

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И ЧИСЛЕННЫЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ СТРУКТУРЫ ПЛАМЕНИ

К. Косе-Хёингхаус, А. Брокхинке

Отделение химии, Университет Бильфельда, D-33615 Бильфельд, Германия, kkh@pc1.uni-bielefeld.de

Исследование ламинарных пламен предварительно перемешанных смесей в лабораторных условиях, часто при пониженных давлениях, вызывает большой интерес с точки зрения исследований химии горения и загрязнения окружающей среды. За последнее время достигнут значительный прогресс в изучении горения углеводородов, оксигенатов и их смесей. Применяемые нами методы лазерной диагностики, включая спектроскопию внутривибрационного спада сигнала во времени и лазерную индуцированную флуоресценцию, совмещенные с рядом масс-спектрометрических методик для изучения пламен *in situ*, позволяют измерять концентрации основных компонентов и промежуточных продуктов в пламени. Изучены строение молекулы горючего и влияние состава топлива на состав промежуточных продуктов с точки зрения образования нежелательных и потенциально опасных продуктов горения в пламенах углеводородов и оксигенатов. Выполнено исследование хемилюминесценции с использованием данных о передаче энергии соударения. Изучено низкотемпературное горение сильно разбавленных смесей в проточном реакторе.

Ключевые слова: структура пламени, оксигенаты, молекулярно-пучковая масс-спектрометрия, лазерная диагностика пламен, численное моделирование.

ВВЕДЕНИЕ

Ламинарные пламена предварительно перемешанных смесей лабораторного масштаба при пониженном давлении являются хорошо известным объектом исследований химии образования поллютантов при горении. Недавно получены важные результаты в исследовании горения углеводородов, оксигенатов и их смесей. В нашей группе методами лазерной диагностики пламен, включая спектроскопию внутривибрационного спада сигнала во времени и лазерную индуцированную флуоресценцию, вместе с различными вариантами масс-спектрометрии для анализа *in situ*, были измерены концентрации большинства компонентов пламени и промежуточных продуктов горения. Важность структуры молекулы горючего и влияние ее составляющих на состав промежуточных продуктов рассматривались с точки зрения образования в пламенах нежелательных и потенциально опасных углеводородов и оксигенатов. С целью более глубокого понимания люминесценции пламени проведено исследование хемилюминесценции в комбинации с инфор-

мацией о передаче энергии при столкновении.

Превращение энергии — один из самых многообещающих научно-технических вопросов, стоящих перед человечеством. Горение, после сотни лет исследований и практического применения в авто- и авиастроении, представляется хорошо изученной областью знаний, однако в течение следующих десятилетий оно по-прежнему будет играть важную роль: ожидается появление новых подходов, которые существенно изменят глобальную структуру энергетики. В настоящее время 85 % первичного расходования энергии происходит за счет ископаемого топлива [1]. Для замены стационарных источников электроэнергии предлагается целый ряд альтернатив, в том числе термоядерный синтез, гидроэнергетика, энергия солнца, ветра и волн, геотермальные источники, в то время как для замены топлива для транспорта предложений совсем немного [2]. Существующая угроза возможного изменения климата [3] из-за выбросов углекислого газа, образующегося при горении, с одной стороны, стимулирует разработку высокоэффективных процессов горения, а с другой — применение альтернативных биотоплив для нужд транспорта и их смесей с традиционными топливами, получаемыми из нефти [4–7]. Подробная информация о химии горения имеет первостепенное значение

К. Kohse-Höinghaus, A. Brockhinke.
Department of Chemistry, Bielefeld University, D-33615
Bielefeld, Germany.

для оценки выбросов загрязняющих веществ при использовании новых топлив и смесей на их основе. Ламинарные пламена предварительно перемешанных смесей при пониженном давлении широко используются для изучения путей химических реакций в процессе горения.

