharmonicity / X. Xu [et al.] // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2012. – Vol. 14. – Multi-structural variational transition state theory. – № 12. – P. 4204.
197. Zhang P. Ab Initio Kinetics for the Decomposition of Hydroxybutyl and Butoxy Radicals of *n*-Butanol / P. Zhang, S.J. Klippenstein, C.K. Law // The Journal of Physical Chemistry A. – 2013. – Vol. 117. – № 9. – P. 1890-1906.
 198. Simmie J.M. Energy Barriers for the Addition of H, $\dot{C}H_3$, and \dot{C}_2H_5 to $CH_2=CHX$ [X = H, CH_3 , OH] and for H-Atom Addition to $RCH=O$ [R = H, CH_3 , \dot{C}_2H_5 , *n*- C_3H_7]: Implications for the Gas-Phase Chemistry of Enols / J.M. Simmie, H.J. Curran // The Journal of Physical Chemistry A. – 2009. – Vol. 113. – Energy Barriers for the Addition of H, $\dot{C}H_3$, and \dot{C}_2H_5 to $CH_2=CHX$ [X = H, CH_3 , OH] and for H-Atom Addition to $RCH=O$ [R = H, CH_3 , \dot{C}_2H_5 , *n*- C_3H_7]. – № 27. – P. 7834-7845.
 199. Experimental and Detailed Kinetic Modeling Study of the Oxidation of 1-Propanol in a Pressurized Jet-Stirred Reactor (JSR) and a Combustion Bomb / B. Galmiche [et al.] // Energy & Fuels. – 2011. – Vol. 25. – № 5. – P. 2013-2021.
 200. Heat Release Analysis on Combustion and Parametric Study on Emissions of HCCI Engines Fueled with 2-Propanol/ *n*-Heptane Blend Fuels / Lü [et al.] // Energy & Fuels. – 2006. – Vol. 20. – № 5. – P. 1870-1878.
 201. Emission characteristics of iso-propanol/gasoline blends in a spark-ignition engine combined with exhaust gas re-circulation / J. Gong [et al.] // Thermal Science. – 2014. – Vol. 18. – № 1. – P. 269-277.
 202. Alcohol–diesel fuel combustion in the compression ignition engine / W. Tutak [et al.] // Fuel. – 2015. – Vol. 154. – P. 196-206.
 203. Atmanli A. Comparative analyses of diesel–waste oil biodiesel and propanol, n-butanol or 1-pentanol blends in a diesel engine / A. Atmanli // Fuel. – 2016. – Vol. 176. – P. 209-215.
 204. Muthaiyan P. Combustion Characteristics of a Diesel Engine Using Propanol Diesel Fuel Blends / P. Muthaiyan, S. Gomathinayagam // Journal of The Institution of Engineers (India): Series C. – 2016. – Vol. 97. – № 3. – P. 323-329.
 205. Combustion and emission behavior of N-propanol as partially alternative fuel in a direct injection spark ignition engine / Y. Qian [et al.] // Applied Thermal Engineering. – 2018. – Vol. 144. – P. 126-136.
 206. Calam A. The comparison of combustion, engine performance and emission characteristics of ethanol, methanol, fusel oil, butanol, isopropanol and naphtha with n-heptane blends on HCCI engine / A. Calam, B. Aydoğan, S. Halis // Fuel. – 2020. – Vol. 266. – P. 117071.
 207. Jouzdani S. Propanol isomers: Investigation of ignition and pyrolysis time scales / S. Jouzdani, A. Zhou, B. Akih-Kumgeh // Combustion and Flame. – 2017. – Vol. 176. – Propanol isomers. – P. 229-244.
 208. A Shock Tube Study of *n*- and *iso*- Propanol Ignition / M.V. Johnson [et al.] // Energy & Fuels. – 2009. – Vol. 23. – № 12. – P. 5886-5898.
 209. Akih-Kumgeh B. Ignition of C3 oxygenated hydrocarbons and chemical kinetic modeling of propanal oxidation / B. Akih-Kumgeh, J.M. Bergthorson // Combustion and Flame. – 2011. – Vol. 158. – № 10. – P. 1877-1889.
 210. Veloo P.S. Studies of n-propanol, iso-propanol, and propane flames / P.S. Veloo, F.N. Egolfopoulos // Combustion and Flame. – 2011. – Vol. 158. – № 3. – P. 501-510.
 211. 2-Propanol Oxidation in a Pressurized Jet-Stirred Reactor (JSR) and Combustion Bomb: Experimental and Detailed Kinetic Modeling Study / C. Togbé [et al.] // Energy & Fuels. – 2011. – Vol. 25. – 2-Propanol Oxidation in a Pressurized Jet-Stirred Reactor (JSR) and Combustion Bomb. – № 2. – P. 676-683.
 212. Beeckmann J. Experimental investigation of the laminar burning velocities of methanol, ethanol, n-propanol, and n-butanol at high pressure / J. Beeckmann, L. Cai, H. Pitsch // Fuel. – 2014. – Vol. 117. – P. 340-350.

213. A comparative study of n -propanol, propanal, acetone, and propane combustion in laminar flames / J. Gong [et al.] // Proceedings of the Combustion Institute. – 2015. – Vol. 35. – № 1. – P. 795-801.
214. Katoch A. Laminar Burning Velocity of n -Propanol and Air Mixtures at Elevated Mixture Temperatures / A. Katoch, A. Chauhan, S. Kumar // Energy & Fuels. – 2018. – Vol. 32. – № 5. – P. 6363-6370.
215. A Hierarchical and Comparative Kinetic Modeling Study of C₁ – C₂ Hydrocarbon and Oxygenated Fuels: KINETIC STUDY OF C₁ – C₂ HYDROCARBON AND OXYGENATED FUELS / W.K. Metcalfe [et al.] // International Journal of Chemical Kinetics. – 2013. – Vol. 45. – A Hierarchical and Comparative Kinetic Modeling Study of C₁ – C₂ Hydrocarbon and Oxygenated Fuels. – № 10. – P. 638-675.
216. Experimental and kinetic modeling study of n-propanol and i-propanol combustion: Flow reactor pyrolysis and laminar flame propagation / W. Li [et al.] // Combustion and Flame. – 2019. – Vol. 207. – Experimental and kinetic modeling study of n-propanol and i-propanol combustion. – P. 171-185.
217. Experimental and kinetic modeling investigation on pyrolysis and combustion of n-butane and i-butane at various pressures / W. Li [et al.] // Combustion and Flame. – 2018. – Vol. 191. – P. 126-141.
218. Smith S.R. Studies of Diffusion Flames. II. Diffusion Flames of Some Simple Alcohols. / S.R. Smith, A.S. Gordon // The Journal of Physical Chemistry. – 1956. – Vol. 60. – № 8. – P. 1059-1062.
219. Barnard J.A. The pyrolysis of n-propanol / J.A. Barnard, H.W.D. Hughes // Transactions of the Faraday Society. – 1960. – Vol. 56. – P. 64.
220. Trenwith A.B. Thermal decomposition of isopropanol / A.B. Trenwith // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases. – 1975. – Vol. 71. – № 0. – P. 2405.
221. Norton T.S. The flow reactor oxidation of C₁–C₄ alcohols and MTBE / T.S. Norton, F.L. Dryer // Symposium (International) on Combustion. – 1991. – Vol. 23. – № 1. – P. 179-185.
222. An *ab initio* /Rice–Ramsperger–Kassel–Marcus prediction of rate constant and product branching ratios for unimolecular decomposition of propen-2-ol and related H+CH₂COHCH₂ reaction / C.-W. Zhou [et al.] // The Journal of Chemical Physics. – 2008. – Vol. 129. – № 23. – P. 234301.
223. Combustion chemistry of the propanol isomers — investigated by electron ionization and VUV-photoionization molecular-beam mass spectrometry / T. Kasper [et al.] // Combustion and Flame. – 2009. – Vol. 156. – № 6. – P. 1181-1201.
224. An experimental and kinetic modeling study of n-propanol and iso-propanol combustion / A. Frassoldati [et al.] // Combustion and Flame. – 2010. – Vol. 157. – № 1. – P. 2-16.
225. Decomposition Studies of Isopropanol in a Variable Pressure Flow Reactor / J.S. Heyne [et al.] // Zeitschrift für Physikalische Chemie. – 2015. – Vol. 229. – № 6. – P. 881-907.
226. Dunlop J.R. Catalytic dehydration of alcohols by hydroxyl: 2-propanol; an intermediate case / J.R. Dunlop, F.P. Tully // The Journal of Physical Chemistry. – 1993. – Vol. 97. – Catalytic dehydration of alcohols by hydroxyl. – № 24. – P. 6457-6464.
227. Combustion and emissions of compression ignition in a direct injection diesel engine fueled with pentanol / L. Li [et al.] // Energy. – 2015. – Vol. 80. – P. 575-581.
228. Wei L. Effect of n-pentanol addition on the combustion, performance and emission characteristics of a direct-injection diesel engine / L. Wei, C.S. Cheung, Z. Huang // Energy. – 2014. – Vol. 70. – P. 172-180.
229. Rajesh Kumar B. Effect of exhaust gas recirculation (EGR) on performance and emissions of a constant speed DI diesel engine fueled with pentanol/diesel blends / B. Rajesh Kumar, S. Saravanan // Fuel. – 2015. – Vol. 160. – P. 217-226.

230. Rajesh Kumar B. Effects of iso-butanol/diesel and n-pentanol/diesel blends on performance and emissions of a DI diesel engine under premixed LTC (low temperature combustion) mode / B. Rajesh Kumar, S. Saravanan // *Fuel*. – 2016. – Vol. 170. – P. 49-59.
231. Performance tests of a diesel engine fueled with pentanol/diesel fuel blends / J. Campos-Fernandez [et al.] // *Fuel*. – 2013. – Vol. 107. – P. 866-872.
232. Dayma G. Experimental and Detailed Kinetic Modeling Study of Isoamyl Alcohol (Isopentanol) Oxidation in a Jet-Stirred Reactor at Elevated Pressure / G. Dayma, C. Togbé, P. Dagaut // *Energy & Fuels*. – 2011. – Vol. 25. – № 11. – P. 4986-4998.
233. Experimental and detailed kinetic modeling study of 1-pentanol oxidation in a JSR and combustion in a bomb / C. Togbé [et al.] // *Proceedings of the Combustion Institute*. – 2011. – Vol. 33. – № 1. – P. 367-374.
234. High temperature ignition delay times of C5 primary alcohols / C. Tang [et al.] // *Combustion and Flame*. – 2013. – Vol. 160. – № 3. – P. 520-529.
235. Detailed Kinetic Modeling Study of *n*-Pentanol Oxidation / K.A. Heufer [et al.] // *Energy & Fuels*. – 2012. – Vol. 26. – № 11. – P. 6678-6685.
236. A comprehensive experimental and modeling study of iso-pentanol combustion / S. Mani Sarathy [et al.] // *Combustion and Flame*. – 2013. – Vol. 160. – № 12. – P. 2712-2728.
237. Development of Isopentanol Reaction Mechanism Reproducing Autoignition Character at High and Low Temperatures / T. Tsujimura [et al.] // *Energy & Fuels*. – 2012. – Vol. 26. – № 8. – P. 4871-4886.
238. Low-temperature combustion chemistry of biofuels: pathways in the initial low-temperature (550 K–750 K) oxidation chemistry of isopentanol / O. Welz [et al.] // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2012. – Vol. 14. – Low-temperature combustion chemistry of biofuels. – № 9. – P. 3112.
239. Unconventional Peroxy Chemistry in Alcohol Oxidation: The Water Elimination Pathway / O. Welz [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2013. – Vol. 4. – Unconventional Peroxy Chemistry in Alcohol Oxidation. – № 3. – P. 350-354.
240. An experimental and modeling study of 2-methyl-1-butanol oxidation in a jet-stirred reactor / Z. Serinyel [et al.] // *Combustion and Flame*. – 2014. – Vol. 161. – № 12. – P. 3003-3013.
241. Combustion chemistry of alcohols: Experimental and modeled structure of a premixed 2-methylbutanol flame / A. Lucassen [et al.] // *Proceedings of the Combustion Institute*. – 2015. – Vol. 35. – Combustion chemistry of alcohols. – № 1. – P. 813-820.
242. Pyrolysis of 2-methyl-1-butanol at low and atmospheric pressures: Mass spectrometry and modeling studies / X. Zhang [et al.] // *Proceedings of the Combustion Institute*. – 2015. – Vol. 35. – Pyrolysis of 2-methyl-1-butanol at low and atmospheric pressures. – № 1. – P. 409-417.
243. 1-, 2- and 3-Pentanol combustion in laminar hydrogen flames – A comparative experimental and modeling study / M. Köhler [et al.] // *Combustion and Flame*. – 2015. – Vol. 162. – № 9. – P. 3197-3209.
244. Cipolat D. Fuelling of a compression ignition engine on ethanol with DME as ignition promoter: Effect of injector configuration / D. Cipolat, N. Bhana // *Fuel Processing Technology*. – 2009. – Vol. 90. – Fuelling of a compression ignition engine on ethanol with DME as ignition promoter. – № 9. – P. 1107-1113.
245. Li T. Effects of ethyl tert-butyl ether addition to diesel fuel on characteristics of combustion and exhaust emissions of diesel engines / T. Li, M. Suzuki, H. Ogawa // *Fuel*. – 2009. – Vol. 88. – № 10. – P. 2017-2024.
246. Effect of ethers and ether/ethanol additives on the physicochemical properties of diesel fuel and on engine tests / E. Weberdemenezes [et al.] // *Fuel*. – 2006. – Vol. 85. – № 5-6. – P. 815-822.

247. Chisala B.N. Evaluating the risks of methyl tertiary butyl ether (MTBE) pollution of urban groundwater / B.N. Chisala, N.G. Tait, D.N. Lerner // *Journal of Contaminant Hydrology*. – 2007. – Vol. 91. – № 1-2. – P. 128-145.
248. McGregor D. Fuel Oxygenates / D. McGregor // *Encyclopedia of Toxicology*. – Elsevier, 2014. – P. 671-681.
249. Cozzarelli I.M. Volatile Hydrocarbons and Fuel Oxygenates / I.M. Cozzarelli, J.R. Mckelvie, A.L. Baehr // *Treatise on Geochemistry*. – Elsevier, 2014. – P. 439-480.
250. Fuel Oxygenates : The Handbook of Environmental Chemistry / coll. O. Hutzinger; ed. D. Barceló. – Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2007.
251. Remote sensing of motor vehicle emissions in Paris / Tim Dallmann [и др.]. – 2019.
252. Ultra Low Emissions and High Performance Diesel Combustion with a Combination of High EGR, Three-Way Catalyst, and a Highly Oxygenated Fuel, Dimethoxy Methane (DMM) / H. Ogawa [и др.] // *CEC/SAE Spring Fuels & Lubricants Meeting & Exposition*. – 2000. – C. 2000-01-1819.
253. REAL-WORLD EXHAUST EMISSIONS FROM MODERN DIESEL CARS // A META-ANALYSIS OF PEMS EMISSIONS DATA FROM EU (EURO 6) AND US (TIER 2 BIN 5/ULEV II) DIESEL PASSENGER CARS. / Vicente Franco [и др.]. – 2014.
254. Impacts and mitigation of excess diesel-related NO_x emissions in 11 major vehicle markets / S.C. Anenberg [et al.] // *Nature*. – 2017. – Vol. 545. – № 7655. – P. 467-471.
255. Zhang L. Life cycle study of coal-based dimethyl ether as vehicle fuel for urban bus in China / L. Zhang, Z. Huang // *Energy*. – 2007. – Vol. 32. – № 10. – P. 1896-1904.
256. Development and Validation of a Reduced DME Mechanism Applicable to Various Combustion Modes in Internal Combustion Engines / G.T. Chin [et al.] // *Journal of Combustion*. – 2011. – Vol. 2011. – P. 1-8.
257. A review on green liquid fuels for the transportation sector: a prospect of microbial solutions to climate change / H. Kazemi Shariat Panahi [и др.] // *Biofuel Research Journal*. – 2019. – Т. 6. – A review on green liquid fuels for the transportation sector. – № 3. – C. 995-1024.
258. Semelsberger T.A. Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel / T.A. Semelsberger, R.L. Borup, H.L. Greene // *Journal of Power Sources*. – 2006. – Vol. 156. – № 2. – P. 497-511.
259. The potential of di-methyl ether (DME) as an alternative fuel for compression-ignition engines: A review / C. Arcoumanis [et al.] // *Fuel*. – 2008. – Vol. 87. – The potential of di-methyl ether (DME) as an alternative fuel for compression-ignition engines. – № 7. – P. 1014-1030.
260. Performance of a controllable premixed combustion engine fueled with dimethyl ether / J. Song [et al.] // *Energy Conversion and Management*. – 2004. – Vol. 45. – № 13-14. – P. 2223-2232.
261. Cocco D. Performance evaluation of chemically recuperated gas turbine (CRGT) power plants fuelled by di-methyl-ether (DME) / D. Cocco, V. Tola, G. Cau // *Energy*. – 2006. – Vol. 31. – № 10-11. – P. 1446-1458.
262. Study of Performance and Combustion Characteristics of a DME-Fueled Light-Duty Direct-Injection Diesel Engine / Z. Longbao [и др.] // *International Fuels & Lubricants Meeting & Exposition*. – 1999. – C. 1999-01-3669.
263. Performance and Emission Characteristics of a DI Diesel Engine Operated on Dimethyl Ether Applying EGR with Supercharging / Y. Sato [и др.] // *CEC/SAE Spring Fuels & Lubricants Meeting & Exposition*. – 2000. – C. 2000-01-1809.
264. Smokeless, Low NO_x, High Thermal Efficiency, and Low Noise Diesel Combustion with Oxygenated Agents as Main Fuel / N. Miyamoto [и др.] // *International Congress & Exposition*. – 1998. – C. 980506.