Успехи и проблемы химии горения были рассмотрены в работе [8]. О достигнутом прогрессе в анализе большинства реакционных путей с точки зрения образования нежелательных выбросов при горении сообщалось в работах [9, 10], посвященных химии горения богатых и сажистых пламен углеводородов. Для понимания механизма образования загрязняющих веществ при горении необходимы знания о многих соединениях и последовательностях химических реакций. Для сравнения результатов эксперимента и моделирования желательно располагать количественными данными о концентрации основных и второстепенных компонентов пламени смесей различного состава и их изменении в ходе реакции. Не существует единой методики или прибора, позволяющих провести полный и однозначный анализ химии горения даже в упрощенных условиях лабораторного эксперимента. Методы лазерной диагностики обладают несомненным преимуществом, поскольку не возмущают пламя, и они нашли широкое применение [11, 12]. Для изучения детальной химии горения хорошо подходят лазерная индуцированная флуоресценция (laser-induced fluorescence, LIF) и спектроскопия внутривибрационного спада сигнала во времени (cavity ring-down spectroscopy, CRDS), благодаря сочетанию высокой чувствительности и селективности, а также хорошо разработанной методике измерения. Лазерные методики, в том числе LIF и CRDS, также применяются для измерения температуры пламени.

Различные химические среды требуют применения разнообразных методик исследования. LIF, CRDS и другие современные методики, основанные на поглощении света, как, например, внутривибрационная лазерная спектроскопия поглощения, могут применяться для измерения концентраций H, O, N, OH, CH, $^1\text{CH}_2$, CH_3 , C_2 , HCO, NH, NH_2 , CN, NO, и H_2CO [11–14] в углеводородных пламенах и пламенах топлив, содержащих кислород и азот в виде заместителей. Но несмотря на этот впечатляющий список, многие соединения, зачастую это промежуточные продукты, не могут быть количественно определены методами ла-

зерной диагностики. В этом плане чрезвычайно эффективен масс-спектрометрический анализ *in situ*: в принципе ему доступны все компоненты. Поэтому он традиционно используется для разработки и проверки численных моделей химии горения [15].

Значительный прогресс в полном описании состава пламени достигнут недавно благодаря применению синхротронного излучения с высоким разрешением (область вакуумного ультрафиолета) для ионизации в масс-спектрометре, что позволило идентифицировать изомеры [16–21]. Эта методика использовалась при исследовании химии богатых пламен углеводородов [22–24] и различных видов кислородсодержащих топлив, включая спирты, сложные и простые эфиры, альдегиды [25–30], при изучении пламен смесей топлив (углеводороды и оксигенаты) [31, 32] и совсем недавно — пламени морфолина [33], соединения, содержащего функциональные группы простого эфира и амина. Особенности этой методики и ее возможности в исследовании химии горения были изложены в работе [21].

В современных применениях процесса горения важно сочетать снижение образования загрязняющих веществ и экономичность и гибкость расходования горючего. Новые топлива и их комбинирование не только расширяют возможности для конструирования печей и двигателей, но и приводят к образованию совершенно новых продуктов горения, отличных от тех, что образуются при использовании серийного оборудования. Горение частично перемешанных систем при достаточно низких температурах рассматривается как возможность одновременного снижения образования NO_x и сажи [34, 35]. Однако в таких условиях наблюдаются пульсации даже в проточных реакторах [36]. Чтобы понять суть этого явления, необходимо иметь проверенную детальную модель, разработанную для условий низких температур, а не модель обычного типа. Управление пульсациями важно для промышленных устройств.

Для управления в режиме *on-line* развивающимися во времени процессами горения требуются соответствующие датчики [37]. Хемоллюминесценция пламен является подходящей природной основой для слежения за процессом горения [34, 38–40], поскольку образование соединений в возбужденном состоянии неразрывно связано с химией пламени. Интенсивность хемоллюминесценции и отношения интен-

сивностей с участием в основном OH^* , CH^* и C_2^* были проанализированы и соотнесены со свойствами пламен, и результаты подтвердили возможность применения хемилюминесценции для управления процессом. Однако излучение частиц — это результат сложных взаимодействий реагирующих или инертных динамических процессов. Частицы в возбужденном состоянии, ответственные за хемилюминесценцию, образуются в химических реакциях, которые еще только исследуются [41, 42]. Быстрое распределение энергии в возбужденных молекулах практически не изучено и напрямую не отражается в спектре хемилюминесценции, где передача энергии в столкновениях играет важную роль. Таким образом, регистрируемое излучение является результатом взаимодействия «кинетических» и затухающих реакций со «спектроскопическими» эффектами гашения за счет столкновения и передачи электронной, колебательной и вращательной энергии. Изучение этих явлений может опираться на ранние исследования эффектов соударения в экспериментах с использованием техники LIF [11, 12], с той разницей, что вместо одного энергетического уровня, возбужденного лазером, в результате химических реакций образуется ряд заселенных состояний.

В данной работе изложены некоторые результаты исследования ламинарных пламен. Уделено внимание методикам, используемым в нашей группе и в совместных работах для изучения химии горения, в том числе LIF, CRDS и масс-спектрометрия *in situ*. Применение этих методик продемонстрировано рядом примеров. Приведены результаты для богатых пламен углеводородов и оксигенатов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперименты проводились с ламинарными пламенами предварительно перемешанных смесей, стабилизированными на горелке при атмосферном или пониженном ($40 \div 50$ мбар) давлении. Подробная информация о методиках измерений и оценок содержится в более ранних публикациях, и только часть существенных для этих исследований сведений представлена в данной статье.

В экспериментах с одновременным применением методик LIF и CRDS применялся лазер на красителях, для накачки которого использовался Nd:YAG-лазер (Spectra Physics

LAB-150, Lambda Physik Scanmate). Зеркала для соответствующих длин волн (Los Gatos) устанавливались на пьезоэлектрические регулируемые координатные столики внутри камеры сгорания. Сигнал CRDS регистрировался фотоумножителем (Phillips) и оцифровывался цифровым запоминающим осциллографом (Tektronix). Лазерная индуцированная флюоресценция регистрировалась высокочувствительной видеокамерой с электронно-оптическим преобразователем. Разложение спектра происходило на монохроматоре с фокусным расстоянием 300 мм (Acton Research). Изображения, полученные с помощью техники LIF, использовались для определения абсолютных значений длины пути поглощения и определения краевых эффектов, проявляющихся из-за подмешивания атмосферного воздуха. С учетом этих данных сигналы CRDS могут быть оценены количественно с помощью алгоритма наименьших квадратов для аппроксимации экспонент. В работе [43] подробно описана методика для предыдущих вариантов этой установки. Двумерное распределение температуры измерялось методом LIF по сигналу NO (введен в пламя в концентрации 0.4 %) на отдельной, независимой установке, взятой из методики [44, 45].

Для зондирования пламен *in situ* методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии использовалось несколько установок: в Бильфельде, в Беркли, США, в рамках сотрудничества (Опытный источник света) и в Китае (Хэфэй) в Лаборатории синхротронного излучения. Эксперименты и оценочные процедуры описаны, например, в [26, 31, 32, 46]. Отобранные из пламени с помощью кварцевого зонда газы расширялись в камере с давлением $\approx 10^{-4}$ мбар. С помощью скиммера вырезалась центральная часть потока, и сформированный таким способом молекулярный пучок попадал в ионизационную камеру, вакуумированную до 10^{-6} мбар. Применялось три способа ионизации: ионизация электронным ударом, резонансная многофотонная ионизация и фотоионизация настраиваемым вакуумным ультрафиолетом в экспериментах с применением синхротрона. Во всех экспериментах использовался времяпролетный анализатор масс. При этом разрешение по массе ($m/\Delta m$) изменялось в диапазоне от 4 000 при ионизации электронным ударом до $400 \div 800$ при фотоионизации. Наивысшее

разрешение по энергии составляло 0.04 эВ в диапазоне энергии ионизации 8.0 ÷ 17.0 эВ в случае фотоионизации вакуумным ультрафиолетом. Этот метод ионизации позволяет идентифицировать и разделять изомеры по разнице потенциалов ионизации.