265. Study of dimethyl ether homogeneous charge compression ignition combustion process using a multi-dimensional computational fluid dynamics model / C. Huang [et al.] // *International Journal of Thermal Sciences*. – 2009. – Vol. 48. – № 9. – P. 1814-1822.
266. Propagation and extinction of premixed dimethyl-ether/air flames / Y.L. Wang [et al.] // *Proceedings of the Combustion Institute*. – 2009. – Vol. 32. – № 1. – P. 1035-1042.
267. Industrial gas turbine combustion performance test of DME to use as an alternative fuel for power generation / M.C. Lee [et al.] // *Fuel*. – 2009. – Vol. 88. – № 4. – P. 657-662.
268. Experimental Study of CI Natural-Gas/DME Homogeneous Charge Engine / Z. Chen [и др.] // *SAE 2000 World Congress*. – 2000. – С. 2000-01-0329.
269. Meher L. Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review / L. Meher, D. Vidyasagar, S. Naik // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2006. – Vol. 10. – № 3. – P. 248-268.
270. Fast formation of high-purity methyl esters from vegetable oils / D.G.B. Boocock [et al.] // *Journal of the American Oil Chemists' Society*. – 1998. – Vol. 75. – № 9. – P. 1167-1172.
271. Bhattacharya S. Dimethyl ether synthesis from Victorian brown coal through gasification – Current status, and research and development needs / S. Bhattacharya, K.B. Kabir, K. Hein // *Progress in Energy and Combustion Science*. – 2013. – Vol. 39. – № 6. – P. 577-605.
272. Naqvi M. Black liquor gasification integrated in pulp and paper mills: A critical review / M. Naqvi, J. Yan, E. Dahlquist // *Bioresource Technology*. – 2010. – Vol. 101. – Black liquor gasification integrated in pulp and paper mills. – № 21. – P. 8001-8015.
273. Biofuel Combustion Chemistry: From Ethanol to Biodiesel / K. Kohse-Höinghaus [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2010. – Vol. 49. – Biofuel Combustion Chemistry. – № 21. – P. 3572-3597.
274. Dimethyl ether: A review of technologies and production challenges / Z. Azizi [et al.] // *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. – 2014. – Vol. 82. – Dimethyl ether. – P. 150-172.
275. Гимаева А.Р. ОСОБЕННОСТИ ПРОИЗВОДСТВА ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА И ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В КАЧЕСТВЕ ПЕРСПЕКТИВНОГО МОТОРНОГО ТОПЛИВА / А.Р. Гимаева, М.М. Фаттахов, Б.Н. Мастобаев // *Нефтегазовое дело*. – 2015. – Т. 13. – № 3. – С. 55-58.
276. Dagaut P. Chemical kinetic study of dimethylether oxidation in a jet stirred reactor from 1 to 10 ATM: Experiments and kinetic modeling / P. Dagaut, J.-C. Boettner, M. Cathonnet // *Symposium (International) on Combustion*. – 1996. – Vol. 26. – Chemical kinetic study of dimethylether oxidation in a jet stirred reactor from 1 to 10 ATM. – № 1. – P. 627-632.
277. The oxidation and ignition of dimethylether from low to high temperature (500–1600 K): Experiments and kinetic modeling / P. Dagaut [et al.] // *Symposium (International) on Combustion*. – 1998. – Vol. 27. – The oxidation and ignition of dimethylether from low to high temperature (500–1600 K). – № 1. – P. 361-369.
278. Detection and Identification of the Keto-Hydroperoxide (HOOCH₂OCHO) and Other Intermediates during Low-Temperature Oxidation of Dimethyl Ether / K. Moshammer [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2015. – Vol. 119. – № 28. – P. 7361-7374.
279. Experimental and Modeling Investigation of the Low-Temperature Oxidation of Dimethyl Ether / A. Rodriguez [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2015. – Vol. 119. – № 28. – P. 7905-7923.
280. Oxidation of Dimethyl Ether and its Interaction with Nitrogen Oxides / M.U. Alzueta [et al.] // *Israel Journal of Chemistry*. – 1999. – Vol. 39. – № 1. – P. 73-86.
281. Fischer S.L. The reaction kinetics of dimethyl ether. I: High-temperature pyrolysis and oxidation in flow reactors / S.L. Fischer, F.L. Dryer, H.J. Curran // *International Journal*

- of Chemical Kinetics. – 2000. – Vol. 32. – The reaction kinetics of dimethyl ether. I. – № 12. – P. 713-740.
282. Curran H.J. The reaction kinetics of dimethyl ether. II: Low-temperature oxidation in flow reactors / H.J. Curran, S.L. Fischer, F.L. Dryer // International Journal of Chemical Kinetics. – 2000. – Vol. 32. – The reaction kinetics of dimethyl ether. II. – № 12. – P. 741-759.
283. Formate species in the low-temperature oxidation of dimethyl ether / I. Liu [et al.] // Chemosphere. – 2001. – Vol. 42. – № 5-7. – P. 583-589.
284. Herrmann F. Mass spectrometric investigation of the low-temperature dimethyl ether oxidation in an atmospheric pressure laminar flow reactor / F. Herrmann, P. Oßwald, K. Kohse-Höinghaus // Proceedings of the Combustion Institute. – 2013. – Vol. 34. – № 1. – P. 771-778.
285. Experimental and numerical low-temperature oxidation study of ethanol and dimethyl ether / F. Herrmann [et al.] // Combustion and Flame. – 2014. – Vol. 161. – № 2. – P. 384-397.
286. Experimental and kinetic modeling study of the low- and intermediate-temperature oxidation of dimethyl ether / Z. Wang [et al.] // Combustion and Flame. – 2015. – Vol. 162. – № 4. – P. 1113-1125.
287. Measurements of H₂O₂ in low temperature dimethyl ether oxidation / H. Guo [et al.] // Proceedings of the Combustion Institute. – 2013. – Vol. 34. – № 1. – P. 573-581.
288. Quantification of OH and HO₂ radicals during the low-temperature oxidation of hydrocarbons by Fluorescence Assay by Gas Expansion technique / M. Blocquet [et al.] // Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2013. – Vol. 110. – № 50. – P. 20014-20017.
289. Quantitative measurements of HO₂/H₂O₂ and intermediate species in low and intermediate temperature oxidation of dimethyl ether / N. Kurimoto [et al.] // Proceedings of the Combustion Institute. – 2015. – Vol. 35. – № 1. – P. 457-464.
290. Pfahl U. Self-ignition of diesel-relevant hydrocarbon-air mixtures under engine conditions / U. Pfahl, K. Fieweger, G. Adomeit // Symposium (International) on Combustion. – 1996. – Vol. 26. – № 1. – P. 781-789.
291. Dimethyl Ether Autoignition at Engine-Relevant Conditions / Z. Li [et al.] // Energy & Fuels. – 2013. – Vol. 27. – № 5. – P. 2811-2817.
292. Probing Combustion Chemistry in a Miniature Shock Tube with Synchrotron VUV Photo Ionization Mass Spectrometry / P.T. Lynch [et al.] // Analytical Chemistry. – 2015. – Vol. 87. – № 4. – P. 2345-2352.
293. An ignition delay and kinetic modeling study of methane, dimethyl ether, and their mixtures at high pressures / U. Burke [et al.] // Combustion and Flame. – 2015. – Vol. 162. – № 2. – P. 315-330.
294. Cook R.D. Shock tube measurements of ignition delay times and OH time-histories in dimethyl ether oxidation / R.D. Cook, D.F. Davidson, R.K. Hanson // Proceedings of the Combustion Institute. – 2009. – Vol. 32. – № 1. – P. 189-196.
295. Shock Tube Measurements and Kinetic Investigation on the Ignition Delay Times of Methane/Dimethyl Ether Mixtures / C. Tang [et al.] // Energy & Fuels. – 2012. – Vol. 26. – № 11. – P. 6720-6728.
296. A laser and molecular beam mass spectrometer study of low-pressure dimethyl ether flames / A. Mcilroy [et al.] // Proceedings of the Combustion Institute. – 2000. – Vol. 28. – № 2. – P. 1647-1653.
297. Experimental and Modeling Study of Premixed Atmospheric-Pressure Dimethyl Ether-Air Flames / E.W. Kaiser [et al.] // The Journal of Physical Chemistry A. – 2000. – Vol. 104. – № 35. – P. 8194-8206.

298. Photoionization mass spectrometry and modeling studies of the chemistry of fuel-rich dimethyl ether flames / T.A. Cool [et al.] // *Proceedings of the Combustion Institute.* – 2007. – Vol. 31. – № 1. – P. 285-293.
299. Isomer-Specific Influences on the Composition of Reaction Intermediates in Dimethyl Ether/Propene and Ethanol/Propene Flame / J. Wang [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry A.* – 2008. – Vol. 112. – № 39. – P. 9255-9265.
300. Measurements and modeling study of intermediates in ethanol and dimethyl ether low-pressure premixed flames using synchrotron photoionization / H. Xu [et al.] // *Combustion and Flame.* – 2011. – Vol. 158. – № 9. – P. 1673-1681.
301. Flame structure and kinetic studies of carbon dioxide-diluted dimethyl ether flames at reduced and elevated pressures / D. Liu [et al.] // *Combustion and Flame.* – 2013. – Vol. 160. – № 12. – P. 2654-2668.
302. Zhao Z. Measurements of dimethyl ether/air mixture burning velocities by using particle image velocimetry / Z. Zhao, A. Kazakov, F.L. Dryer // *Combustion and Flame.* – 2004. – Vol. 139. – № 1-2. – P. 52-60.
303. Burning velocities of dimethyl ether and air / C.A. Daly [et al.] // *Combustion and Flame.* – 2001. – Vol. 125. – № 4. – P. 1329-1340.
304. Qin X. Measurements of burning velocities of dimethyl ether and air premixed flames at elevated pressures / X. Qin, Y. Ju // *Proceedings of the Combustion Institute.* – 2005. – Vol. 30. – № 1. – P. 233-240.
305. Measurement of laminar burning velocity of dimethyl ether–air premixed mixtures / Z. Huang [et al.] // *Fuel.* – 2007. – Vol. 86. – № 15. – P. 2360-2366.
306. Measurement of Laminar Burning Velocities of Dimethyl Ether–Air Premixed Mixtures with N₂ and CO₂ Dilution / Z. Chen [et al.] // *Energy & Fuels.* – 2009. – Vol. 23. – № 2. – P. 735-739.
307. Laminar flame speed measurements of dimethyl ether in air at pressures up to 10atm / J. De Vries [et al.] // *Fuel.* – 2011. – Vol. 90. – № 1. – P. 331-338.
308. Thermal decomposition reaction and a comprehensive kinetic model of dimethyl ether / Z. Zhao [et al.] // *International Journal of Chemical Kinetics.* – 2008. – Vol. 40. – № 1. – P. 1-18.
309. Biomethane production by anaerobic digestion of organic waste / A. Molino [et al.] // *Fuel.* – 2013. – Vol. 103. – P. 1003-1009.
310. Effective utilization of remote coal through dimethyl ether synthesis / Y. Adachi [et al.] // *Fuel.* – 2000. – Vol. 79. – № 3-4. – P. 229-234.
311. High temperature ignition and combustion enhancement by dimethyl ether addition to methane–air mixtures / Z. Chen [et al.] // *Proceedings of the Combustion Institute.* – 2007. – Vol. 31. – № 1. – P. 1215-1222.
312. Gökalp I. Alternative fuels for industrial gas turbines (AFTUR) / I. Gökalp, E. Lebas // *Applied Thermal Engineering.* – 2004. – Vol. 24. – № 11-12. – P. 1655-1663.
313. Gupta K.K. Bio-fuels for the gas turbine: A review / K.K. Gupta, A. Rehman, R.M. Sarviya // *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* – 2010. – Vol. 14. – Bio-fuels for the gas turbine. – № 9. – P. 2946-2955.
314. Korakianitis T. Natural-gas fueled spark-ignition (SI) and compression-ignition (CI) engine performance and emissions / T. Korakianitis, A.M. Namasivayam, R.J. Crookes // *Progress in Energy and Combustion Science.* – 2011. – Vol. 37. – № 1. – P. 89-112.
315. Spadaccini L.J. Ignition delay characteristics of methane fuels / L.J. Spadaccini, M.B. Colket // *Progress in Energy and Combustion Science.* – 1994. – Vol. 20. – № 5. – P. 431-460.
316. Cohen N. Chemical Kinetic Data Sheets for High-Temperature Chemical Reactions / N. Cohen, K.R. Westberg // *Journal of Physical and Chemical Reference Data.* – 1983. – Vol. 12. – № 3. – P. 531-590.

317. Cohen N. Chemical Kinetic Data Sheets for High-Temperature Reactions. Part II / N. Cohen, K.R. Westberg // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. – 1991. – Vol. 20. – № 6. – P. 1211-1311.
318. Tsang W. Chemical Kinetic Data Base for Combustion Chemistry. Part I. Methane and Related Compounds / W. Tsang, R.F. Hampson // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. – 1986. – Vol. 15. – № 3. – P. 1087-1279.
319. Evaluated Kinetic Data for Combustion Modelling / D.L. Baulch [et al.] // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. – 1992. – Vol. 21. – № 3. – P. 411-734.
320. Evaluated Kinetic Data for Combustion Modeling: Supplement II / D.L. Baulch [et al.] // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. – 2005. – Vol. 34. – Evaluated Kinetic Data for Combustion Modeling. – № 3. – P. 757-1397.
321. Barbe P. Experimental and modelling study of methane and ethane oxidation between 773 and 1573 K / P. Barbe, F. Battin-Leclerc, G. Côme // *Journal de Chimie Physique*. – 1995. – T. 92. – C. 1666-1692.
322. Development and testing of a comprehensive chemical mechanism for the oxidation of methane: Development and Testing of a Comprehensive Chemical Mechanism / K.J. Hughes [et al.] // *International Journal of Chemical Kinetics*. – 2001. – Vol. 33. – Development and testing of a comprehensive chemical mechanism for the oxidation of methane. – № 9. – P. 513-538.
323. Dagaut P. Methane Oxidation: Experimental and Kinetic Modeling Study / P. Dagaut, J.-C. Boettner, M. Cathonnet // *Combustion Science and Technology*. – 1991. – Vol. 77. – Methane Oxidation. – № 1-3. – P. 127-148.
324. Natural gas and blends oxidation and ignition: Experiments and modeling / Y. Tan [et al.] // *Symposium (International) on Combustion*. – 1994. – Vol. 25. – Natural gas and blends oxidation and ignition. – № 1. – P. 1563-1569.
325. Coppens F. The effects of composition on burning velocity and nitric oxide formation in laminar premixed flames of CH₄ + H₂ + O₂ + N₂ / F. Coppens, J. Deruyck, A. Konnov // *Combustion and Flame*. – 2007. – Vol. 149. – № 4. – P. 409-417.
326. Yetter R.A. A Comprehensive Reaction Mechanism For Carbon Monoxide/Hydrogen/Oxygen Kinetics / R.A. Yetter, F.L. Dryer, H. Rabitz // *Combustion Science and Technology*. – 1991. – Vol. 79. – № 1-3. – P. 97-128.
327. A comprehensive kinetic mechanism for CO, CH₂O, and CH₃OH combustion: Comprehensive Kinetic Mechanism for CO, CH₂O, and CH₃OH Combustion / J. Li [et al.] // *International Journal of Chemical Kinetics*. – 2007. – Vol. 39. – A comprehensive kinetic mechanism for CO, CH₂O, and CH₃OH combustion. – № 3. – P. 109-136.
328. GriMech3.0 / Gregory P. Smith [и др.].
329. An experimental and chemical kinetic modeling study of 1,3-butadiene combustion: Ignition delay time and laminar flame speed measurements / C.-W. Zhou [et al.] // *Combustion and Flame*. – 2018. – Vol. 197. – An experimental and chemical kinetic modeling study of 1,3-butadiene combustion. – P. 423-438.
330. Chemical-Kinetic Mechanisms for Combustion Applications, San Diego Mechanism, Mechanical and Aerospace Engineering (Combustion Research), University of California at San Diego.
331. Reduced Kinetic Schemes of Complex Reaction Systems: Fossil and Biomass-Derived Transportation Fuels: REDUCED KINETIC SCHEMES OF COMPLEX REACTION SYSTEMS / E. Ranzi [et al.] // *International Journal of Chemical Kinetics*. – 2014. – Vol. 46. – Reduced Kinetic Schemes of Complex Reaction Systems. – № 9. – P. 512-542.
332. New reaction classes in the kinetic modeling of low temperature oxidation of n-alkanes / E. Ranzi [et al.] // *Combustion and Flame*. – 2015. – Vol. 162. – № 5. – P. 1679-1691.
333. Comprehensive kinetic study of combustion technologies for low environmental impact: MILD and OXY-fuel combustion of methane / G. Bagheri [et al.] // *Combustion and*

- Flame. – 2020. – Vol. 212. – Comprehensive kinetic study of combustion technologies for low environmental impact. – P. 142-155.
334. Exergoeconomic analysis of an HCCI engine polygeneration process / D. Schröder [et al.] // *Energy Conversion and Management*. – 2020. – Vol. 203. – P. 112085.
335. Flexible energy conversion and storage via high-temperature gas-phase reactions: The piston engine as a polygeneration reactor / B. Atakan [et al.]. – 2020. – Flexible energy conversion and storage via high-temperature gas-phase reactions.
336. Polygeneration as a future sustainable energy solution – A comprehensive review / K. Jana [et al.] // *Applied Energy*. – 2017. – Vol. 202. – P. 88-111.
337. Gossler H. Numerical optimization and reaction flow analysis of syngas production via partial oxidation of natural gas in internal combustion engines / H. Gossler, O. Deutschmann // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2015. – Vol. 40. – № 34. – P. 11046-11058.
338. Hegner R. A polygeneration process concept for HCCI-engines – Modeling product gas purification and exergy losses / R. Hegner, B. Atakan // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2017. – Vol. 42. – № 2. – P. 1287-1297.
339. Fuel-Rich HCCI Engines as Chemical Reactors for Polygeneration: A Modeling and Experimental Study on Product Species and Thermodynamics / R. Hegner [et al.] // *Energy & Fuels*. – 2017. – Vol. 31. – Fuel-Rich HCCI Engines as Chemical Reactors for Polygeneration. – № 12. – P. 14079-14088.
340. Power and syngas production from partial oxidation of fuel-rich methane/DME mixtures in an HCCI engine / K. Banke [et al.] // *Fuel*. – 2019. – Vol. 243. – P. 97-103.
341. Counterflow flame experiments and chemical kinetic modeling of dimethyl ether/methane mixtures / C.B. Reuter [et al.] // *Combustion and Flame*. – 2018. – Vol. 196. – P. 1-10.
342. Plug-flow reactor and shock-tube study of the oxidation of very fuel-rich natural gas/DME/O₂ mixtures / D. Kaczmarek [et al.] // *Combustion and Flame*. – 2021. – Vol. 225. – P. 86-103.
343. Shock-tube and plug-flow reactor study of the oxidation of fuel-rich CH₄/O₂ mixtures enhanced with additives / F. Sen [et al.] // *Combustion and Flame*. – 2016. – Vol. 169. – P. 307-320.
344. An experimental and modeling study on the reactivity of extremely fuel-rich methane/dimethyl ether mixtures / S. Porras [et al.] // *Combustion and Flame*. – 2020. – Vol. 212. – P. 107-122.
345. Hashemi H. High-pressure pyrolysis and oxidation of DME and DME/CH₄ / H. Hashemi, J.M. Christensen, P. Glarborg // *Combustion and Flame*. – 2019. – Vol. 205. – P. 80-92.
346. Effect of methane-dimethyl ether fuel blends on flame stability, laminar flame speed, and Markstein length / W.B. Lowry [et al.] // *Proceedings of the Combustion Institute*. – 2011. – Vol. 33. – № 1. – P. 929-937.
347. Experimental and numerical study of laminar premixed dimethyl ether/methane–air flame / H. Yu [et al.] // *Fuel*. – 2014. – Vol. 136. – P. 37-45.
348. Study on effect of dimethyl ether addition on combustion characteristics of turbulent methane/air jet diffusion flame / Y. Kang [et al.] // *Fuel Processing Technology*. – 2017. – Vol. 159. – P. 421-435.
349. Effect of hydrogen addition on laminar burning velocity of CH₄/DME mixtures by heat flux method and kinetic modeling / Z. Wang [et al.] // *Fuel*. – 2018. – Vol. 232. – P. 729-742.
350. Mohammad A. Laminar burning velocity and flame structure of DME/methane + air mixtures at elevated temperatures / A. Mohammad, K.A. Juhany // *Fuel*. – 2019. – Vol. 245. – P. 105-114.

351. Dimethyl ether (DME) and dimethoxymethane (DMM) as reaction enhancers for methane: Combining flame experiments with model-assisted exploration of a polygeneration process / H. Zhang [et al.] // *Combustion and Flame*. – 2022. – Vol. 237. – Dimethyl ether (DME) and dimethoxymethane (DMM) as reaction enhancers for methane. – P. 111863.
352. Study on methane oxidation affected by dimethyl ether oxidation at low temperatures using a micro flow reactor with a controlled temperature profile / H. Nakamura [et al.] // *Combustion and Flame*. – 2021. – Vol. 223. – P. 320-329.
353. Effect of dimethyl ether addition on flame stability of premixed methane/air in a micro-planar quartz combustor / J. Li [et al.] // *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*. – 2020. – Vol. 147. – P. 107740.
354. Experimental and numerical study of oxygen diluted partially premixed dimethyl ether/methane counter flow flame / Luo J. [и др.] // *Chemical Engineering Transactions*. – 2017. – T. 61. – C. 415-420.
355. Detailed kinetic modeling of dimethoxymethane. Part II: Experimental and theoretical study of the kinetics and reaction mechanism / S. Jacobs [et al.] // *Combustion and Flame*. – 2019. – Vol. 205. – Detailed kinetic modeling of dimethoxymethane. Part II. – P. 522-533.
356. Understanding the antagonistic effect of methanol as a component in surrogate fuel models: A case study of methanol/n-heptane mixtures / Y. Wu [et al.] // *Combustion and Flame*. – 2021. – Vol. 226. – Understanding the antagonistic effect of methanol as a component in surrogate fuel models. – P. 229-242.
357. Exploration of the oxidation chemistry of dimethoxymethane: Jet-stirred reactor experiments and kinetic modeling / W. Sun [et al.] // *Combustion and Flame*. – 2018. – Vol. 193. – Exploration of the oxidation chemistry of dimethoxymethane. – P. 491-501.
358. Slack M.W. Shock tube investigation of methane-oxygen ignition sensitized by NO₂ / M.W. Slack, A.R. Grillo // *Combustion and Flame*. – 1981. – Vol. 40. – P. 155-172.
359. Faravelli T. Kinetic modeling of the interactions between NO and hydrocarbons in the oxidation of hydrocarbons at low temperatures / T. Faravelli // *Combustion and Flame*. – 2003. – Vol. 132. – № 1-2. – P. 188-207.
360. EXPERIMENTAL STUDY AND DETAILED KINETIC MODELING OF THE MUTUAL SENSITIZATION OF THE OXIDATION OF NITRIC OXIDE, ETHYLENE, AND ETHANE / P. Dagaut [et al.] // *Combustion Science and Technology*. – 2005. – Vol. 177. – № 9. – P. 1767-1791.
361. High pressure effects on the mutual sensitization of the oxidation of NO and CH₄–C₂H₆ blends / R. Sivaramakrishnan [et al.] // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2007. – Vol. 9. – № 31. – P. 4230.
362. Herzler J. Shock Tube Study of the Influence of NO_x on the Ignition Delay Times of Natural Gas at High Pressure / J. Herzler, C. Naumann // *Combustion Science and Technology*. – 2012. – Vol. 184. – № 10-11. – P. 1635-1650.
363. Shock-induced ignition of methane sensitized by NO₂ and N₂O / O. Mathieu [et al.] // *Combustion and Flame*. – 2015. – Vol. 162. – № 8. – P. 3053-3070.
364. The sensitizing effects of NO₂ and NO on methane low temperature oxidation in a jet stirred reactor / Y. Song [et al.] // *Proceedings of the Combustion Institute*. – 2019. – Vol. 37. – № 1. – P. 667-675.
365. Burcat A. Third millenium ideal gas and condensed phase thermochemical database for combustion (with update from active thermochemical tables). / A. Burcat, B. Ruscic, Chemistry. – 2005.
366. Fernandes R.X. Falloff Curves for the Reaction CH₃ + O₂ (+ M) → CH₃ O₂ (+ M) in the Pressure Range 2–1000 Bar and the Temperature Range 300–700 K / R.X. Fernandes, K. Luther, J. Troe // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2006. – Vol. 110. – № 13. – P. 4442-4449.