Спектры хемилюминесценции в пламенах при низком и атмосферном давлении регистрируются с хорошим разрешением монохроматором Acton SpectraPro 2300i с фокусным расстоянием 300 мм. Излучение собиралось зеркалом диаметром 125 мм, чтобы избежать хроматических aberrаций и обеспечить высокую эффективность. Для детектирования применялась камера Roper Scientific Pixis 256. Для измерения общего спектра и спектров умеренного и высокого разрешения использовались три дифракционные решетки (150, 600 и 2 400 штрих/мм). Установка позволяет записывать спектры в диапазоне длин волн 200 ÷ 1 100 нм, обычно это делается в два этапа: 200 ÷ 700 и 600 ÷ 1 100 нм. Время интегрирования выбиралось в зависимости от условий применения и изменялось в пределах от 100 мс (светящиеся пламена) и до 20 с (спектры высокого разрешения).

Спектры хемилюминесценции могут быть рассчитаны с использованием модернизированной версии программы LASKINv2 [47]. Эта программа изначально была разработана для расчета переноса энергии соударения в спектрах лазерной индуцированной флуоресценции. Позднее она была переписана на C++ с добавлением подпрограммы для решения дифференциальных уравнений SUNDIALS [48]. Настоящая версия способна моделировать хемилюминесценцию OH^* (A–X), CH^* (A–X и B–X) и C_2^* в диапазоне полос Свана. Недавно был проанализирован и аппроксимирован эмпирической функцией спектр излучения CO_2^* . Возникающие распределения моделируются от 50 (OH^*) до сотен (C_2^*) квантовых состояний, включающих вращательную постоянную. Химические реакции обычно порождают возбужденные состояния с высокой эффективной температурой. При этом учитывались процессы релаксации возбужденного состояния, включая электронное гашение (V–E–T и R–E–T). Скорости этих процессов зависят от состава пламени и определялись экспериментально методами лазерной диагностики [47].

Для изучения горения при низкой температуре использовался реактор, аналогичный то-

му, что применялся для изучения каталитического горения метана [49]. Реактор представляет собой трубу длиной 370 мм с внутренним диаметром 28 мм, изготовленную из оксида алюминия Al_2O_3 . Нагревался он с помощью Horst heating tape HSQ (блок питания HT60) до ≈ 1173 К, при этом заданный диапазон температуры поддерживался автоматически. На расстоянии 110 мм от нижнего конца трубки расположен 40-миллиметровый слой кордиерита (400 пор/дюйм²), обеспечивающий равномерный нагрев потока газов. Температура измерялась термopарами Ni–Ni/Cr в двух точках: на нижней поверхности пористого слоя (T_1) и в верхней части керамической трубки (T_2); температура регистрировалась автоматически цифровым термометром Greisinger GMH 3250. В данных экспериментах смесь, состоящая из 95 % Ar, 3.33 % O_2 и 1.67 % CH_4 (приготовлена с помощью регуляторов массового расхода Tu1an 2 900) при давлении 1 бар, нагревалась со скоростью 10 К/мин до температуры 1 187 К. Часть продуктов горения непрерывно анализировалась с помощью квадрупольного масс-спектрометра MKS Spectra Vac-Check (ионизация электронным ударом, 70 эВ), а состав оставшейся части продуктов — с помощью инфракрасного спектрометра с преобразованием Фурье (Nicolet 5700 FT-IR).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Прежде чем перейти к обсуждению проблем полной или частичной замены традиционных топлив для автотранспорта биотопливами, отметим, что химия горения биотоплив (спиртов, простых и сложных эфиров, альдегидов) не имеет столь долгой истории интенсивного изучения, как химия горения чистых углеводородов. Поскольку двигатели конструируются с учетом использования различных топлив, включая новые топливные смеси, возникает необходимость в изучении химических путей разложения и окисления таких топлив с целью определения выбросов. Было показано, что горение оксигенатов в предварительно перемешанных пламенах снижает концентрацию предшественников образования сажи ценой увеличения концентрации альдегида в продуктах сгорания [26, 29, 31, 32]. Для таких топлив характерна молекулярная структура из нескольких атомов углерода, связанных с функциональными группами; эти системы сложны для детального химического анали-

за и численного моделирования, так как включают большое число изомеров. Для их изучения желательно совмещать методы лазерной диагностики и масс-спектрометрии, поскольку это гарантирует получение надежных данных, которые будут использованы для проверки кинетического механизма.

Промежуточные продукты (лазерные измерения)

Множество промежуточных продуктов, молекулы которых состоят из из четырех и более атомов, доступны для обнаружения методами LIF или CRDS. Обнаружение таких соединений невозмущающими методами весьма эффективно. Не возникают возмущения при отборе из пламени, не происходит фрагментации молекул при ионизации, а концентрации можно определять, если известны коэффициенты поглощения (CRDS) или квантовые выходы люминесценции (LIF). В данной работе одновременно использовались методы CRDS и LIF, что позволяет сочетать преимущества обеих методик. На рис. 1 приведены результаты таких измерений профилей концентрации C_2 в пламени пропен/кислород/аргон (отношение C/O = 0.6) при давлении 50 мбар. Хотя измерения проводились двумя методами, максимум сигнала LIF был приравнен к максимуму концентрации, измеренной методом CRDS. Молярная доля C_2 составила $\approx 8 \cdot 10^{-8}$, что демонстрирует высокую чувствительность методик. Превосходное пространственное разрешение

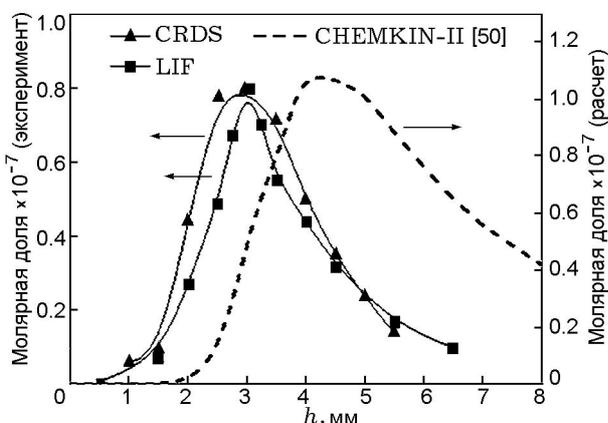


Рис. 1. Результаты измерений методами CRDS и LIF молярных долей соединений C_2 в пламени пропен/кислород/аргон (C:O = 0.6) при давлении 50 мбар на расстоянии h от горелки

ние LIF совершенно очевидно, положение профиля C_2 очень точно определено, ширина профиля даже меньше, чем для CH , который часто используется как индикатор фронта пламени. Сравнение с профилем C_2 , рассчитанным по часто используемому механизму [50], показало хорошее согласие по максимальной концентрации, но менее удовлетворительное согласие по положению и форме самого профиля. Возможно, лучшего согласия позволит добиться добавление реакций расщедования C_2 .