367. Harding L.B. Kinetics of CH + N₂ Revisited with Multireference Methods / L.B. Harding, S.J. Klippenstein, J.A. Miller // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2008. – Vol. 112. – № 3. – P. 522-532.
368. Faßheber N. Direct measurements of the total rate constant of the reaction NCN + H and implications for the product branching ratio and the enthalpy of formation of NCN / N. Faßheber, J. Dammeier, G. Friedrichs // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2014. – Vol. 16. – № 23. – P. 11647-11657.
369. Modeling of NO formation in low pressure premixed flames / N. Lamoureux [et al.] // *Combustion and Flame*. – 2016. – Vol. 163. – P. 557-575.
370. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume II – gas phase reactions of organic species / R. Atkinson [et al.] // *Atmospheric Chemistry and Physics*. – 2006. – Vol. 6. – Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry. – № 11. – P. 3625-4055.
371. Dagaut P. Experimental study and detailed kinetic modeling of the effect of exhaust gas on fuel combustion: mutual sensitization of the oxidation of nitric oxide and methane over extended temperature and pressure ranges / P. Dagaut, A. Nicolle // *Combustion and Flame*. – 2005. – Vol. 140. – Experimental study and detailed kinetic modeling of the effect of exhaust gas on fuel combustion. – № 3. – P. 161-171.
372. Rasmussen C.L. Sensitizing effects of NO_x on CH₄ oxidation at high pressure / C.L. Rasmussen, A.E. Rasmussen, P. Glarborg // *Combustion and Flame*. – 2008. – Vol. 154. – № 3. – P. 529-545.
373. The differentiated effect of NO and NO₂ in promoting methane oxidation / Y.L. Chan [et al.] // *Proceedings of the Combustion Institute*. – 2011. – Vol. 33. – № 1. – P. 441-447.
374. Ignition characteristics of a bio-derived class of saturated and unsaturated furans for engine applications / A. Sudholt [et al.] // *Proceedings of the Combustion Institute*. – 2015. – Vol. 35. – № 3. – P. 2957-2965.
375. Predicting the Cetane Number of Furanic Biofuel Candidates Using an Improved Artificial Neural Network Based on Molecular Structure / T. Kessler [и др.]. – engrXiv, 2017.
376. Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass-derived carbohydrates / Y. Román-Leshkov [et al.] // *Nature*. – 2007. – Vol. 447. – № 7147. – P. 982-985.
377. Tong X. Biomass into chemicals: Conversion of sugars to furan derivatives by catalytic processes / X. Tong, Y. Ma, Y. Li // *Applied Catalysis A: General*. – 2010. – Vol. 385. – Biomass into chemicals. – № 1-2. – P. 1-13.
378. Chidambaram M. A two-step approach for the catalytic conversion of glucose to 2,5-dimethylfuran in ionic liquids / M. Chidambaram, A.T. Bell // *Green Chemistry*. – 2010. – Vol. 12. – № 7. – P. 1253.
379. Mascal M. Direct, High-Yield Conversion of Cellulose into Biofuel / M. Mascal, E.B. Nikitin // *Angewandte Chemie*. – 2008. – Vol. 120. – № 41. – P. 8042-8044.
380. Sanderson K. Lignocellulose: A chewy problem / K. Sanderson // *Nature*. – 2011. – Vol. 474. – Lignocellulose. – № 7352. – P. S12-S14.
381. Eldeeb M. Recent Trends in the Production, Combustion and Modeling of Furan-Based Fuels / M. Eldeeb, B. Akih-Kumgeh // *Energies*. – 2018. – Vol. 11. – № 3. – P. 512.
382. Lifshitz A. Thermal reactions of cyclic ethers at high temperatures. III. Pyrolysis of furan behind reflected shocks / A. Lifshitz, M. Bidani, S. Bidani // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1986. – Vol. 90. – № 21. – P. 5373-5377.
383. Grella M.A. Very low pressure pyrolysis of furan, 2-methylfuran and 2,5-dimethylfuran. The stability of the furan ring / M.A. Grella, V.T. Amorebieta, A.J. Colussi // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1985. – Vol. 89. – № 1. – P. 38-41.
384. Gas phase pyrolysis of coal-related aromatic compounds in a coiled tube flow reactor / O.S.L. Bruinsma [et al.] // *Fuel*. – 1988. – Vol. 67. – № 3. – P. 334-340.

385. Organ P.P. Kinetics of pyrolysis of furan / P.P. Organ, J.C. Mackie // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. – 1991. – Vol. 87. – № 6. – P. 815.
386. Pyrolysis of Furan at Low Pressures: Vibrational Relaxation, Unimolecular Dissociation, and Incubation Times / D. Fulle [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 1998. – Vol. 102. – Pyrolysis of Furan at Low Pressures. – № 38. – P. 7480-7486.
387. Experimental and kinetic modeling studies of furan pyrolysis: Fuel decomposition and aromatic ring formation / Z. Cheng [et al.] // *Fuel*. – 2017. – Vol. 206. – Experimental and kinetic modeling studies of furan pyrolysis. – P. 239-247.
388. Lifshitz A. Decomposition of 2-Methylfuran. Experimental and Modeling Study / A. Lifshitz, C. Tamburu, R. Shashua // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 1997. – Vol. 101. – № 6. – P. 1018-1029.
389. Experimental and Kinetic Modeling Study of 2-Methylfuran Pyrolysis at Low and Atmospheric Pressures / Z. Cheng [et al.] // *Energy & Fuels*. – 2017. – Vol. 31. – № 1. – P. 896-903.
390. Lifshitz A. Thermal Decomposition of 2,5-Dimethylfuran. Experimental Results and Computer Modeling / A. Lifshitz, C. Tamburu, R. Shashua // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 1998. – Vol. 102. – № 52. – P. 10655-10670.
391. Novel aspects in the pyrolysis and oxidation of 2,5-dimethylfuran / K. Alexandrino [et al.] // *Proceedings of the Combustion Institute*. – 2015. – Vol. 35. – № 2. – P. 1717-1725.
392. Influence of the Temperature and 2,5-Dimethylfuran Concentration on Its Sooting Tendency / K. Alexandrino [et al.] // *Combustion Science and Technology*. – 2016. – Vol. 188. – № 4-5. – P. 651-666.
393. Experimental and modeling study of the pyrolysis and combustion of 2-methyl-tetrahydrofuran / R. De Bruycker [et al.] // *Combustion and Flame*. – 2017. – Vol. 176. – P. 409-428.
394. Interaction between 2,5-Dimethylfuran and Nitric Oxide: Experimental and Modeling Study / K. Alexandrino [et al.] // *Energy & Fuels*. – 2014. – Vol. 28. – Interaction between 2,5-Dimethylfuran and Nitric Oxide. – № 6. – P. 4193-4198.
395. Pressure-Dependent Competition among Reaction Pathways from First- and Second-O₂ Additions in the Low-Temperature Oxidation of Tetrahydrofuran / I.O. Antonov [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2016. – Vol. 120. – № 33. – P. 6582-6595.
396. A chemical kinetic study of the reaction of hydroxyl with furans / A. Elwardany [et al.] // *Fuel*. – 2016. – Vol. 166. – P. 245-252.
397. A hierarchical method for Bayesian inference of rate parameters from shock tube data: Application to the study of the reaction of hydroxyl with 2-methylfuran / D. Kim [et al.] // *Combustion and Flame*. – 2017. – Vol. 184. – A hierarchical method for Bayesian inference of rate parameters from shock tube data. – P. 55-67.
398. 2-methylfuran Oxidation in the Absence and Presence of NO / K. Alexandrino [et al.] // *Flow, Turbulence and Combustion*. – 2016. – Vol. 96. – № 2. – P. 343-362.
399. Kinetic Studies on the Reactions of Atomic Oxygen with Furan, 2-Methylfuran, and 2,5-Dimethylfuran at Elevated Temperatures / H. Yoshizawa [et al.] // *Chemistry Letters*. – 2017. – Vol. 46. – № 8. – P. 1207-1210.
400. Experimental Study of Tetrahydrofuran Oxidation and Ignition in Low-Temperature Conditions / G. Vanhove [et al.] // *Energy & Fuels*. – 2015. – Vol. 29. – № 9. – P. 6118-6125.
401. Jiao C.Q. Ionization of 2,5-dimethylfuran by electron impact and resulting ion-parent molecule reactions / C.Q. Jiao, S.F. Adams, A. Garscadden // *Journal of Applied Physics*. – 2009. – Vol. 106. – № 1. – P. 013306.
402. Pyrolysis of furan and its derivatives at 1100 °C: PAH products and DFT study / S. Wu [et al.] // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2016. – Vol. 120. – Pyrolysis of furan and its derivatives at 1100 °C. – P. 252-257.

403. Comparative experimental and modeling study of the low- to moderate-temperature oxidation chemistry of 2,5-dimethylfuran, 2-methylfuran, and furan / L.-S. Tran [et al.] // *Combustion and Flame*. – 2017. – Vol. 181. – P. 251-269.
404. Liu R. Theoretical investigation of unimolecular decomposition channels of furan4 / R. Liu, X. Zhou, L. Zhai // *Journal of Computational Chemistry*. – 1998. – Vol. 19. – № 2. – P. 240-249.
405. Liu R. The pyrolysis mechanism of furan revisited / R. Liu, X. Zhou, T. Zuo // *Chemical Physics Letters*. – 2000. – Vol. 325. – № 4. – P. 457-464.
406. Sendt K. Pyrolysis of Furan: Ab Initio Quantum Chemical and Kinetic Modeling Studies / K. Sendt, G.B. Bacskay, J.C. Mackie // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2000. – Vol. 104. – Pyrolysis of Furan. – № 9. – P. 1861-1875.
407. Davis A.C. Computational Study of the Combustion and Atmospheric Decomposition of 2-Methylfuran / A.C. Davis, S.M. Sarathy // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2013. – Vol. 117. – № 33. – P. 7670-7685.
408. The pyrolysis of 2-methylfuran: a quantum chemical, statistical rate theory and kinetic modelling study / K.P. Somers [et al.] // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2014. – Vol. 16. – The pyrolysis of 2-methylfuran. – № 11. – P. 5349.
409. Hudzik J.M. Thermochemistry of Hydroxyl and Hydroperoxide Substituted Furan, Methylfuran, and Methoxyfuran / J.M. Hudzik, J.W. Bozzelli // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2017. – Vol. 121. – № 23. – P. 4523-4544.
410. Mechanism for the gas-phase reaction between OH and 3-methylfuran: A theoretical study / W. Zhang [et al.] // *International Journal of Quantum Chemistry*. – 2008. – Vol. 108. – Mechanism for the gas-phase reaction between OH and 3-methylfuran. – № 7. – P. 1232-1238.
411. Simmie J.M. Ab Initio Study of the Decomposition of 2,5-Dimethylfuran / J.M. Simmie, W.K. Metcalfe // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2011. – Vol. 115. – № 32. – P. 8877-8888.
412. Sirjean B. Theoretical Study of the Thermal Decomposition of the 5-Methyl-2-furanylmethyl Radical / B. Sirjean, R. Fournet // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2012. – Vol. 116. – № 25. – P. 6675-6684.
413. Friese P. The reaction of 2,5-dimethylfuran with hydrogen atoms – An experimental and theoretical study / P. Friese, J.M. Simmie, M. Olzmann // *Proceedings of the Combustion Institute*. – 2013. – Vol. 34. – № 1. – P. 233-239.
414. Sirjean B. Theoretical study of the reaction 2,5-dimethylfuran + H → products / B. Sirjean, R. Fournet // *Proceedings of the Combustion Institute*. – 2013. – Vol. 34. – № 1. – P. 241-249.
415. Simmie J.M. Formation Enthalpies and Bond Dissociation Energies of Alkylfurans. The Strongest C—X Bonds Known? / J.M. Simmie, H.J. Curran // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2009. – Vol. 113. – № 17. – P. 5128-5137.
416. Feller D. High-Level ab Initio Enthalpies of Formation of 2,5-Dimethylfuran, 2-Methylfuran, and Furan / D. Feller, J.M. Simmie // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2012. – Vol. 116. – № 47. – P. 11768-11775.
417. An ab initio and density functional theory study on the mechanism for the reaction of OH with 2-ethylfuran / W. Zhang [et al.] // *Structural Chemistry*. – 2009. – Vol. 20. – № 3. – P. 525-532.
418. Smith A.R. Absolute photoionization cross sections of furanic fuels: 2-ethylfuran, 2-acetylfuran and furfural / A.R. Smith, G. Meloni // *Journal of Mass Spectrometry*. – 2015. – Vol. 50. – Absolute photoionization cross sections of furanic fuels. – № 11. – P. 1206-1213.
419. Chemical Kinetics of Hydrogen Atom Abstraction from Allylic Sites by $^3\text{O}_2$; Implications for Combustion Modeling and Simulation / C.-W. Zhou [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2017. – Vol. 121. – № 9. – P. 1890-1899.

420. An experimental and kinetic investigation of premixed furan/oxygen/argon flames / Z. Tian [et al.] // *Combustion and Flame*. – 2011. – Vol. 158. – № 4. – P. 756-773.
421. A high temperature and atmospheric pressure experimental and detailed chemical kinetic modelling study of 2-methyl furan oxidation / K.P. Somers [et al.] // *Proceedings of the Combustion Institute*. – 2013. – Vol. 34. – № 1. – P. 225-232.
422. Shock Tube and Chemical Kinetic Modeling Study of the Oxidation of 2,5-Dimethylfuran / B. Sirjean [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2013. – Vol. 117. – № 7. – P. 1371-1392.
423. A comprehensive experimental and detailed chemical kinetic modelling study of 2,5-dimethylfuran pyrolysis and oxidation / K.P. Somers [et al.] // *Combustion and Flame*. – 2013. – Vol. 160. – № 11. – P. 2291-2318.
424. Progress in detailed kinetic modeling of the combustion of oxygenated components of biofuels / L.S. Tran [et al.] // *Energy*. – 2012. – Vol. 43. – № 1. – P. 4-18.
425. Simmie J.M. Kinetics and Thermochemistry of 2,5-Dimethyltetrahydrofuran and Related Oxolanes: Next Next-Generation Biofuels / J.M. Simmie // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2012. – Vol. 116. – Kinetics and Thermochemistry of 2,5-Dimethyltetrahydrofuran and Related Oxolanes. – № 18. – P. 4528-4538.
426. Chakravarty H.K. Reaction Kinetics of Hydrogen Abstraction Reactions by Hydroperoxyl Radical from 2-Methyltetrahydrofuran and 2,5-Dimethyltetrahydrofuran / H.K. Chakravarty, R.X. Fernandes // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2013. – Vol. 117. – № 24. – P. 5028-5041.
427. Theoretical Investigation of Intramolecular Hydrogen Shift Reactions in 3-Methyltetrahydrofuran (3-MTHF) Oxidation / P.R. Parab [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2015. – Vol. 119. – № 44. – P. 10917-10928.
428. An experimental and kinetic modeling study of 2-methyltetrahydrofuran flames / K. Moshhammer [et al.] // *Combustion and Flame*. – 2013. – Vol. 160. – № 12. – P. 2729-2743.
429. Fenard Y. Experimental and kinetic modeling study of 2-methyltetrahydrofuran oxidation under engine-relevant conditions / Y. Fenard, M.A. Boumehdi, G. Vanhove // *Combustion and Flame*. – 2017. – Vol. 178. – P. 168-181.
430. An experimental and modeling study of the combustion of tetrahydrofuran / L.-S. Tran [et al.] // *Combustion and Flame*. – 2015. – Vol. 162. – № 5. – P. 1899-1918.
431. Walsh A. The application of atomic absorption spectra to chemical analysis / A. Walsh // *Spectrochimica Acta*. – 1955. – Vol. 7. – P. 108-117.
432. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Физико-химические (инструментальные) методы анализа : в 3 т. Тт. 1-3 / А.П. Крешков. – Москва: Химия, 1970. – 472 с.
433. Resonance absorption measurements of atom concentrations in reacting gas mixtures. VI. Shapes of the vacuum ultraviolet oxygen ($^3S - ^3P$) resonance triplet from microwave sources and empirical calibration in a shock tube / K.M. Pamidimukkala [et al.] // *The Journal of Chemical Physics*. – 1981. – Vol. 75. – № 3. – P. 1116-1122.
434. Jerig L. High-temperature dissociation of oxygen diluted in argon or nitrogen / L. Jerig, K. Thielen, P. Roth // *AIAA Journal*. – 1991. – Vol. 29. – № 7. – P. 1136-1139.
435. Naudet V. A high temperature chemical kinetics study of the O₂ dissociation and the O atoms recombination by ARAS / V. Naudet, S. Abid, C.E. Paillard // *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*. – 1999. – Т. 96. – № 7. – С. 1123-1145.
436. Thielen K. Resonance absorption measurements of N and O atoms in high temperature no dissociation and formation kinetics / K. Thielen, P. Roth // *Symposium (International) on Combustion*. – 1985. – Vol. 20. – № 1. – P. 685-693.
437. Shock-tube studies on the reactions of dimethyl ether with oxygen and hydrogen atoms / K. Takahashi [et al.] // *International Journal of Chemical Kinetics*. – 2007. – Vol. 39. – № 2. – P. 97-108.

438. Dove J.E. The vibrational relaxation and pyrolysis of shock heated nitrous oxide / J.E. Dove, W.S. Nip, H. Teitelbaum // Symposium (International) on Combustion. – 1975. – Vol. 15. – № 1. – P. 903-916.
439. Rate Constants for the Thermal Dissociation of N_2O and the $O(^3P) + N_2O$ Reaction / S.K. Ross [et al.] // The Journal of Physical Chemistry A. – 1997. – Vol. 101. – № 6. – P. 1104-1116.
440. High-Temperature Rate Constants for the Reaction of Hydrogen Atoms with Tetramethoxysilane and Reactivity Analogies between Silanes and Oxygenated Hydrocarbons / S. Peukert [et al.] // The Journal of Physical Chemistry A. – 2018. – Vol. 122. – № 24. – P. 5289-5298.
441. Vibronic and Rydberg series assignments in the vacuum ultraviolet absorption spectrum of nitrous oxide / A. Shastri [et al.] // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. – 2014. – Vol. 147. – P. 121-133.
442. Javoy S. A study of N_2O decomposition rate constant at high temperature: Application to the reduction of nitrous oxide by hydrogen: N_2O Decomposition at High Temperature and Reduction by H_2 / S. Javoy, R. Mevel, C.E. Paillard // International Journal of Chemical Kinetics. – 2009. – Vol. 41. – A study of N_2O decomposition rate constant at high temperature. – № 5. – P. 357-375.
443. A Kinetic Modelling Study of Alcohols Operating Regimes in a HCCI Engine / M. Pelucchi [et al.] // SAE International Journal of Engines. – 2017. – Vol. 10. – № 5. – P. 2354-2370.
444. Myer J.A. Vacuum-Ultraviolet Absorption Cross Sections of CO, HCl, and ICN between 1050 and 2100 Å / J.A. Myer, J.A.R. Samson // The Journal of Chemical Physics. – 1970. – Vol. 52. – № 1. – P. 266-271.
445. Babcock R. Volume ultraviolet preionization from bare sparks / R. Babcock, I. Liberman, W. Partlow // IEEE Journal of Quantum Electronics. – 1976. – Vol. 12. – № 1. – P. 29-34.
446. Photoabsorption measurements in SF_6 , SF_6 mixtures and some fluorocarbon gases / F. Bastien [и др.] // Journal of Physics D: Applied Physics. – 1985. – T. 18. – № 7. – P. 1327-1337.
447. Sander, SP; Abbatt, JPD; Barker, JR; Burkholder, JB; Friedl, RR; Golden, DM; Huie, RE; Kolb, CE; Kurylo, MJ; Moortgat, GK; Orkin, VL; Wine, PH. Chemical kinetics and photochemical data for use in atmospheric studies: Evaluation number 17 / Sander, SP; Abbatt, JPD; Barker, JR; Burkholder, JB; Friedl, RR; Golden, DM; Huie, RE; Kolb, CE; Kurylo, MJ; Moortgat, GK; Orkin, VL; Wine, PH. – Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, CA, .
448. Ahmed S.M. Temperature-dependent photoabsorption cross section measurements of O_2 at the OI -1304 Å triplet emission lines / S.M. Ahmed, I. Kanik, R. Link // Chemical Physics Letters. – 1996. – Vol. 259. – № 5-6. – P. 545-553.
449. Ignition delay time measurement and kinetic modeling of furan, and comparative studies of 2,3-dihydrofuran and tetrahydrofuran at low to intermediate temperatures by using a rapid compression machine / Y. Wu [et al.] // Combustion and Flame. – 2020. – Vol. 213. – P. 226-236.
450. Modeling nitrogen chemistry in combustion / P. Glarborg [et al.] // Progress in Energy and Combustion Science. – 2018. – Vol. 67. – P. 31-68.
451. Experimental and Kinetic Modeling Study of C_2H_2 Oxidation at High Pressure: EXPERIMENTAL AND KINETIC MODELING STUDY OF C_2H_2 OXIDATION AT HIGH PRESSURE / J. Gimenez-Lopez [et al.] // International Journal of Chemical Kinetics. – 2016. – Vol. 48. – Experimental and Kinetic Modeling Study of C_2H_2 Oxidation at High Pressure. – № 11. – P. 724-738.
452. High-pressure oxidation of methane / H. Hashemi [et al.] // Combustion and Flame. – 2016. – Vol. 172. – P. 349-364.

453. High-pressure oxidation of ethane / H. Hashemi [et al.] // *Combustion and Flame*. – 2017. – Vol. 182. – P. 150-166.
454. High-temperature oxidation of acetylene by N₂O at high Ar dilution conditions and in laminar premixed C₂H₂ + O₂ + N₂ flames / V.A. Alekseev [et al.] // *Combustion and Flame*. – 2022. – Vol. 238. – P. 111924.
455. Byron S.R. Measurement of the Rate of Dissociation of Oxygen / S.R. Byron // *The Journal of Chemical Physics*. – 1959. – Vol. 30. – № 6. – P. 1380-1392.
456. Camac M. O₂ Dissociation Rates O₂-Ar Mixtures / M. Camac, A. Vaughan // *The Journal of Chemical Physics*. – 1961. – Vol. 34. – № 2. – P. 460-470.
457. Schexnayder J. C.J. MEASUREMENTS OF THE DISSOCIATION RATE OF MOLECULAR OXYGEN : National Aeronautics and Space Administration. Langley Research Center, Langley Field, Va. / J. Schexnayder C.J., J.S. Evans. – United States, 1961.
458. Wray K.L. Shock-Tube Study of the Coupling of the O₂–Ar Rates of Dissociation and Vibrational Relaxation / K.L. Wray // *The Journal of Chemical Physics*. – 1962. – Vol. 37. – № 6. – P. 1254-1263.
459. Watt W.S. Atom Formation Rates behind Shock Waves in Oxygen / W.S. Watt, A.L. Myerson // *The Journal of Chemical Physics*. – 1969. – Vol. 51. – № 4. – P. 1638-1643.
460. Breshears W.D. Density Gradient Measurements of O₂ Dissociation in Shock Waves / W.D. Breshears, P.F. Bird, J.H. Kiefer // *The Journal of Chemical Physics*. – 1971. – Vol. 55. – № 8. – P. 4017-4026.
461. Owen K.G. Measurements of Oxygen Dissociation Using Laser Absorption / K.G. Owen, D.F. Davidson, R.K. Hanson // *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*. – 2016. – Vol. 30. – № 2. – P. 274-278.
462. Measurements of Oxygen Vibrational Relaxation and Dissociation Using Ultraviolet Laser Absorption in Shock Tube Experiments / J.W. Streicher [et al.] // *AIAA Scitech 2019 Forum* AIAA Scitech 2019 Forum. – San Diego, California: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2019.
463. Shock-tube measurements of coupled vibration–dissociation time-histories and rate parameters in oxygen and argon mixtures from 5000 K to 10 000 K / J.W. Streicher [et al.] // *Physics of Fluids*. – 2020. – Vol. 32. – № 7. – P. 076103.
464. Streicher J.W. Coupled vibration-dissociation time-histories and rate measurements in shock-heated, nondilute O₂ and O₂–Ar mixtures from 6000 to 14 000 K / J.W. Streicher, A. Krish, R.K. Hanson // *Physics of Fluids*. – 2021. – Vol. 33. – № 5. – P. 056107.
465. Laminar flame speeds of pentanol isomers: An experimental and modeling study / D. Nativel [et al.] // *Combustion and Flame*. – 2016. – Vol. 166. – Laminar flame speeds of pentanol isomers. – P. 1-18.
466. Variations in non-thermal NO formation pathways in alcohol flames / M.D. Bohon [et al.] // *Proceedings of the Combustion Institute*. – 2017. – Vol. 36. – № 3. – P. 3995-4002.
467. A new detailed kinetic model for surrogate fuels: C3MechV3.3 / S. Dong [et al.] // *Applications in Energy and Combustion Science*. – 2022. – Vol. 9. – A new detailed kinetic model for surrogate fuels. – P. 100043.
468. Chemical Kinetic Mechanism for Pyrolysis Bio-oil Surrogate / D. Alviso [et al.] // *Energy & Fuels*. – 2018. – Vol. 32. – № 10. – P. 10984-10998.
469. Warnatz J. Rate Coefficients in the C/H/O System / J. Warnatz // *Combustion Chemistry* / ed. W.C. Gardiner. – New York, NY: Springer New York, 1984. – P. 197-360.
470. Evaluated kinetic data for high temperature reactions / ред. D.L. Baulch. – London: Butterworths, 1972.
471. Gardiner W.C. Source of Schlieren Signals from Acetylene Combustion in Shock Waves / W.C. Gardiner, B.F. Walker // *The Journal of Chemical Physics*. – 1968. – Vol. 48. – № 11. – P. 5279-5280.

472. Shock-tube and modeling study of acetylene pyrolysis and oxidation / Y. Hidaka [et al.] // *Combustion and Flame*. – 1996. – Vol. 107. – № 4. – P. 401-417.
473. Fournet R. Experimental and modeling of oxidation of acetylene, propyne, allene and 1,3-butadiene / R. Fournet, J.C. Bauge, F. Battin-Leclerc // *International Journal of Chemical Kinetics*. – 1999. – Vol. 31. – № 5. – P. 361-379.
474. Varatharajan B. Chemical-kinetic descriptions of high-temperature ignition and detonation of acetylene-oxygen-diluent systems / B. Varatharajan, F.A. Williams // *Combustion and Flame*. – 2001. – Vol. 124. – № 4. – P. 624-645.
475. Eiteneer B. Experimental and modeling study of shock-tube oxidation of acetylene / B. Eiteneer, M. Frenklach // *International Journal of Chemical Kinetics*. – 2003. – Vol. 35. – № 9. – P. 391-414.
476. Tereza A.M. Ignition of acetylene-oxygen mixtures behind shock waves / A.M. Tereza, V.G. Slutskiy, E.S. Severin // *Russian Journal of Physical Chemistry B*. – 2009. – Vol. 3. – № 1. – P. 99-108.
477. New experimental insights into acetylene oxidation through novel ignition delay times, laminar burning velocities and chemical kinetic modelling / N. Lokachari [et al.] // *Proceedings of the Combustion Institute*. – 2019. – Vol. 37. – № 1. – P. 583-591.
478. The oxidation of 2-butene: A high pressure ignition delay, kinetic modeling study and reactivity comparison with isobutene and 1-butene / Y. Li [et al.] // *Proceedings of the Combustion Institute*. – 2017. – Vol. 36. – The oxidation of 2-butene. – № 1. – P. 403-411.
479. A modelling study of acetylene oxidation and pyrolysis / N. Slavinskaya [et al.] // *Combustion and Flame*. – 2019. – Vol. 210. – P. 25-42.
480. Detailed numerical modeling of PAH formation and growth in non-premixed ethylene and ethane flames / N.A. Slavinskaya [et al.] // *Combustion and Flame*. – 2012. – Vol. 159. – № 3. – P. 979-995.
481. Soot formation with C1 and C2 fuels using an improved chemical mechanism for PAH growth / V. Chernov [et al.] // *Combustion and Flame*. – 2014. – Vol. 161. – № 2. – P. 592-601.
482. Rickard M.J.A. Effect of silane addition on acetylene ignition behind reflected shock waves / M.J.A. Rickard, J.M. Hall, E.L. Petersen // *Proceedings of the Combustion Institute*. – 2005. – Vol. 30. – № 2. – P. 1915-1923.
483. Comparative study on the laminar flame speed enhancement of methane with ethane and ethylene addition / S. Ravi [et al.] // *Proceedings of the Combustion Institute*. – 2015. – Vol. 35. – № 1. – P. 679-686.
484. Egolfopoulos F.N. Experimental and numerical determination of laminar flame speeds: Mixtures of C2-hydrocarbons with oxygen and nitrogen / F.N. Egolfopoulos, D.L. Zhu, C.K. Law // *Symposium (International) on Combustion*. – 1991. – Vol. 23. – Experimental and numerical determination of laminar flame speeds. – № 1. – P. 471-478.
485. Measurement of Laminar Burning Speeds and Investigation of Flame Stability of Acetylene (C₂H₂)/Air Mixtures / E. Rokni [et al.] // *Journal of Energy Resources Technology*. – 2015. – Vol. 137. – № 1. – P. 012204.
486. Experimental determination of counterflow ignition temperatures and laminar flame speeds of C₂–C₃ hydrocarbons at atmospheric and elevated pressures / G. Jomaas [et al.] // *Proceedings of the Combustion Institute*. – 2005. – Vol. 30. – № 1. – P. 193-200.
487. Chemical kinetic model uncertainty minimization through laminar flame speed measurements / O. Park [et al.] // *Combustion and Flame*. – 2016. – Vol. 172. – P. 136-152.
488. Park O. Flame studies of C₂ hydrocarbons / O. Park, P.S. Veloo, F.N. Egolfopoulos // *Proceedings of the Combustion Institute*. – 2013. – Vol. 34. – № 1. – P. 711-718.
489. New insights in the low-temperature oxidation of acetylene / B.-Y. Wang [et al.] // *Proceedings of the Combustion Institute*. – 2017. – Vol. 36. – № 1. – P. 355-363.

490. Löhr R. Shock tube measurements of the reaction behaviour of acetylene with O-atoms / R. Löhr, P. Roth // *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie.* – 1981. – Vol. 85. – № 2. – P. 153-158.
491. Frank P. Acetylene oxidation: The reaction C_2H_2+O at high temperatures / P. Frank, K.A. Bhaskaran, Th. Just // *Symposium (International) on Combustion.* – 1988. – Vol. 21. – Acetylene oxidation. – № 1. – P. 885-893.
492. Yarkony D.R. On the Mechanism of the Spin-Nonconserving Chemical Reaction $O(^3P) + HCCH \rightarrow CH_2(\tilde{A}_1) + CO(X^1\Sigma^+)$. I. Feasibility / D.R. Yarkony // *The Journal of Physical Chemistry A.* – 1998. – Vol. 102. – № 27. – P. 5305-5311.
493. Chikan V. Vibrational Distributions of the $CO(\nu)$ Products of the $C_2H_2 + O(^3P)$ and $HCCO + O(^3P)$ Reactions Studied by FTIR Emission / V. Chikan, Stephen.R. Leone // *The Journal of Physical Chemistry A.* – 2005. – Vol. 109. – № 11. – P. 2525-2533.
494. Nguyen T.L. Quantum Chemical and Theoretical Kinetics Study of the $O(^3P) + C_2H_2$ Reaction: A Multistate Process / T.L. Nguyen, L. Vereecken, J. Peeters // *The Journal of Physical Chemistry A.* – 2006. – Vol. 110. – Quantum Chemical and Theoretical Kinetics Study of the $O(^3P) + C_2H_2$ Reaction. – № 21. – P. 6696-6706.
495. Dynamics of the $O(3P) + C_2H_2$ reaction from crossed molecular beam experiments with soft electron ionization detection / F. Leonori [et al.] // *Physical Chemistry Chemical Physics.* – 2014. – Vol. 16. – № 21. – P. 10008.
496. Glarborg P. Kinetic modeling and sensitivity analysis of nitrogen oxide formation in well-stirred reactors / P. Glarborg, J.A. Miller, R.J. Kee // *Combustion and Flame.* – 1986. – Vol. 65. – № 2. – P. 177-202.
497. Identification of the Sequence $CH(^2\Pi) + C_2H_2 \rightarrow C_3H_2 + H$ (and $C_3H + H_2$) Followed by $C_3H_2 + O \rightarrow C_2H + HCO$ (or $H + CO$) as C_2H Source in $C_2H_2/O/H$ Atomic Flames / W. Boullart [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry.* – 1996. – Vol. 100. – № 3. – P. 998-1007.
498. Peeters J. Experimental and computational investigation of concentration profiles of C1-C4 hydrocarbon radicals and molecules in low-pressure $C_2H_2/O/H$ atomic flames at 600 K / J. Peeters, K. Devriendt // *Symposium (International) on Combustion.* – 1996. – Vol. 26. – № 1. – P. 1001-1008.
499. Temperature dependence of the reactions of CH radicals with unsaturated hydrocarbons / M.R. Berman [et al.] // *Chemical Physics.* – 1982. – Vol. 73. – № 1-2. – P. 27-33.
500. Cyclic Versus Linear Isomers Produced by Reaction of the Methylidyne Radical (CH) with Small Unsaturated Hydrocarbons / F. Goulay [et al.] // *Journal of the American Chemical Society.* – 2009. – Vol. 131. – № 3. – P. 993-1005.
501. Product Branching Ratios of the $C(^3P) + C_2H_3(^2A')$ and $CH(^2\Pi) + C_2H_2(^1\Sigma_g^+)$ Reactions and Photodissociation of $H_2CC:CH(^2B_1)$ at 193 and 242 nm: an ab Initio/RRKM Study / T.L. Nguyen [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry A.* – 2001. – Vol. 105. – Product Branching Ratios of the $C(^3P) + C_2H_3(^2A')$ and $CH(^2\Pi) + C_2H_2(^1\Sigma_g^+)$ Reactions and Photodissociation of $H_2CC:CH(^2B_1)$ at 193 and 242 nm. – № 51. – P. 11549-11559.
502. Nori V.N. CH* chemiluminescence modeling for combustion diagnostics / V.N. Nori, J.M. Seitzman // *Proceedings of the Combustion Institute.* – 2009. – Vol. 32. – № 1. – P. 895-903.
503. Devriendt K. Direct Identification of the $C_2H(X^2\Sigma^+) + O(^3P) \rightarrow CH(A^2\Delta) + CO$ Reaction as the Source of the $CH(A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi)$ Chemiluminescence in $C_2H_2/O/H$ Atomic Flames / K. Devriendt, J. Peeters // *The Journal of Physical Chemistry A.* – 1997. – Vol. 101. – № 14. – P. 2546-2551.
504. Beck W.H. Formation and dissociation of C2 from high temperature pyrolysis of acetylene / W.H. Beck, J.C. Mackie // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases.* – 1975. – Vol. 71. – № 0. – P. 1363.

505. Kruse T. Kinetics of C₂ Reactions during High-Temperature Pyrolysis of Acetylene / T. Kruse, P. Roth // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 1997. – Vol. 101. – № 11. – P. 2138-2146.
506. Colket M.B. The pyrolysis of acetylene and vinylacetylene in a single-pulse shock tube / M.B. Colket // *Symposium (International) on Combustion*. – 1988. – Vol. 21. – № 1. – P. 851-864.
507. Dean A.J. CH and C-atom time histories in dilute hydrocarbon pyrolysis: Measurements and kinetics calculations / A.J. Dean, R.K. Hanson // *International Journal of Chemical Kinetics*. – 1992. – Vol. 24. – CH and C-atom time histories in dilute hydrocarbon pyrolysis. – № 6. – P. 517-532.
508. Kinetics of the C₂(a³Π_u) Radical Reacting with Selected Molecules and Atoms / K.H. Becker [и др.] // *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. – 2000. – Т. 214. – № 4.
509. Kruse T. High-temperature reactions of C₂ with atomic and molecular oxygen / T. Kruse, P. Roth // *Symposium (International) on Combustion*. – 1998. – Vol. 27. – № 1. – P. 193-200.
510. The dissociation of carbon monoxide // *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*. – 1969. – Vol. 312. – № 1509. – P. 207-227.
511. Harding L.B. Predictive Theory for Hydrogen Atom–Hydrocarbon Radical Association Kinetics / L.B. Harding, Y. Georgievskii, S.J. Klippenstein // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2005. – Vol. 109. – № 21. – P. 4646-4656.
512. Mulvihill C.R. A shock-tube study of the N₂O + M ⇌ N₂ + O + M (M = Ar) rate constant using N₂O laser absorption near 4.6 μm / C.R. Mulvihill, S.A. Alturaifi, E.L. Petersen // *Combustion and Flame*. – 2021. – Vol. 224. – P. 6-13.
513. Conclusive determination of ethynyl radical hydrogen abstraction energetics and kinetics* / M.C. Bowman [et al.] // *Molecular Physics*. – 2020. – Vol. 118. – № 19-20. – P. e1769214.
514. Reviews of plasma chemistry / ред. В.М. Smirnov. – New York: Consultants Bureau, 1991. – 1 с.
515. Wang H. A detailed kinetic modeling study of aromatics formation in laminar premixed acetylene and ethylene flames / H. Wang, M. Frenklach // *Combustion and Flame*. – 1997. – Vol. 110. – № 1-2. – P. 173-221.
516. Absolute Rate Constant and Product Branching Ratios for the Reaction between H and C₂H₃ at T = 213 and 298 K / P.S. Monks [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1995. – Vol. 99. – № 47. – P. 17151-17159.
517. Miller J.A. The H + C₂H₂ (+M) ⇌ C₂H₃ (+M) and H + C₂H₂ (+M) ⇌ C₂H₅ (+M) reactions: Electronic structure, variational transition-state theory, and solutions to a two-dimensional master equation / J.A. Miller, S.J. Klippenstein // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2004. – Vol. 6. – The H + C₂H₂ (+M) ⇌ C₂H₃ (+M) and H + C₂H₂ (+M) ⇌ C₂H₅ (+M) reactions. – № 6. – P. 1192-1202.
518. Temperature and Pressure-Dependent Rate Coefficients for the Reaction of Vinyl Radical with Molecular Oxygen / C.F. Goldsmith [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2015. – Vol. 119. – № 28. – P. 7766-7779.
519. Ab Initio Chemical Kinetics for the HCCO + H Reaction / P.-C. Nam [et al.] // *Combustion Science and Technology*. – 2016. – Vol. 188. – № 7. – P. 1095-1114.
520. Production of H and O(³P) Atoms in the Reaction of CH₂ with O₂ / P.-F. Lee [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2012. – Vol. 116. – № 37. – P. 9245-9254.
521. ³CH₂ + O₂: Kinetics and Product Channel Branching Ratios / M.A. Blitz [et al.] // *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. – 2011. – Vol. 225. – ³CH₂ + O₂. – № 9-10. – P. 957-967.
522. Senosiain J.P. The Reaction of Acetylene with Hydroxyl Radicals / J.P. Senosiain, S.J. Klippenstein, J.A. Miller // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2005. – Vol. 109. – № 27. – P. 6045-6055.