Радикал HCO часто рассматривается как индикатор тепловыделения при горении, его легко измерять с высокой чувствительностью методом CRDS. На рис. 2, *a* приведен спектр поглощения, измеренный в богатом пламени пропена при низком давлении, на рис. 2, *б* — профиль концентрации HCO в пламенах с разными коэффициентами избытка горючего ϕ . Точки

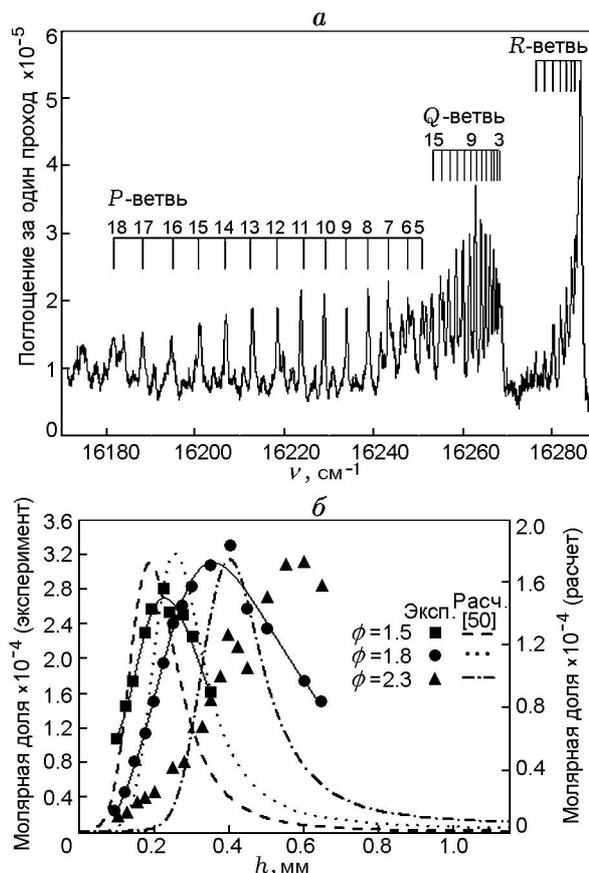


Рис. 2. Спектр HCO, полученный методом CRDS (*a*), и профили молярной доли HCO в пламенах пропен/кислород/аргон различной стехиометрии при давлении 50 мбар (*б*):

ν — волновое число

соответствуют экспериментальным данным, а линии — результатам моделирования с применением механизма [50]. Абсолютные значения молярных долей близки для всех пламен и в максимуме составляют $\approx 2.8 \cdot 10^{-4}$, при этом профили смещены от поверхности горелки тем больше, чем выше коэффициент избытка горючего. Эту же тенденцию предсказывает моделирование. Абсолютные значения рассчитанных и измеренных концентраций совпадают с точностью 100 %. Измеренные профили несколько шире рассчитанных, особенно в самом богатом пламени, что, по-видимому, указывает на необходимость улучшения баланса реакций образования и расходования.

Эффекты температуры и отбора пробы

Измерения температуры масс-спектрометрическими методами проводились без пробоотборника, при этом в пламя вводилась добавка 0.4 % NO в качестве индикатора температуры [44]. На рис. 3 приведены результаты, полученные для пламени пропена с отношением C/O = 0.6 при давлении 50 мбар. Спектр записан на расстоянии $h = 20$ мм от поверхности горелки и сопоставлен с данными, рассчитанными с помощью программы LIFBASE 2.0 [51]. Определенная этим методом температура равнялась 2270 ± 60 К, что близко равновесному значению.

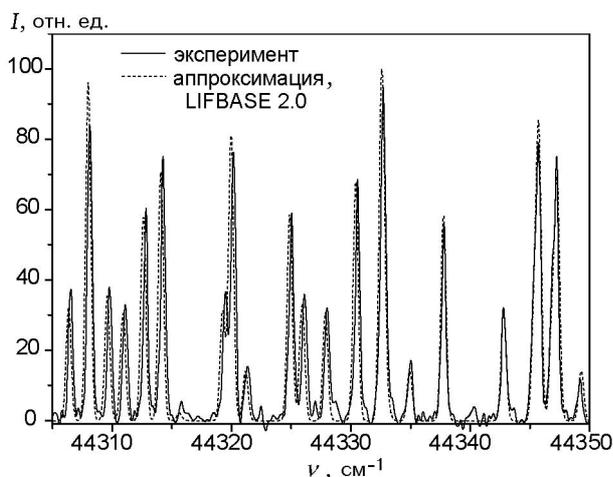


Рис. 3. Измерение температуры в пламени пропена с добавкой 0.4% NO при давлении 50 мбар:

спектр получен в точке на расстоянии 20 мм от горелки и нормирован по результатам расчета с помощью программы LIFBASE 2.0 [51]

В работах [52–54] путем сравнения оптических и зондовых измерений было показано, что применение масс-спектрометрического пробоотборника может приводить к значительному охлаждению пламени. При введении зонда в пламя было зарегистрировано падение температуры до нескольких сотен градусов на центральной линии плоского предварительно перемешанного богатого пламени при низком давлении. Для того чтобы учесть вносимое возмущение [55] и сравнить с данными моделирования, измеренные профили обычно сдвигают на несколько диаметров отверстия пробоотборника. В работе [52] отмечалось, что пробоотборник вносит двумерные возмущения в пламя, и, следовательно, необходимо проводить двумерное моделирование. В качестве индикатора температуры в [52] использовался радикал OH, концентрация которого в холодной области вблизи горелки равна нулю. Проводя двумерные измерения температуры в пламенах с добавкой NO, мы снова столкнулись с этой проблемой. На рис. 4 приведены результаты для пламени метан/кислород/аргон с отношением C/O = 0.35 при низком давлении. Изображения *a–в* представляют распределение температуры в диапазоне $500 \div 2200$ К, типичная ошибка измерений 80 К. Температура невозмущенного пламени составляет ≈ 2100 К. Положение горелки отмечено черным прямоугольником, пробоотборник располагался на расстоянии $h = 5, 10$ и 30 мм от горелки. На рис. 4, *г* показано горизонтальное распределение температуры на различных расстояниях от горелки, полученное из двумерных изображений на расстоянии 1 мм от зонда. Видно, что при $h = 5$ мм профили температуры хорошо измерены, области холодного газа находятся вне горелки ($T \approx 400$ К). На всех указанных расстояниях h пламя остается плоским, несмотря на присутствие зонда. Охлаждение пламени зондом на $240 \div 400$ К особенно заметно во фронте пламени [56] и находится в согласии с более ранними наблюдениями [52]. Этот эффект изучался в зависимости от положения зондов различной формы. При этом наблюдалось слабое понижение температуры в зависимости от угла конуса пробоотборника [56]. Интересно, что охлаждение пламени зондом регистрировалось не только в непосредственном его окружении, но и по всему пламени в сторону от пробоотборника. Последствия этого эффекта для масс-спектрометрического зондиро-