523. Camac M. O₂ Vibration Relaxation in Oxygen-Argon Mixtures / M. Camac // The Journal of Chemical Physics. – 1961. – Vol. 34. – № 2. – P. 448-459.
524. High temperature rate coefficient for the reaction CN+O₂→NCO+O using different CN-sources / M. Burmeister [et al.] // Symposium (International) on Combustion. – 1989. – Vol. 22. – № 1. – P. 1083-1092.
525. Investigation of oxygen dissociation and vibrational relaxation at temperatures 4000–10 800 K / L.B. Ibraguimova [et al.] // The Journal of Chemical Physics. – 2013. – Vol. 139. – № 3. – P. 034317.
526. Kim J.G. Thermochemical nonequilibrium modeling of oxygen in hypersonic air flows / J.G. Kim, S.H. Kang, S.H. Park // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2020. – Vol. 148. – P. 119059.
527. Takahashi K. A Kinetic Study on the Reaction of CHF₃ with H at High Temperatures / K. Takahashi, Y. Yamamori, T. Inomata // The Journal of Physical Chemistry A. – 1997. – Vol. 101. – № 48. – P. 9105-9110.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

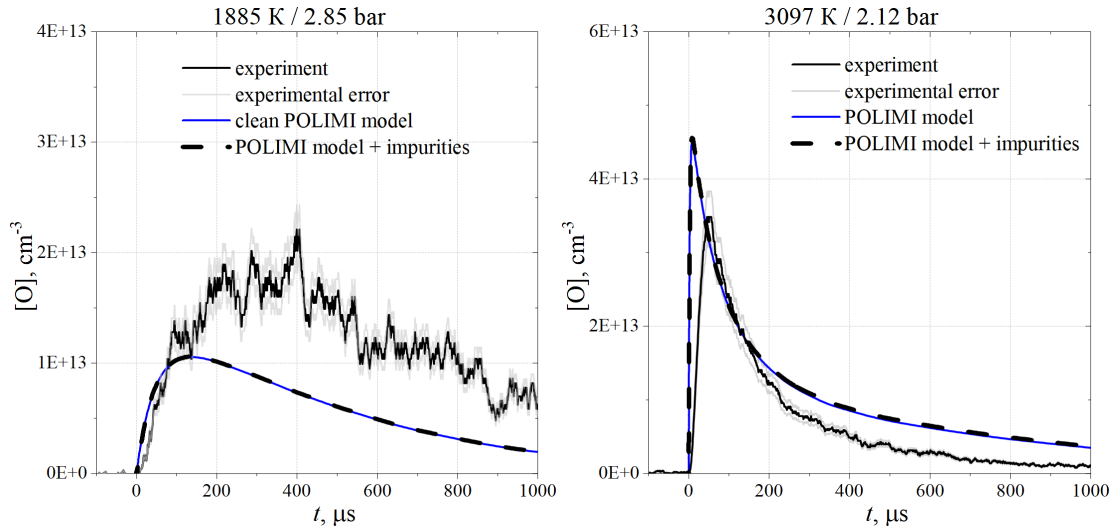


Рисунок S1. Экспериментальные и численные концентрационно-временные профили образования и потребления О-атомов в смеси 10 ppm н-бутанола + 10 ppm N_2O + Ar в НТ и ВТ диапазонах исследования – синие сплошные кривые; и в смеси с учетом примесей $CO \sim 0.1$ ppm, $N_2 \sim 0.3$ ppm, $O_2 \sim 0.1$ ppm, $H_2O \sim 0.3$ ppm, $CO_2 \sim 0.05$ ppm, $H_2 \sim 0.05$ ppm, $CH_4 \sim 0.05$ ppm – черные прерывистые кривые.

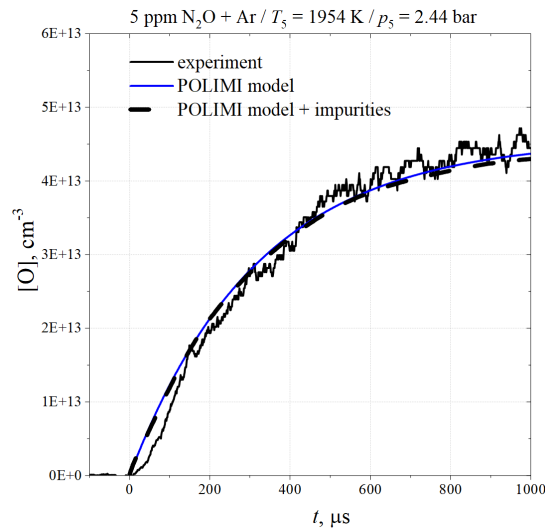


Рисунок S2. Экспериментальные и численные концентрационно-временные профили образования О-атомов калибровочного эксперимента в смеси 5 ppm N_2O + Ar – синяя сплошная кривая; и в смеси с учетом примесей $CO \sim 0.1$ ppm, $N_2 \sim 0.3$ ppm, $O_2 \sim 0.1$ ppm, $H_2O \sim 0.3$ ppm, $CO_2 \sim 0.05$ ppm, $H_2 \sim 0.05$ ppm, $CH_4 \sim 0.05$ ppm – черная прерывистая кривая.

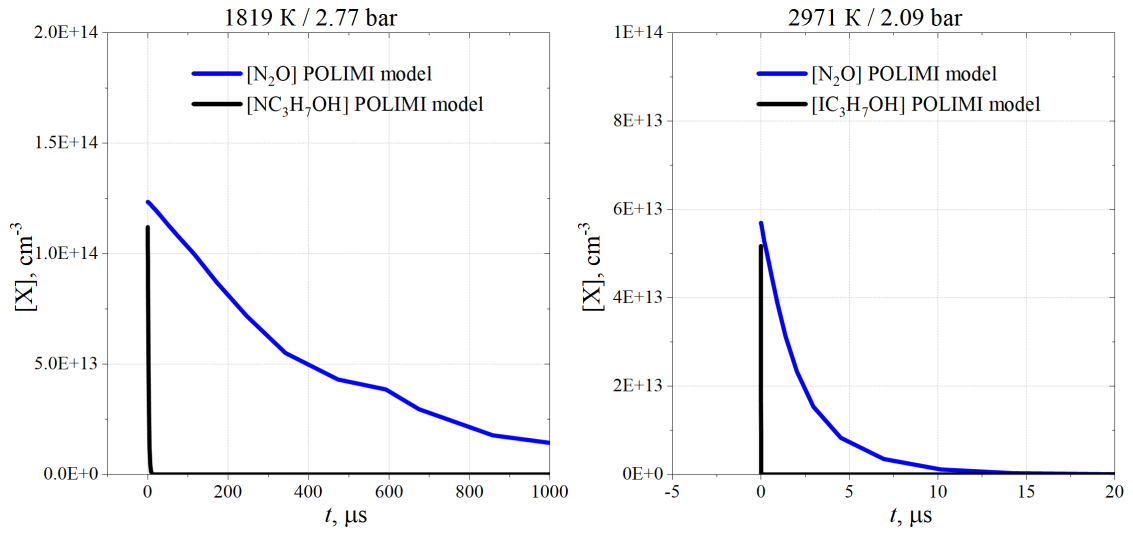


Рисунок S3. Численные профили разложения закиси азота и изомеров пропанола в смесях 10 ppm н-/и-пропанол + 10 ppm N_2O + Ar в НТ и ВТ диапазонах исследований.

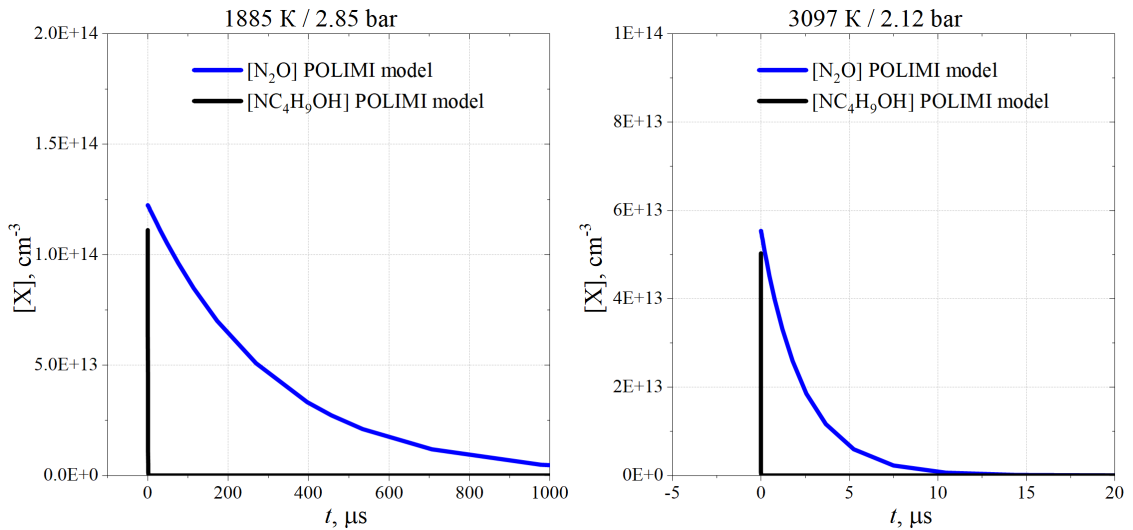


Рисунок S4. Численные профили разложения закиси азота и н-бутанола в смеси 10 ppm н-бутанол + 10 ppm N_2O + Ar в НТ и ВТ диапазонах исследований.

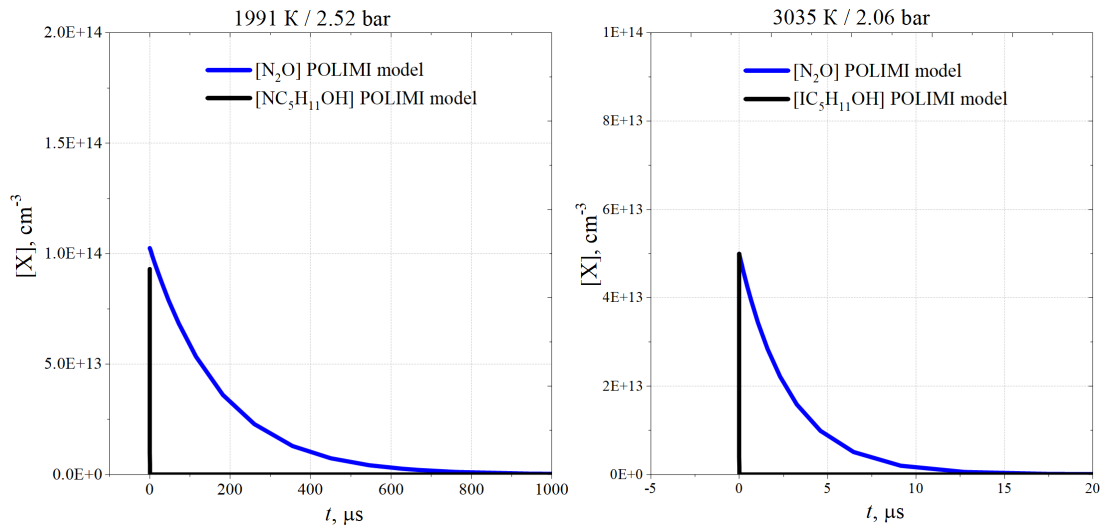


Рисунок S5. Численные профили разложения закиси азота и изомеров пентанола в смеси 10 ppm н-/и-пентанол + 10 ppm N_2O + Ar в НТ и ВТ диапазонах исследований.

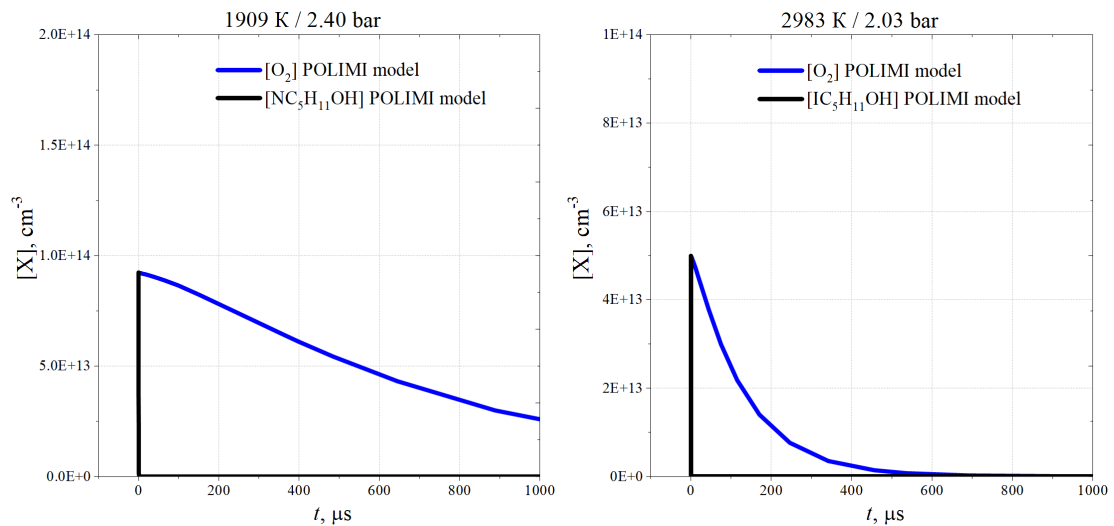


Рисунок S6. Численные профили разложения молекулярного кислорода и изомеров пентанола в смеси 10 ppm н-/и-пентанол + 10 ppm O_2 + Ar в НТ и ВТ диапазонах исследований.

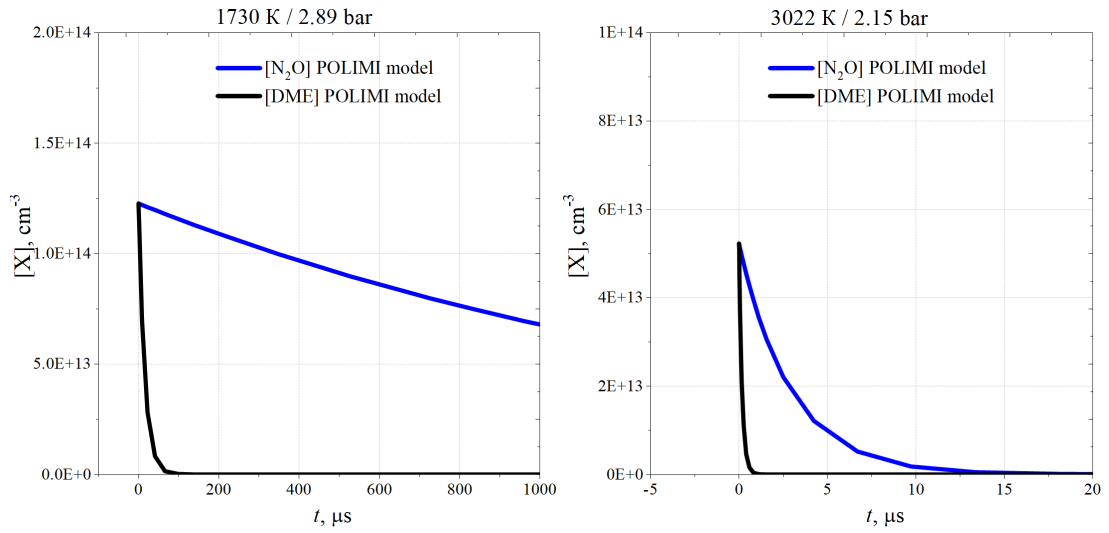


Рисунок S7. Численные профили разложения закиси азота и диметилэфира в смеси 10 ppm диметилэфир + 10 ppm N_2O + Ar в НТ и ВТ диапазонах исследований.

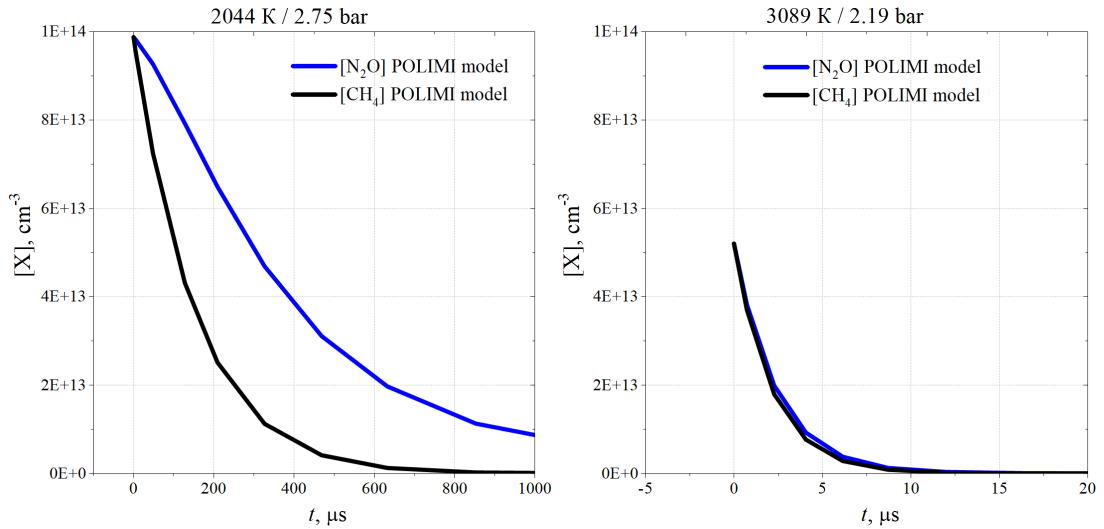


Рисунок S8. Численные профили разложения закиси азота и метана в смеси 10 ppm метан + 10 ppm N_2O + Ar в НТ и ВТ диапазонах исследований.

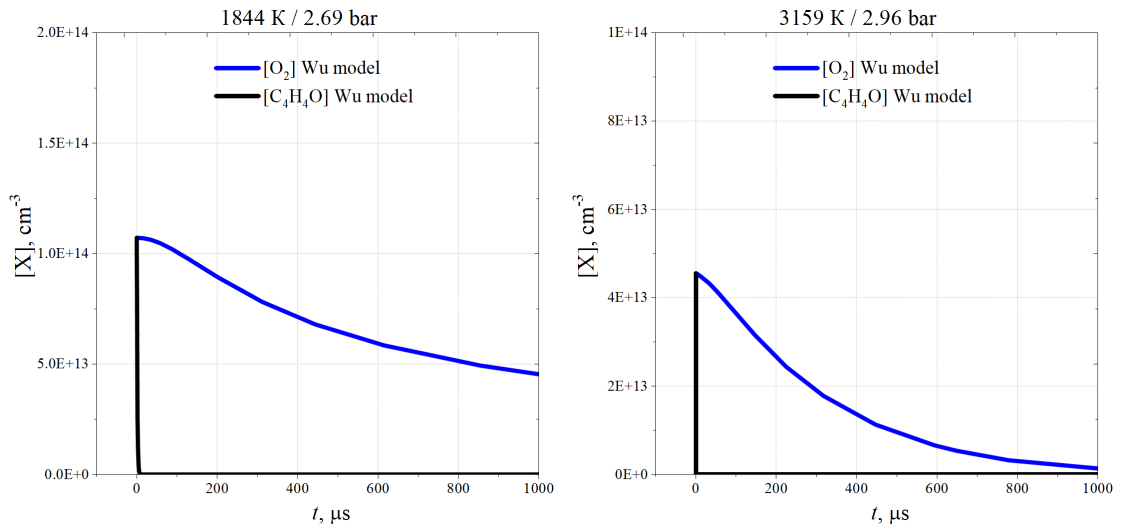


Рисунок S9. Численные профили разложения молекулярного кислорода и фурана в смеси 10 ppm фуран + 10 ppm O_2 + Ar в НТ и ВТ диапазонах исследований.

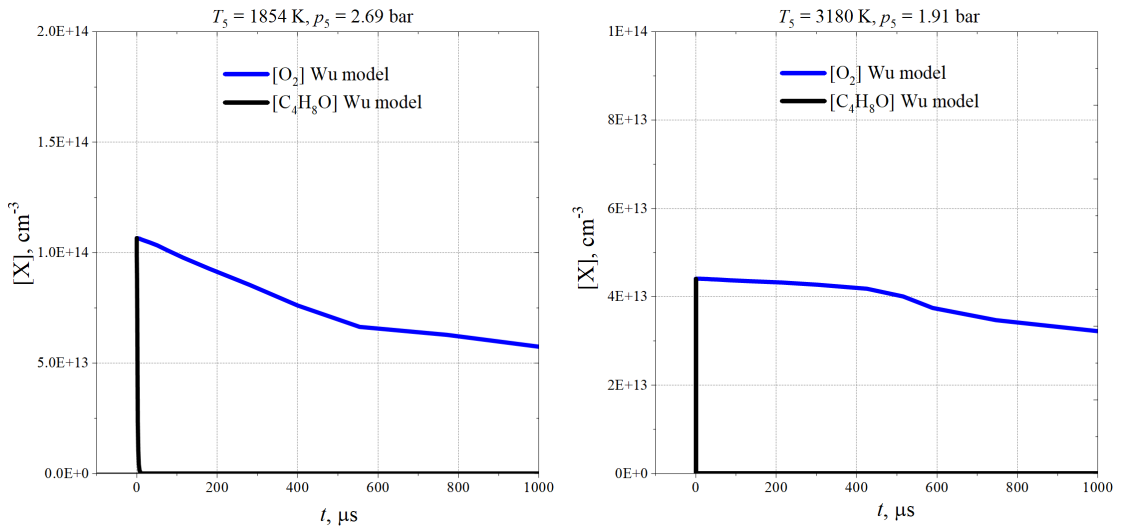


Рисунок S10. Численные профили разложения молекулярного кислорода и тетрагидрофурана в смеси 10 ppm тетрагидрофуран + 10 ppm O_2 + Ar в НТ и ВТ диапазонах исследований.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

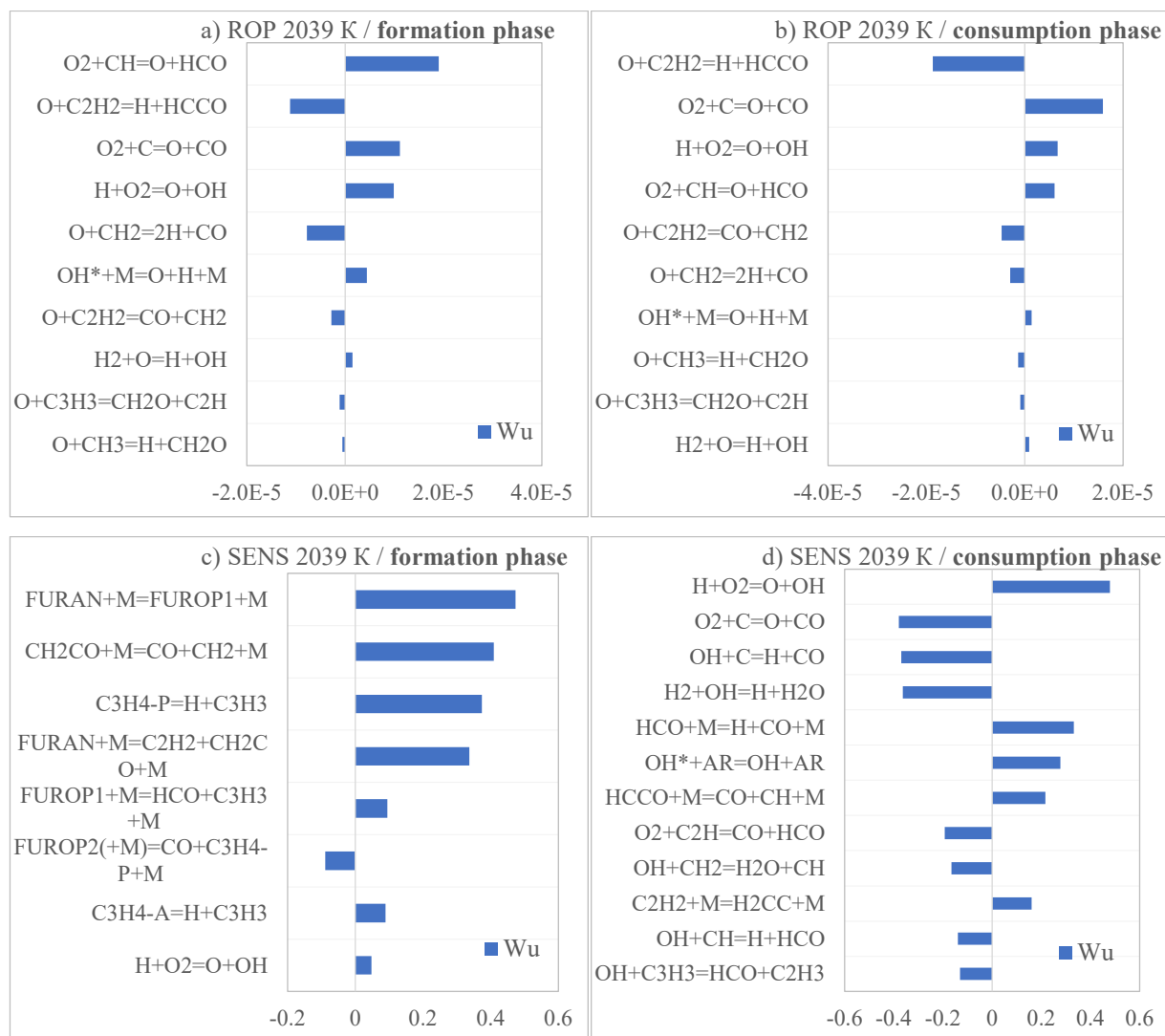


Рисунок S11. а, б) Анализ скорости образования [O] по фазам его активного образования (а) и потребления (б) в [кмоль/м³/с]; с, д) Нормализованные коэффициенты чувствительности [O] по фазам его активного образования (с) и потребления (д).

При низких температурах, для модели Wu, основными источниками атомарного кислорода также являются реакции ветвления цепи, однако их распределение по вкладу O-атомов сильно отличается от модели Сомерс, определяя доминирующую роль в развязывании кинетики образования СН-радикалом (R48), а не атомарным водородом (R33); расхождение моделей в образовании атомарного кислорода ограничивается перераспределением скоростей путей его образования, поэтому, далее, такое перераспределение между моделями будет иметься ввиду по умолчанию без дополнительного обсуждения, с акцентированием на реакционных путях потребления атомарного кислорода, и связанной с ними чувствительностью.

Образующийся кислород практически сразу начинает потребляться ацетиленом (R3, R4) и метиленом (R11, R12), полностью определяя расходование O-атомов как в фазе его активного образования, так и в фазе его активного потребления, полностью игнорируя пути окисления пропаргила и метильного радикала, определяемые в модели Сомерс.

При этом, в фазе активного образования, высокая чувствительность к реакциям изомеризации (R50), первичного (R51) и вторичного (R53, R54, R55) распада фурана, диссоциации кетена (R57), при отсутствии чувствительности к реакциям отрыва водорода от фурана, наблюдаемая в модели Сомерс; в фазе активного потребления чувствительность проявляется к мелкой C₀-C₁ химии с малой чувствительностью к химии ацетилена, этинильного радикала и пропаргила, не наблюдается никакой чувствительности к образованию и разложению фенила, наблюдаемой в модели Сомерс.

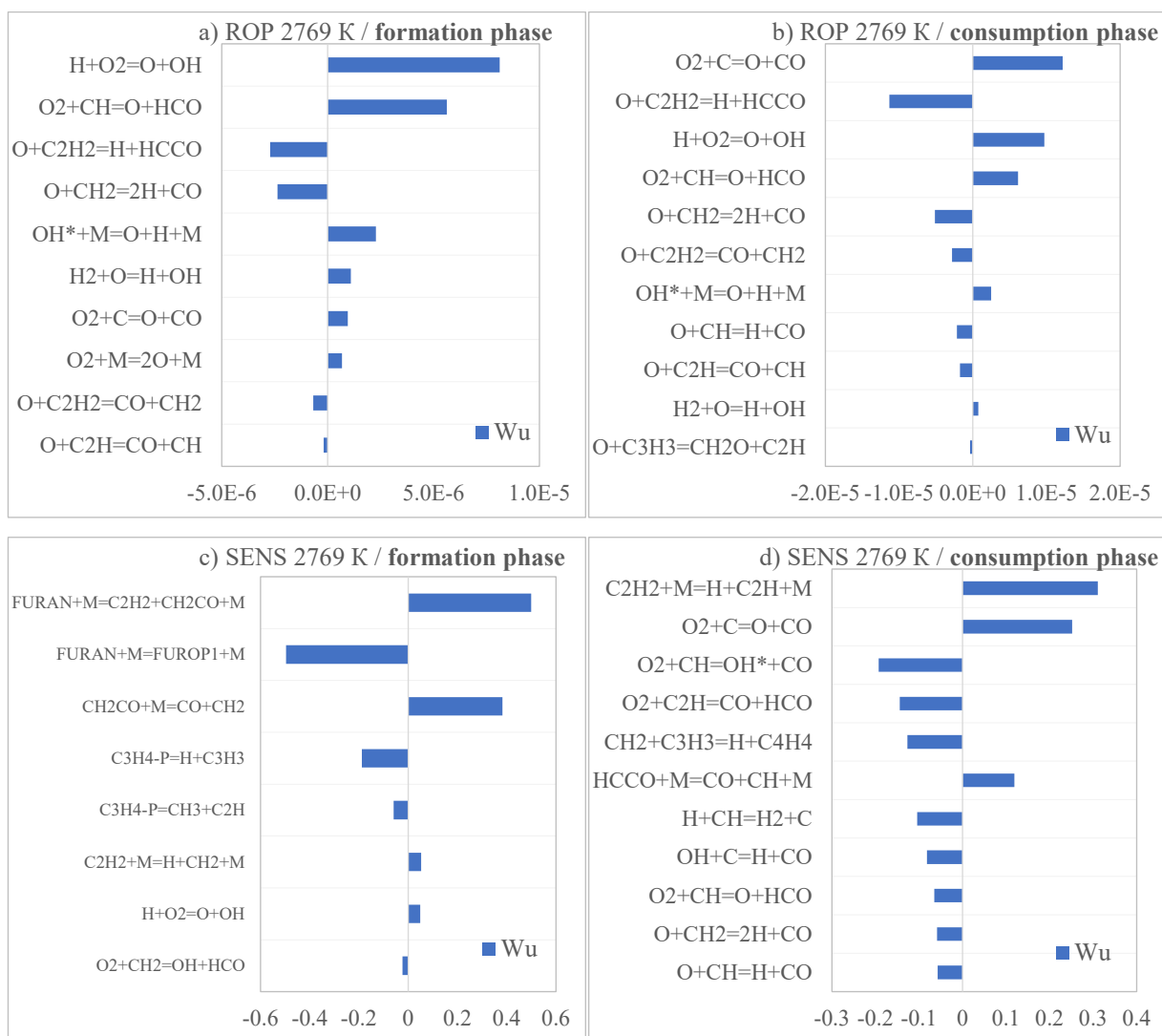


Рисунок S12. а, б) Анализ скорости образования [O] по фазам его активного образования (а) и потребления (б) в [кмоль/м³/с]; с, д) Нормализованные коэффициенты чувствительности [O] по фазам его активного образования (с) и потребления (д).

В среднетемпературном диапазоне потребление атомарного кислорода сохраняется за ацетиленом (R3, R4) и метиленом (R11, R12), дополняемое каналами окисления СН-радикала (R18, R39) в фазе активного потребления О-атомов, сильно отличаясь в оценке скоростей его потребления между моделями.

При этом, в фазе активного образования, сохраняется высокая чувствительность к изомеризации (R50), разложению фурана (R51) и последующим реакциям разложения его продуктов (R53, R54, R55), диссоциации кетена (R57), в отличие от модели Сомерса, где определяющую чувствительность играют реакции ветвления и химия вторичных продуктов распада; в фазе активного потребления наблюдается высокая чувствительность к мономолекулярному разложению ацетилена (R44) и мелкой C₁-C₂ химии, аналогично модели Сомерс.

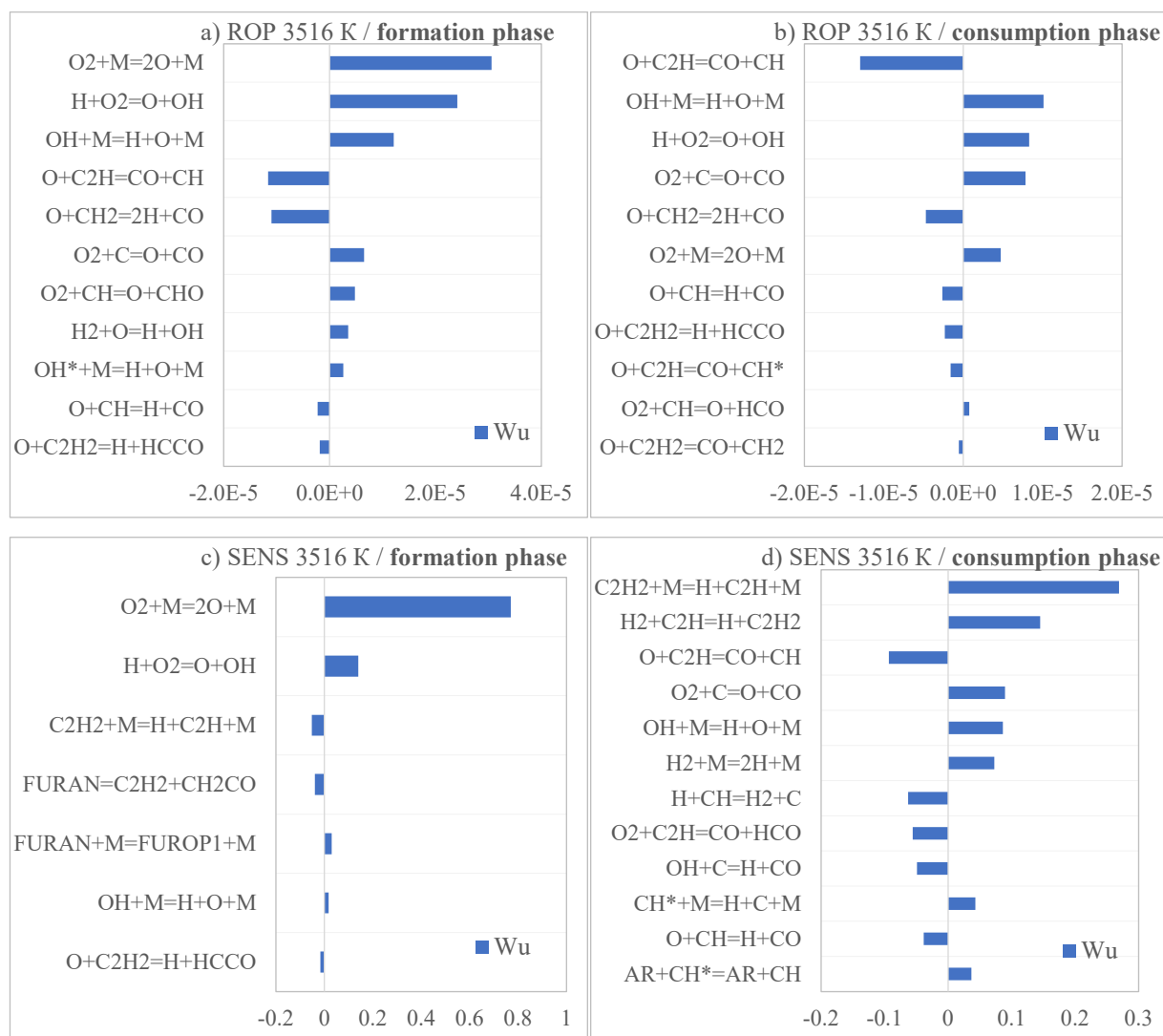
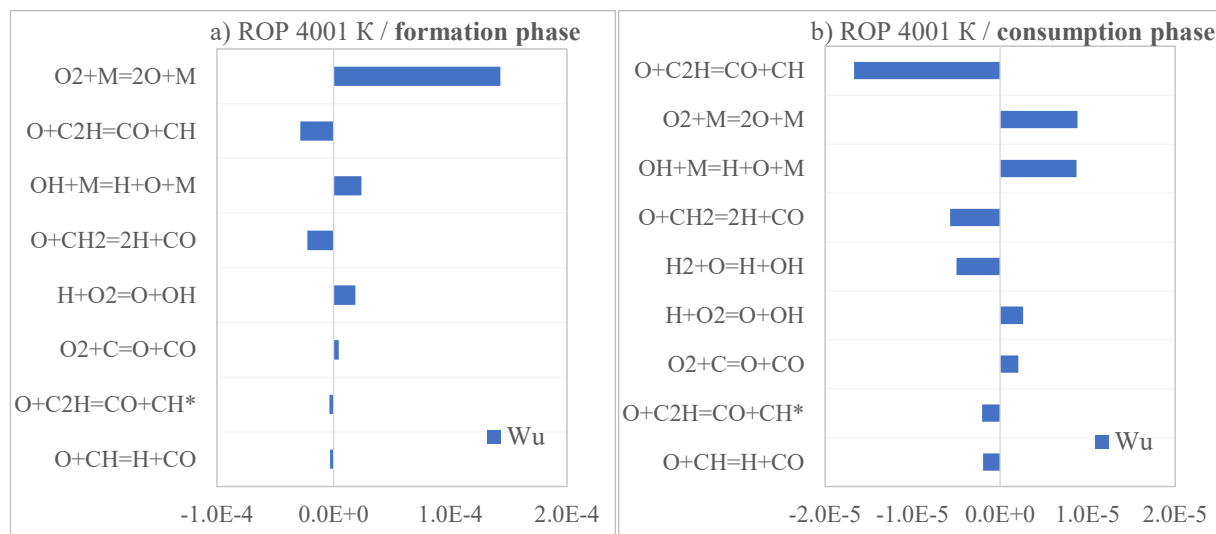


Рисунок S13. а, б) Анализ скорости образования [O] по фазам его активного образования (а) и потребления (б) в [кмоль/м³/с]; с, д) Нормализованные коэффициенты чувствительности [O] по фазам его активного образования (с) и потребления (д).

В высокотемпературном диапазоне основным источником атомарного кислорода становится мономолекулярная диссоциация O_2 (R67) при активной поддержке образования реакциям разветвления цепи (R2, R33, R34, R39) с началом его потребления в равной степени этинильным радикалом (R17) и метиленом (R11, R12), а не исключительно этинильным радикалом, согласно модели Сомерс; в фазе активного образования доминирующими становятся реакции окисления этинильного радикала (R17) при сохранении небольшой доли потребления метиленом (R11, R12), ацетиленом (R3, R4) и CN -радикалом (R18), согласуясь с моделью Сомерс.

При этом, в фазе активного образования, модель Ву практически полностью теряет чувствительность ко всем реакциям, в том числе разложению и изомеризации фурана, кроме диссоциации O_2 (R67) и его взаимодействию с H -радикалом (R33); в фазе активного потребления, как и в модели Сомерс, определяющей чувствительностью обладает реакции мономолекулярного распада ацетилена (R44), поскольку она ведет к образованию этинильного радикала, являющегося основным потребителем O -атомов при таких температурах, также можно отметить некоторую чувствительность к химии CN -радикала, например (R18), и его возбуждению.



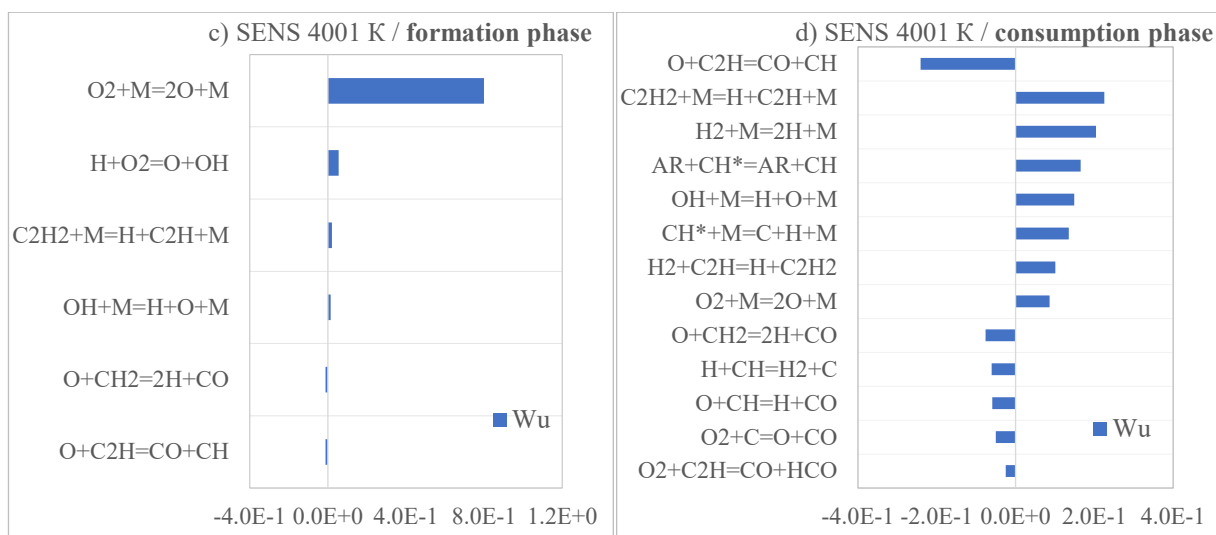


Рисунок S14. а, б) Анализ скорости образования [O] по фазам его активного образования (а) и потребления (б) в [кмоль/м³/с]; с, д) Нормализованные коэффициенты чувствительности [O] по фазам его активного образования (с) и потребления (д).

При дальнейшем повышении температуры не наблюдается значительных перераспределений в каналах образования и потребления атомарного кислорода – это по-прежнему молекулярный кислород (R67) с реакциями разветвления цепей и этинильный радикал (R17) с метиленом (R11, R12); в фазе активного потребления наблюдается полное исчезновение каналов окисления ацетилена (R3, R4), относительно модели Сомерс, при доминирующих каналах окисления этинильного радикала (R17) и метилена (R11, R12). Фаза активного образования остается чувствительно исключительно к реакциям образования кислорода, посредством диссоциации молекулярного кислорода (R67) и ветвления цепи; в фазе активного потребления, каналы окисления этинильного радикала (R18, R39) становятся еще более чувствительны при сохранении высокой чувствительности к мономолекулярной диссоциации ацетилена (R44), химии метилена и СН-радикала. Также можно отметить еще более возросшую с температурой роль химии возбужденных СН-радикалов, что, в целом, согласуется с моделью Сомерс.

Можно заключить, что химия НТ и СТ, для модели Ву, определяется окислением ацетилена, с несколько меньшей ролью метилена, и СН-радикала, по которому идет, вместе с отсутствующими путями химии пропаргила и фенила, главное отличие между моделями в этих диапазонах. В целом можно сказать, что модель Ву менее чувствительна к реакциям изомеризации и распада фурана, поскольку чувствительность пропадает уже в начале ВТ диапазона, при изначальном отсутствии чувствительности к реакциям отрыва водорода от фурана, чего не наблюдается для модели Сомерс. ВТ и ДВТ диапазоны характеризуются значительной реакционной способностью этинильного радикала для обеих моделей, однако

для модели Ву значительны также пути окисления метилена, обе модели становятся чувствительны к химии возбужденных радикалов и достаточно хорошо согласуются по общим каналам и чувствительности мелкой C_0 - C_2 химии при повышенных температурах.

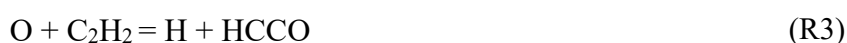
ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Обзор литературных данных по ацетилену

Исследования воспламенения ацетилена имеют долгую историю [471]. Ранние измерения послужили для разработки первых детальных кинетических моделей [472; 473], а также редуцированных [474] и оптимизированных [475] моделей. Несмотря на продолжающиеся экспериментальные работы [476; 477] и усовершенствования моделей, соответствие между расчетными и экспериментальными данными редко было удовлетворительным. Например, в работе [477] отметили, что широко используемые кинетические модели [478] и [451] не могут точно предсказать задержку воспламенения и скорость горения ацетилена во всех исследованных условиях. С другой стороны, Славинская и соавт. [479] обновили и оптимизировали модель [480; 481] и успешно смоделировали выбранный набор времен задержек воспламенения из ударно-трубных исследований [472; 473; 475; 482] вместе с данными ламинарных пламен и проточных реакторов.

В работе [451] провели эксперименты с ацетиленом в проточном реакторе при высоких давлениях и средних температурах и использовали для проверки модели имеющиеся в литературе данные [483–486], которые, однако имели большой разброс, что сильно затруднило правильную оценку модели. Парк и соавт. [487] собрали базу данных скоростей горения малых углеводородных топлив (C_1 – C_4) и, объединив его с собственными измерениями, выполнили оптимизацию детальной кинетической модели [103], но ацетилен был одним из соединений, для которых этого не проводилось, так как были доступны только два набора данных от одной и той же исследовательской группы [484; 488].

Помимо измерений макроскопических характеристик, таких как задержки воспламенения и скорости горения, были проведены исследования окисления ацетилена O_2 в проточных реакторах [451], реакторах со струйным перемешиванием [489] и ударных трубах [472]. Для получения констант скорости реакций C_2H_2 с атомами O , OH и соавт. [490] исследовали окисление ацетилена N_2O за отраженными ударными волнами, регистрируя профили атомов кислорода и водорода с помощью атомно-резонансной абсорбционной спектроскопии (АРАС) в диапазоне температур $1500\text{ K} \leq T_5 \leq 2570\text{ K}$ при давлении около 2 бар. Авторы предложили простую схему реакции окисления C_2H_2 и получили константы скорости для двух первичных каналов.



Однако для проверки современных детальных моделей горения доступны только два экспериментальных условия при 1625 К (профиль атома Н) и 2140 К (профиль атома О) [490].

Франк и соавт. [491] провели эксперименты в сильно разбавленных смесях ацетилена, закиси азота и аргона с использованием резонансной спектроскопии для измерения Н и О или Н и СО в диапазоне температур от 1500 до 2500 К при давлениях 1.5–2.0 бар. Они получили константы скорости реакций (R3) и (R4), непосредственно соответствующие моделированию экспериментальных профилей [О] и [Н] на ранней стадии их образования. Их результаты несколько отличались от исследований Рота и соавт. [490] как по значениям, так и по коэффициенту ветвления, и указывали на более высокую важность реакции (R3).

Кинетические анализы чувствительности, анализ реакций и детали модификации

Таблица S1. Анализы чувствительности для моделей Коннова (А) и Полими (В) в точке максимальной концентрации атомарного кислорода при $T = 1960$ К, $p = 2.59$ bar.

Реакция	Sens A	Sens B	Комментарий
$N_2O(+M)=N_2+O(+M)$	5.95E-01	5.51E-01	
$C_2H_2+O=HCCO+H$	-3.73E-01	-3.53E-01	
$C_2H_2+O=CH_2+CO$	-1.11E-01	-1.16E-01	
$CH+O=CO+H$	-1.19E-02	-3.97E-02	
$C_2H_2+CH=C_3H_2+H$	-4.10E-03	3.90E-02	
$C_3H_2+O=C_2H_2+CO$	-3.74E-02	отс.	отс. в В
$C_2H+OH=C_2H_2+O$	-4.42E-03	-3.22E-02	обр., необр. в В
$C_3H_2+O=C_2H+H+CO$	-1.49E-02	отс.	отс. в В
$CH_2+O=CO+H_2$	-1.04E-02	-1.39E-02	
$CH_2+O=CO+H+H$	-1.27E-02	-1.35E-02	необр. в В
$HCCO+O=CO+CO+H$	-1.22E-02	-4.60E-03	необр. в В
$CO+CH(+M)=HCCO(+M)$	1.21E-02	5.32E-03	НД в В
$N_2O+H=N_2+OH$	-2.71E-03	-7.83E-03	
$CH+N_2O=HCN+NO$	-8.32E-04	-6.82E-03	

Отс. - отсутствует; обр. – обратная реакция; необр. – необратимая реакция, НД – реакция только с константой низкого давления.

Как видно из таблицы S1, потребление атомов кислорода идет по тем же двум основным каналам, что идентифицированы Рот и соавт. [490] и Франк и соавт. [491] – прямое взаимодействие между ацетиленом и кислородом: $C_2H_2 + O = HCCO + H$ (R3) и $C_2H_2 + O = CH_2 + CO$ (R4). Реакции между ацетиленом и атомами О изучались во многих экспериментальных и теоретических исследованиях, например [492], и резюмированы в работе Баулч и соавт. [320]. Они предложили общую константу скорости и коэффициент ветвления для двух каналов, которые были приняты в настоящей модели Коннова. Эти реакции протекают через образование возбужденных формилметиленов или кетенов,

которые не стабилизируются и не разлагаются на последующие основные продукты, как обсуждалось во многих теоретических работах, например [493], и могут быть уточнены модификацией общей константы скорости с независимыми от температуры коэффициентов ветвления, согласно работе [494]. Дополнительно, отношение ветвления работы [494] было подтверждено недавними экспериментами с перекрестными молекулярными пучками [495]. Также, константы скоростей, полученные в работе [494] очень близки к выражению обзорной работы Баулч и соавт. [320]. Те же выражения констант скоростей используются и в модели Полими, тогда как в модели Гларборга оба канала имеют увеличенные значения констант скоростей, в особенности у канала (R4).

Реакция отрыва атома Н от ацетилена атомами О (R76), отмеченная в работах [490; 491], несущественна для исследуемых условий – этот канал имеет значительный барьер и почти не конкурирует с реакциями (R3) и (R4). Реализация этой реакции в модели [10] с константой скорости, полученной в работе Гларборга и соавт. [496], показывает чрезвычайно высокую отрицательную энергию активации обратной реакции. Эта реакция включена в модель Коннова как



с константой скорости согласно обзору [318]. Как видно из таблицы S1, коэффициент чувствительности для этого канала примерно на 2 порядка ниже, чем у (R3, R4) для настоящей модели, однако модель Полими использует обратную реакцию и его чувствительность выше.

Большее значение реакции (R18)



в модели Полими, за счет более высокого значения константы скорости, компенсируется в модели Коннова потреблением атомарного кислорода посредством C_3H_2 (R77, R78):



Константа скорости реакции (R18) взята в модели Коннова взята из работы Баулч и соавт. [320]. Реакции (R77) и (R78) были предложены в работе [497], а константы скорости были оценены в исследовании [498]; следует отметить, что ни константы скорости, ни коэффициент ветвления экспериментально не оценивались. В модели Полими реакции (R77) и (R78) отсутствуют, поэтому коэффициент чувствительности для реакции



положителен, так как в модели Полими она способствует только потреблению ацетилена. Реакции между C_2H_2 и метилидином (CH) изучались в ряде экспериментальных [499; 500], а также теоретических [500; 501] работ. Возможными продуктами являются $\text{C}_3\text{H}_2 + \text{H}$ и с-

$C_3H_2 + H$ с небольшим вкладом $C_3H + H_2$ и $H_2CCC + H$. В работе [501] заключили, что более 80% коэффициента разветвленности следует отнести к реакции (R41), для которой в модели Коннова общая константа скорости и температурная зависимость взята согласно работе [499]. Подобно Полими, в модели Гларборга реакции (R77, R78) отсутствуют, но в этой модели C_3H_2 отсутствует вообще. Опять же, все эти вторичные каналы потребления кислорода компенсируются более высокими на 10% и 90% значениями констант скорости для (R3) и (R4) соответственно.

Ниже представлен анализ чувствительности в ВТ диапазоне окисления ацетилена, в фазе активного потребления атомарного кислорода, таблица S2, при сравнении наиболее близкой к экспериментальным данным модели Гларборга, и модели Коннова, которая сильно недооценивает потребление атомарного кислорода при высоких температурах.

Таблица S2. Анализы чувствительности для моделей Коннова (А) и Гларборга (В) в точке падения концентрации атомарного кислорода в e раз при $T = 3179$ К, $p = 1.82$ бар

Реакция	Sens A	Sens B	Комментарий
$C_2H+O=CH+CO$	отс.	-6.52E-01	отс. в А
$C_2+O=C+CO$	-1.84E-01	-3.63E-01	
$C_2H+O=CO+CHX$	-3.40E-01	отс.	отс. в В
$C_2H_2+O=HCCO+H$	-2.64E-01	-2.25E-01	
$CH+O=CO+H$	-5.81E-02	-2.57E-01	
$C_2H+H(+M)=C_2H_2(+M)$	2.05E-01	2.20E-01	обр., НД в В
$CH+H=C+H_2$	2.23E-02	1.35E-01	
$C_2+H+M=C_2H+M$	-1.21E-01	отс.	отс. в В
$C+OH=CO+H$	-1.53E-02	-1.08E-01	
$C_4H+O=C_2H+C_2O$	-9.96E-02	отс.	отс. в В
$C_2+H_2=C_2H+H$	-3.47E-02	-9.18E-02	
$C_2H_2+O=CH_2+CO$	-5.99E-02	-9.05E-02	
$O+H_2=OH+H$	-2.93E-02	-8.71E-02	
$C+H+M=CH+M$	8.03E-02	отс.	отс. в В
$O+H+M=OH+M$	3.50E-02	7.26E-02	
$C_2H_2+C_2H=C_4H_2+H$	6.85E-02	отс.	отс. в В
$C+H_2+M=CH_2+M$	1.03E-02	5.30E-02	обр. в В
$C_2H+H_2=C_2H_2+H$	1.22E-02	4.10E-02	
$C_2H_2+CH=C_3H_2+H$	-3.85E-02	отс.	отс. в В

Отс. - отсутствует; обр. - обратная реакция; НД - реакция только с константой низкого давления.

При высоких температурах в фазе активного потребления основным реакционным путем становится реакция окисления этинильного радикала (R17).



Реакция (R17) является одним из ключевых источников возбужденного состояния $CH(A^2\Delta)$. Различные константы скорости, предложенные в литературе, были обобщены в работе [502] - в модели Коннова принята константа скорости, определенная в исследовании [503]; модель Гларборга имеет гораздо более высокое значение соответствующей константы

скорости, не обусловленное какими-либо дополнительными теоретическими и/или экспериментальными данными. Модель Гларборга также показывает большую роль СН в процессе потребления атома кислорода: СН-радикал образуется по реакциям (R17) и далее реагирует с кислородом по реакции (R18). Несмотря на то, что этот канал (R18) также включен в модель Коннова, его чувствительность невелика.

В модели Коннова кислород также потребляется в результате реакции (R79)



которая способствует образованию этинильных радикалов для основного пути (R17).

Реакционные пути с C_4H отсутствуют в модели Гларборга, как и реакция (R80)



которая показывает относительно большое значение чувствительности для модели Коннова. Реакция, обратная (R80), т. е. разложение радикалов C_2H с образованием C_2 , была экспериментально исследована в ударных трубах Бекком и Маки [504], Ротом и соавт. [505] при температурах выше ~ 2500 К и экстраполирована вплоть до комнатных температур, и принята в модели Коннова согласно оценке Колкета [506], что может служить источником высоких неопределенностей.

В модели Гларборга также отсутствует реакция мономолекулярного распада СН-радикала (R81), важная для модели Коннова



Константа скорости реакции разложения СН, принятая в модели Коннова, была получена только при высоких температурах ~ 3800 К [507] путем подгонки профилей концентрации атомов СН и С при пиролизе этана или метана в аргоне с явным недостатком кинетической информации о зависимости протекания реакции от давления и также может служить источником высоких неопределенностей.

Также для обеих моделей важна реакция (R82)



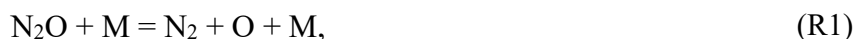
Полученные выражения для константы скорости (R82), измеренные при комнатной температуре Бекером и соавт. [508] не согласуются с измерениями Рота и соавт. [509], выполненными в ударной трубе от 2750 до 3950 К и могут быть дополнительно пересмотрены с опорой на оценку константы скорости Фейрберном [510].

Для обеих моделей высокую чувствительность показывает также реакция мономолекулярной диссоциации ацетилена (R44), записанная в моделях Гларборга и Полими как



и без третьего тела для модели Коннова – $C_2H + H = C_2H_2$, оцененной только с предельной константой скорости высокого давления, рассчитанной в работе [511], что может приводить к аномально быстрому развалу ацетиленового радикала, сильно меняя протекающую кинетику окисления ацетиленового радикала.

Некоторые реакции также были дополнительно рассмотрены согласно результатам кинетических анализов по биотопливам. Выражения скорости диссоциации закиси азота (предельные константы скорости при высоком и низком давлении), реакции (R1)



принятые в механизме Коннова взяты из обзора Баулч и соавт. [320]. В настоящей, модифицированной модели Коннова, низкотемпературная константа скорости будет переоценена согласно недавнему исследованию Малвихилла и соавт. [512]. Как следует из анализа путей реакции, в модели Коннова две первичные реакции потребления атома кислорода, (R3) и (R4), имеют пренебрежимо малую значимость около 3000 К, в отличие от поведения модели Полими. Детальное сравнение всех ключевых реакций из ацетиленовой подгруппы показало, что причина кроется в слишком высокой константе скорости реакции (R44)



что, как уже упоминалось, в модели Коннова представлено как $C_2H + H = C_2H_2$, то есть только с предельной константой скорости высокого давления, рассчитанной в работе [511]. При ~3000 К константа скорости реверса составляет около $4.5 \cdot 10^6 \text{ c}^{-1}$, что приводит к полному разложению C_2H_2 от его исходного значения за 1 мкс. Таким образом, выражение низкого давления и коэффициенты Трое, предложенные в ГриМек [328], будут добавлены к константе скорости реакции (R44). Кроме того, высокие значения реакций (R83, R17) наблюдаемые в условиях ВТ эксперимента, оказались артефактом.



Однако, хотя стало ясно, что на ранней стадии потребление атома кислорода не идет через C_2H , модель Коннова и Полими все еще расходятся в определении основных реакционных каналов. Однако на более поздней стадии эти реакции, особенно (R17), играют важную роль, что уже обсуждалось ранее.

Реакция ацетиленового радикала с атомами H (R83) была исследована как в прямом, так и в обратном направлениях. Более ранние результаты были рассмотрены в обзоре Баулч и соавт. [320], где было предложено выражение, которое было реализовано во всех моделях. Это выражение воспроизводит многие измерения при промежуточных температурах, и при

температурах, близких к 3000 К, оно согласуется с результатами измерений Рот и соавт. [505]. Последующие исследования были недавно проанализированы Боуман и соавт. [513], которые также теоретически вывели выражение константы скорости реакции (R83), утверждая, что они используют более высокий уровень теории. Ниже 1000 К их выражение хорошо согласуется с выражением из работы [320], однако принимает заметно меньшие значения при более высоких температурах, чем измерения работы [505]. Для модификации модели будет использована обновленная константа скорости реакции (R83), согласно работе Боуман и соавт. [513].

Список основных пересмотренных реакций приведен в таблице S3, и еще более подробно рассмотрен в дополнительных материалах нашей недавней работы [454].

Таблица S3.

Reaction	A , (cm^3/mol) $^{n-1}$ s^{-1}	b	E_a , кал	T , К	ФН	Лит.
$\text{C}_2\text{H}_2+\text{O}=\text{HCCO}+\text{H}$	2.96E+09	1.28	2472.0	300–2000	1.5	[494]
$\text{C}_2\text{H}_2+\text{O}=\text{CH}_2+\text{CO}$	7.4E+08	1.28	2472.0	300–2000	1.5	[494]
$\text{N}_2\text{O}(\text{+M})=\text{N}_2+\text{O}(\text{+M})$	9.90E+10	0	57900.0	1000–3000	3.2	[320]
Low pressure limit:	1.04E+15	0	59810.0	850–2500	1.13	[512]
TROE /-0.2 7300.0 10.0 /				1000–3000	1.3	[320]
Enhanced third-body efficiencies (relative to Ar): $\text{O}_2 = 1.4$, $\text{N}_2 = 1.7$, $\text{H}_2\text{O}=12$, $\text{N}_2\text{O} = 3.5$, $\text{NO} = 3$					1.4 2 2	[439] [514]
$\text{C}_2\text{H}+\text{H}(\text{+M})=\text{C}_2\text{H}_2(\text{+M})$	2.25E+13	0.32	0	200–2000	2	[511]
Low pressure limit:	3.750E+33	-4.8	1900.0			[328]
TROE/ 0.6460 132.00 1315.00 5566.00 /						[328]
Enhanced third-body efficiencies (relative to N_2): $\text{AR} = 0.70$, $\text{HE} = 0.70$, $\text{H}_2\text{O} = 6.00$, $\text{CO} = 1.50$, $\text{CO}_2 = 2.00$, $\text{CH}_4 = 2.00$, $\text{CH}_2\text{O} = 2.50$						[328]
$\text{C}_2\text{H}+\text{H}_2=\text{C}_2\text{H}_2+\text{H}$	4.390E+08	1.566	1467.0	100–1000	3	[513]
$\text{C}_2\text{H}+\text{O}=\text{CO}+\text{CH}$	0					See text
$\text{C}_2\text{H}+\text{OH}=\text{C}_2\text{H}_2+\text{O}$	1.8E+13	0.0	0	300–2500	5	[318]
$\text{CH} + \text{O} = \text{CO} + \text{H}$	4.00E+13	0.0	0	300–2000	3	[320]
$\text{C}_3\text{H}_2+\text{O}=\text{C}_2\text{H}_2+\text{CO}$	6.800E+13	0.0	0.0	300–2000	5	[498]
$\text{C}_3\text{H}_2+\text{O}=\text{C}_2\text{H}+\text{H}+\text{CO}$	3.000E+13	0.0	0.0	300–2000	5	[498]
$\text{C}_2\text{H}_2+\text{CH}=\text{C}_3\text{H}_2+\text{H}$	1.8E+14	0	-121.0	170–660	2	[499; 501]
$\text{C}_2\text{H}+\text{O}=\text{CO}+\text{CH}^*$	1.450E+13	0.0	460.0	290–925	3	[503]
$\text{C}_4\text{H}+\text{O}=\text{C}_2\text{H}+\text{C}_2\text{O}$	5.000E+13	0.0	0.0	300–2000	5	[515]
$\text{C}_2+\text{H}+\text{M}=\text{C}_2\text{H}+\text{M}$	4.074E+15	0.0	400.0	300–2000	5	[506]
$\text{C}+\text{H}+\text{M}=\text{CH}+\text{M}$	9.0E+17	-1.0	0	300–3800	3	See text
$\text{C}_2+\text{O}=\text{C}+\text{CO}$	7.600E+14	0.0	12380.0	2750–3950	3	[509]
$\text{C}_2\text{H}_3+\text{H}(\text{+M})=\text{C}_2\text{H}_4(\text{+M})$	3.880E+13	0.2	0	200–2000	2	[511]
Low pressure limit:	2.10E+24	-1.3	0	200–500	3	[516]
TROE /0.5 1E-30 1E30 1E30/						[450]
Enhanced third-body efficiencies (relative to N_2): $\text{H}_2 = 2$, $\text{H}_2\text{O} = 6$, $\text{CH}_4 = 2$, $\text{CO} = 1.5$, $\text{CO}_2 = 2$, $\text{C}_2\text{H}_6 = 3$, $\text{AR} = 0.7$						
$\text{C}_2\text{H}_2+\text{H}(\text{+M})=\text{C}_2\text{H}_3(\text{+M})$	1.710E+10	1.266	2709.0	300–2000	2	[517]
Low pressure limit:	6.346E+31	-4.66	3780.0			
TROE /7.88E-01 -1.02E+04 1.00E-30 /						

Enhanced third-body efficiencies (relative to N ₂): H ₂ = 2.0, H ₂ O = 6.0, AR = 0.7, CO = 1.5, CO ₂ = 2.0, CH ₄ = 2.0, C ₂ H ₆ = 3.0, HE = 0.7.						
C ₂ H ₃ +H=C ₂ H ₂ +H ₂	9.640E+13	0.0	0.0	300–2500	2.5	[318]
C ₂ H ₃ +O ₂ =CH ₂ HCO+O	6.45E+20	-2.65	6489.0	400–2200	2	[518]
+	1.84E+10	0.58	38.4			
PLOG						
HCCO+H=CH ₂ (S)+CO	5.19E+13	0.16	39.74	300–3000	2	[519]
HCCO+H=CH ₂ +CO	4.59E+08	1.59	767.0	300–3000	2	[519]
CH ₂ +O ₂ =CO ₂ +H+H	3.795E+12	0.0	1737.0	300–2050	3	[520; 521]
CH ₂ +O ₂ =CO+OH+H	5.28E+12	0.0	1737.0	300–2050	3	[520; 521]
CH ₂ +O ₂ =CO+H ₂ O	1.00E+12	0.0	1737.0	300–2050	3	[520; 521]
CH ₂ +O ₂ =CO ₂ +H ₂	3.465E+12	0.0	1737.0	300–2050	3	[520; 521]
CH ₂ +O ₂ =CH ₂ O+O	2.970E+12	0.0	1737.0	300–2050	3	[520; 521]
C ₂ H ₂ +OH=CH ₂ CO+H	7.530E+06	1.55	2106.0	300–2500	1.5	[522]
PLOG						

ФН – фактор неопределенности, E_a – энергия активации реакции, b – температурный коэффициент в выражении константы скорости реакции, n – порядок реакции, A – предэкспоненциальный множитель в выражении константы скорости реакции.

ПРИЛОЖЕНИЕ 4

Обзор литературы по диссоциации O₂

Представлен обзор исследований, имеющих отношение к измерению скорости мономолекулярной диссоциации O₂ при относительно релевантных условиях; тут стоит уточнить, что, поскольку коэффициенты столкновительной эффективности между инертными газами на данный момент достаточно хорошо известны, то, для удобства, подробно будут рассмотрены только исследования в условиях разбавления O₂ в аргоне; дополнительно стоит отметить, что, в силу близости с методом настоящего исследования, отдельное внимание будет акцентироваться на измерениях, основанных на атомно-резонансной абсорбционной спектроскопии (АРАС), поскольку имеется возможность непосредственного сравнения ряда экспериментальных параметров и особенностей отдельных реализованных АРАС-диагностик (сведены в таблицу 8), что, в особенности, будет интересно экспериментаторам и исследователям, которые имеют дело с подобными техниками в области прецизионных кинетических измерений.

Первые экспериментальные измерения были предоставлены Байроном [455], где в условиях ударно-трубного нагрева, методами интерферометрии, косвенно была оценена скорость диссоциации молекулярного кислорода в смеси 15% O₂ + Ar в диапазоне температур 3800–5000 К; поскольку измерения не прямые, а оценка скорости диссоциации основывалась, в том числе, на ряде параметров, оцененных теоретически, общую погрешность приводимой константы скорости диссоциации O₂ оценить достаточно сложно. Камак и соавт. [456], с использованием более совершенной техники измерения поглощения ультрафиолетового поглощения в области спектра Шумана-Рунге, измерили и привели константу скорости реакции $O_2 + Ar = O + O + Ar$ в смесях 0.25 и 1% O₂ в Ar при температурах 3400–7500 К; авторы оценили суммарную ошибку в приводимом выражении константы скорости реакции в 20-50%; в их работе [523] также впервые показано, что с температуры от 8000 К скорость диссоциации молекулярного кислорода отклоняется от ожидаемой величины, поскольку диссоциация начинает протекать в неравновесных условиях. Так, Шекснайдер и Эванс [457] более детально исследовали процесс диссоциации O₂ в неравновесных условиях – методом, схожим с методом в работе [456]; авторы измерили скорость мономолекулярной диссоциации кислорода в смеси 10% O₂ в Ar при температурах 5000–10000 К и предложили два выражения константы скорости диссоциации O₂, с учетом (5000–10000 К) и, соответственно, без учета (5000–7500 К), неравновесной зоны диссоциации; авторы не охарактеризовали неопределенности суммарных проводимых констант скоростей, поэтому ошибка будет оценена согласно работе [456] в 20-50%, поскольку используются идеологически близкие методы измерений.

Следом, Врэй [458], используя метод, схожий с методами работ [456; 457], с применением ударной трубы для высокотемпературных измерений, определил скорость диссоциации молекулярного кислорода в смесях 1/2, 2, 4% O₂ в Ar в значительно расширенном температурном диапазоне 5000–18000 К, предложил выражение константы скорости диссоциации O₂ для температур 5000-11000 К и впервые показал характерное неаррениусовское поведение константы скорости диссоциации O₂ в диапазоне температур 11000-18000 К; автор оценил суммарную погрешность приведенного выражения константы скорости в зоне соблюдения закона Аррениуса в 12%, однако, в своей работе, Ватт и Майерсон [459] отметили, что в исследовании [458] не учитывалась неопределенность коэффициента поглощения, составляющая в ошибке не менее 10%, приводя, таким образом, к общей погрешности в определении константы скорости диссоциации O₂ не менее 25%. Дополнительно, Брешерс [460], с использованием лазер-шлирен метода, измерил скорости диссоциации молекулярного кислорода в смесях 2.5, 5 и 10% O₂ в Ar при температурах 4000–8500 К; работа отличительна тем, что в ней были представлены первые верификационные кинетические данные по диссоциации O₂ в других инертных газах, например гелии (He), криптоне (Kr) и ксеноне (Xe), что позволило значительно уточнить относительные эффективности соответствующих буферных столкновительных партнеров; автор не обсуждает возможные источники погрешностей, представляя неопределенность полученных данных стандартным отклонением аппроксимации в 10%.

Параллельно, Ватт и Майерсон [459] реализовали и представили новый метод прямых измерений кинетики элементарных реакций, впоследствии названный «золотым стандартом» химической кинетики – метод атомно-резонансной абсорбционной спектроскопии (АРАС), который позволил непосредственно регистрировать поглощение на резонансных линиях исследуемых атомов; представленный в работе [459] АРАС на атоме кислорода (О-АРАС) в сочетании с ударной трубой, посредством дополнительных калибровочных измерений, позволил получить точные концентрационно-временные профили образования атомов кислорода в ходе реакции мономолекулярной диссоциации $O_2 + Ar = O + O + Ar$. При этом известно, что атомные коэффициенты абсорбции на несколько порядков выше, чем молекулярные – это позволило существенно повысить общий порог чувствительности диагностики и проводить измерения в гораздо более разбавленных смесях, снимая необходимость учета вторичной кинетики и возможной рекомбинации; тем не менее, такие условия наложили новые требования к чистоте и специфике проведения эксперимента, среди которых следует выделить:

1. Контроль и учет дегазации со стенок УТ и натекания, особенно в условиях работы с кислородом, который напрямую попадает в секции УТ с воздухом, обусловленные обеспечением стабильного, чистого и глубокого вакуума.
2. Газовые компоненты исключительно высоких чистот и контроль примесей, обусловленные сильной чувствительностью измерений даже к малым концентрациям сторонних элементов.
3. Необходимость многопараметрической процедуры калибровки, сильно чувствительной к ошибкам.

Вышеперечисленные условия практически полностью определяют точность АРАС-измерений, потому прямые сравнения настоящего АРАС-метода с АРАС-методами других научных групп будут основываться непосредственно на этих трех пунктах.

Ватт и Майерсон [459] проводили измерения скорости диссоциации O_2 в смесях 0.1 и 1% O_2 в Ar в диапазоне температур 2850–5000 К, линия резонансного перехода ($^3P_{2,1,0} \rightarrow ^3S_1$) [433], длина волны 130.4 нм, вакуум УТ 10^{-9} – 10^{-10} бар, параметр «натекание + дегазация» («Н + Д») в УТ оценен в $1 \cdot 10^{-9}$ – $6 \cdot 10^{-9}$ бар за 1000 минут (такой формат натекания не слишком удобен для использования и сравнения, поскольку характерное время проведения эксперимента менее 1 минуты, однако перевести его в бар/мин не представляется возможным, так как натекание, строго говоря, нелинейно, особенно в начальный период времени). Газовые компоненты использовались ультравысокой чистоты с оценкой примесей в 1.5 ppm O_2 и 0.5 ppm N_2 из Ar. Калибровка проводилась в смесях 50–100 ppm N_2O + Ar, 50 ppm O_2 + Ar в диапазоне температур от 3000 до 6000 К. Авторы отметили характерную зависимость коэффициента поглощения атомов кислорода от температуры (при отсутствии зависимости от давления), а также и то, что используемый (для перевода получаемых экспериментальных поглощений атомами кислорода в их абсолютные концентрации) закон Ламберта-Бера перестает адекватно работать в области поглощений выше 80%. Общая неопределенность выражения константы скорости диссоциации молекулярного кислорода оценивается в 25%.

Рот и соавт. [434] провели схожие измерения скорости диссоциации молекулярного кислорода в аргоне и азоте, однако использовали гораздо более разбавленные смеси: 10000, 2500, 1000 ppm O_2 + Ar и 10000, 2500, 1250, 1100, 750, 375, 187.5 ppm O_2 + N_2 в диапазоне температур 2400–4100 К, впервые определив столкновительные эффективности для соответствующих буферных газов с кинетической точностью; линия резонансного перехода ($^3P_{2,1,0} \rightarrow ^3S_1$), длина волны 130.5 нм, вакуум УТ 10^{-10} – 10^{-11} бар, параметр «натекание + дегазация» в УТ оценен в $4 \cdot 10^{-11}$ бар/с. Газовые компоненты использовались спектроскопической чистоты, однако авторами не указаны пределы возможных примесей.

Калибровка проводилась в смесях 0.25–500 ppm $N_2O + Ar$ в диапазоне температур 1600–2600 К и была описана, судя по ее форме, модифицированным законом Ламберта-Бера; в калибровочных измерениях авторами подробно проанализировано влияние возможных примесей ряда молекул и радикалов с точки зрения возможных паразитных поглощений (на длине волны 130.5 нм), однако нет никаких информации о используемом коэффициенте поглощения О-атома; тем не менее, исходя из данных, приведенных в их работе [524], калибровочная кривая не предполагает какой-либо температурной зависимости. Общая неопределенность выражения константы скорости диссоциации молекулярного кислорода оценивается в 25%.

Также скорость диссоциации O_2 в условиях ультраразбавления в Ar была исследована в работе Пайлард и соавт. [435], где использовались смеси 146.6, 27.5 ppm $O_2 + Ar$ с измерениями в диапазоне температур 2560–4670 К, линия резонансного перехода ($^3P_{2,1,0} \rightarrow ^3S_1$), длина волны 130.5 нм, вакуум УТ 10^{-10} бар, параметр «натекание + дегазация» в УТ оценен в $8 \cdot 10^{-10}$ бар/мин. Чистота газов и, соответственно, уровни примесей по порядку аналогичны работам [434; 459]. Также авторами было проведено кинетическое моделирование, где с оценкой примесей по верхнему пределу (по 1 ppm каждой из возможных примесей), наглядно показано, что константа скорости будет лежать внутри пределов погрешности ее приводимой величины. Калибровка проводилась в смесях 5–94.5 ppm $N_2O + Ar$ при температурах 2560–4670 К с двумя источниками зондирующего излучения и была описана соответствующими выражениями модифицированного закона Ламберта-Бера. В особенности интересны измерения коэффициента поглощения атомов кислорода в зависимости от температуры, которые показали относительную независимость от температуры, что не согласуется с данными, приведенными в работе [459]; причины таких расхождений сложно детально обсуждать, поскольку данные по сечениям поглощения из работы [435] имеют слишком большой разброс, чтобы однозначно их интерпретировать; кроме того, слишком мало информации указано и авторами обеих работ [434; 459] об этих измерениях, что значительно затрудняет подробный анализ этих данных. Общая неопределенность выражения константы скорости диссоциации молекулярного кислорода оценивается в 25%.

Более современные теоретические и экспериментальные исследования особенностей диссоциации молекулярного кислорода были посвящены, прежде всего, процессам колебательной релаксации и термически неравновесной диссоциации, которые проявляются при температурах выше 6500 К, где диссоциация молекул кислорода протекает одновременно с колебательной релаксацией, например работы [461–464; 525; 526]. Актуальность этих исследований обусловлена разработкой гиперзвуковых

транспортных средств, которая требует детального знания физики потока вокруг транспортного средства, в особенности понимания термодимической неравновесности, точность моделирования которой в таких задачах имеет первостепенное значение; то есть основными задачами таких исследований были создание и верификация моделей многоуровневой кинетики для описания поведения энергий в этой неравновесной области.

Относительно низкотемпературный диапазон диссоциации молекулярного кислорода 2500-5000 К все более важен, поскольку за последнее десятилетие особую роль, как уже было показано, стали занимать исследования детальной кинетики окисления и горения возобновляемых кислородсодержащих биотоплив [34; 35; 273]; дополнительно, результатами настоящего исследования показано, что мономолекулярная диссоциация O_2 начинает сильно влиять на динамику окисления исследуемых топливных смесей уже с 3000 К, поскольку начинает индуцировать важнейшие радикалы горения – атомы кислорода на уровне, сопоставимом с уровнем индуцирования О-атомов различными реакциями ветвления цепи; этот факт обуславливает достаточно серьезные требования к точности константы скорости диссоциации O_2 . Также обсуждалось и то, что, параллельно с прикладными исследованиями кинетики горения биотоплив, столь же бурно развивались и методы численного моделирования, которые, как показано в работах [38], реализовались в создании подробных химических кинетических моделей горения биотоплив, например [41; 165; 215; 364; 423; 443; 449; 450; 465; 468].

Таблица S4. Сравнение АРАС-диагностик и их результатов.

Параметры сравнения / Работа, год	Вакуум, бар / «Н + Д» бар/мин	Смесь, ppm O_2 + Ar / Температура, К / Давление, бар	Чистота реагентов / Примеси, ppm	Вид калибровки / Вид коэффициента поглощения О / длина волны, нм	Выражение для константы скорости, $cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ / суммарная погрешность, %
Watt and Myerson [459]	10^{-9} – 10^{-10} / $\sim 10^{-9}$	10000, 1000 / 2850–5000 / 0.2–0.8	Высокая / O_2 – 1.5 H_2 – 0.5 H_2O – нет данных	$I/I_0 = \exp(-\sigma[O]l)$, / $\sigma = \sigma(T)$ / ~ 130.4	$k = 1.85 \cdot 10^{11} T^{0.5} \exp(-95.70 \text{ kcal/mole/RT})$ / ± 25
Roth et al. [434]	10^{-10} – 10^{-11} / $\sim 2.4 \cdot 10^{-9}$	10000, 2500, 1000 / 2400–4100 / 1.31–1.87	Высокая / O_2, H_2, H_2O - нет данных	$I/I_0 = \exp(-\sigma[O]^n l)$, $n = 0.6-0.8$ / $\sigma = \text{const}$ / 130.5	$k = 1.6 \cdot 10^{18} T^{-1} \exp(-118.00 \text{ kcal/mole/RT})$ / ± 25
Paillard et al. [435]	10^{-10} / $8 \cdot 10^{-10}$	146.6, 27.5 / 3000–4500	Высокая / $O_2 \sim 1$	$I/I_0 = \exp(-\sigma[O]^n l)$, $n = 0.7$ / /	$k = 3.4 \cdot 10^{14} \exp(-110.70 \text{ kcal/mole/RT})$

		/ 1.2–4.5	H ₂ ~ 1 H ₂ O ~ 1	$\sigma = \sigma(T) = const$ / 130.5	/ ±30
Настоящая работа // детали приведены в эксп. разделе	2·10 ⁻¹⁰ / 3·10 ⁻⁹	20, 10, 5, 2.5,1.25 / 2500-5000 / 1.16-2.3	Высокая / CO < 0.1 H ₂ O < 0.5 N ₂ < 0.45 O ₂ < 0.3 CO ₂ < 0.1 H ₂ < 0.05 CH ₄ < 0.05	I/I ₀ = exp(-σ[O] ⁿ), n = 0.714 / σ = σ(T) / 130.5	k=1.3·10 ¹⁴ exp(-108.95 kcal/mole/RT) / ±12
∑ выводы по параметрам <i>Параметры, выделенные подчеркнутым курсивом представлены с допущениями, о которых упоминается в тексте</i>	Во всех работах + натекание на уровне вакуума и не вносит существенных экспериментальных погрешностей	Концентрации, позволяющие полностью игнорировать реакции рекомбинации реализованы только в настоящей работе и работе [435]	Все УТ оборудованы нагревом – примеси H ₂ O можно считать минимальными. Работы [434; 459] - качественная оценка примесей; работа [435] – качественная оценка с кинетическим моделированием. Настоящая работа - подробный количественный кинетический анализ влияния примесей	Только в настоящей работе напрямую учтена, наблюдаемая но не учитываемая и в других работах [436; 437; 527], зависимость сечения поглощения O-атомов от T, σ = σ(T), с одновременным использованием модифицированного закона Ламберта-Бера, что позволило существенно понизить основной источник неопределённостей АРАС-измерений	Действительные погрешности в работах [434; 435; 459] могут быть выше заявленных, поскольку калибровка без учета температурного расслоения вносит существенную погрешность в измерения

Таблица S5. Экспериментальные данные по измерению скорости диссоциации O₂ в Ar настоящей работы.

[O ₂], ppm	T ₅ , K / p ₅ , bar	d[O]/dt, cm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹	k _{diss} , cm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹	ln(k _{diss})
ОСНОВНАЯ СЕРИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ				
20	2470 / 2.375	9.94E13	30892.18771	10.33826
20	2495 / 2.39	1.45E14	45064.05651	10.71584
20	2550 / 2.371	2.35E14	79049.00114	11.27782
20	2598 / 2.304	2.97E14	110889.32978	11.61629
20	2758 / 2.356	9.03E14	295913.91046	12.59782
20	2853 / 2.095	1.23E15	628038.41967	13.35036
20	2958 / 2.375	1.89E15	1081204.47317	13.89359
20	3146 / 2.138	5.32E15	3752394.07058	15.1379
20	3281 / 2.007	7.80E13	7819493.75411	15.87213
20	3361 / 1.889	1.11E16	1.00882E7	16.12688
20	3459 / 1.854	1.68E16	1.68007E7	16.63693
20	3579 / 1.789	3.27E16	3.75674E7	17.44165
10	3692 / 1.843	2.25E16	5.18127E7	17.76315
10	3922 / 1.602	2.89E16	9.93845E7	18.41451
10	4096 / 1.668	5.82E16	2.01368E8	19.12064
10	4133 / 1.661	6.06E16	2.15179E8	19.18698
10	4188 / 1.578	7.31E16	2.95543E8	19.50433
10	5131 / 1.246	2.7E17	2.62452E9	21.68816
5	4487 / 1.494	7.5E16	7.76976E8	20.47092
5	4689 / 1.38	8.44E16	1.12027E9	20.83684

5	4835 / 1.331	9.82E16	1.48582E9	21.11923
5	4932 / 1.275	1.12E17	1.92463E9	21.378
2.5	4803 / 1.332	3.8E16	1.13395E9	20.84897
2.5	4998 / 1.288	5.19E16	1.79521E9	21.30839
1.25	4867 / 1.345	3.3E16	1.98527E9	21.40902
1.25	4919 / 1.298	3.115E16	2.15263E9	21.48996
1.25	5015 / 1.293	4.121E16	2.84783E9	21.76982
ВЕРИФИКАЦИОННЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТЫ				
10	2964 / 2.032	8.9E14	1086644.11352	13.8986
10	3016 / 2.015	1.15E15	1478758.83251	14.20671
10	3115 / 1.929	2.14E15	3201886.92259	14.97925
10	3775 / 1.713	2.04E16	5.68861E7	17.85656
10	4240 / 1.515	5.59E16	2.51301E8	19.34216
10	4364 / 1.394	6.99E16	3.93062E8	19.78948
10	5025 / 1.16	1.85E17	1.99255E9	21.41268
2.5	2594 / 2.273	4.00E13	119589.69039	11.69182
2.5	3638 / 1.734	3.42E15	3.45465E7	17.35782
2.5	4229 / 1.537	1.81E16	3.14686E8	19.56709
2.5	4498 / 1.394	2.53E16	5.7391E8	20.16798
2.5	4822 / 1.228	3.90E16	1.38138E9	21.04635

*Верификационные серии заключались в полном независимом повторении экспериментов основной серии и включали в себя полный экспериментальный цикл, в том числе повторное составление смесей.