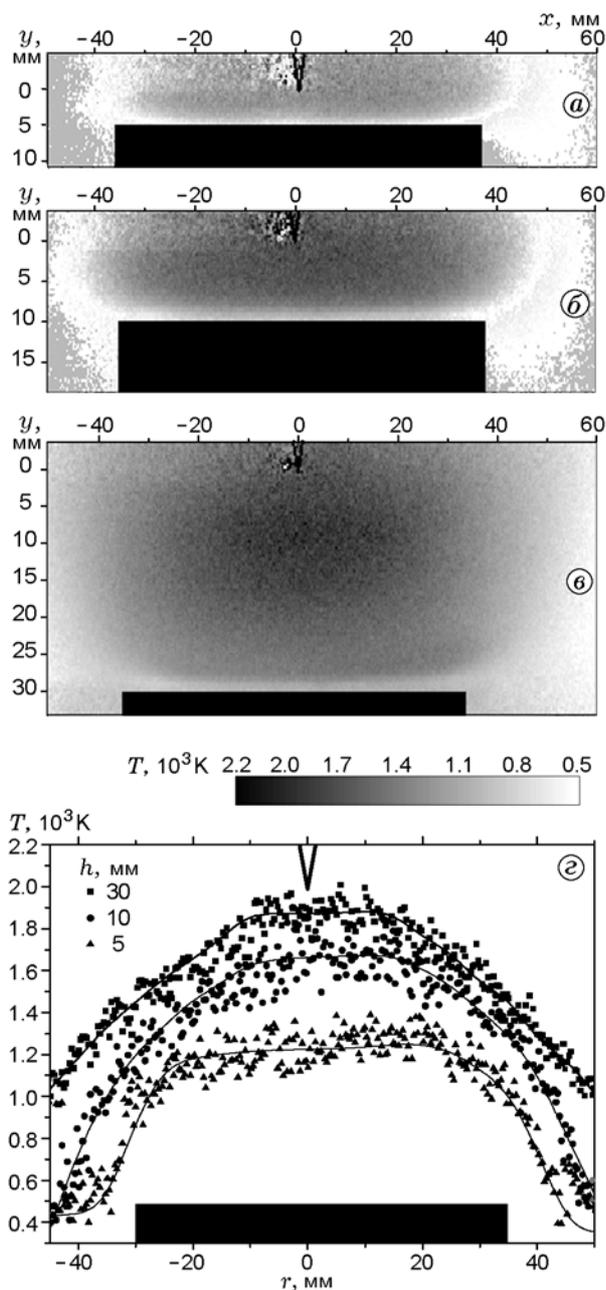


Рис. 4. Влияние пробоотборника, показанное путем отображения измерений температуры в пламени $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ ($\text{C}:\text{O} = 0.35$) с добавкой NO при низком давлении:

a–*в* — распределение температуры при положении зонда на расстоянии 5 (*a*), 10 (*б*) и 30 мм (*в*) от горелки; *г* — горизонтальные профили температуры на расстоянии 1 мм от зонда и трех различных расстояниях от горелки

вания пламени обсуждались в работах [52–54], но, возможно, потребуются дальнейший анализ этих проблем.

Изучение образования бензола и других ароматических соединений методом масс-спектрометрии

В недавно проведенных нами исследованиях химии образования небольших полициклических ароматических соединений в богатых пламенах применялась лазерная диагностика в сочетании с масс-спектрометрией *in situ* для измерения концентрации основных и промежуточных продуктов [22, 24, 46]. В частности, весьма полезным оказалось разделение изомеров методом масс-спектрометрии с фотоионизацией в области вакуумного ультрафиолета [22]. Небольшие ароматические углеводороды с высокой чувствительностью регистрируются методом масс-спектрометрии с резонансной многофронтной ионизацией молекулярного пучка [46]. Измерения относительных концентраций набора соединений в пламенах двух различных топлив при прочих сходных условиях обнаружили различия в механизмах образования и расходования промежуточных продуктов горения. В сложных для исследования условиях богатого пламени измерение относительных концентраций позволяет лучше выявить химические закономерности, чем измерение абсолютных концентраций, поскольку экспериментальные параметры остаются постоянными. При моделировании относительные концентрации показывают важные пути превращения и ключевые реакции, которые могут различаться для пламен с разными топливами, а также помогают выявить последовательности реакций, требующие дополнительного исследования. В качестве примера на рис. 5 приведены данные работы [46] по реакционным потокам и результаты анализа чувствительности по концентрации бензола в богатых пламенах пропен/кислород/аргон и циклопентен/кислород/аргон (отношение $\text{C}:\text{O} = 0.77$, содержание аргона 25 %) при давлении 50 мбар. Рис. 5, *a, б* построены по одному принципу: левая часть — для пламени пропена, правая — для пламени циклопентена, при этом верхние ряды основаны на расчетах с использованием механизма [57] с изменениями, подробно описанными в [46], а нижние ряды — расчеты с применением механизма [50]. Перечень соединений взят из соответствующих моделей.

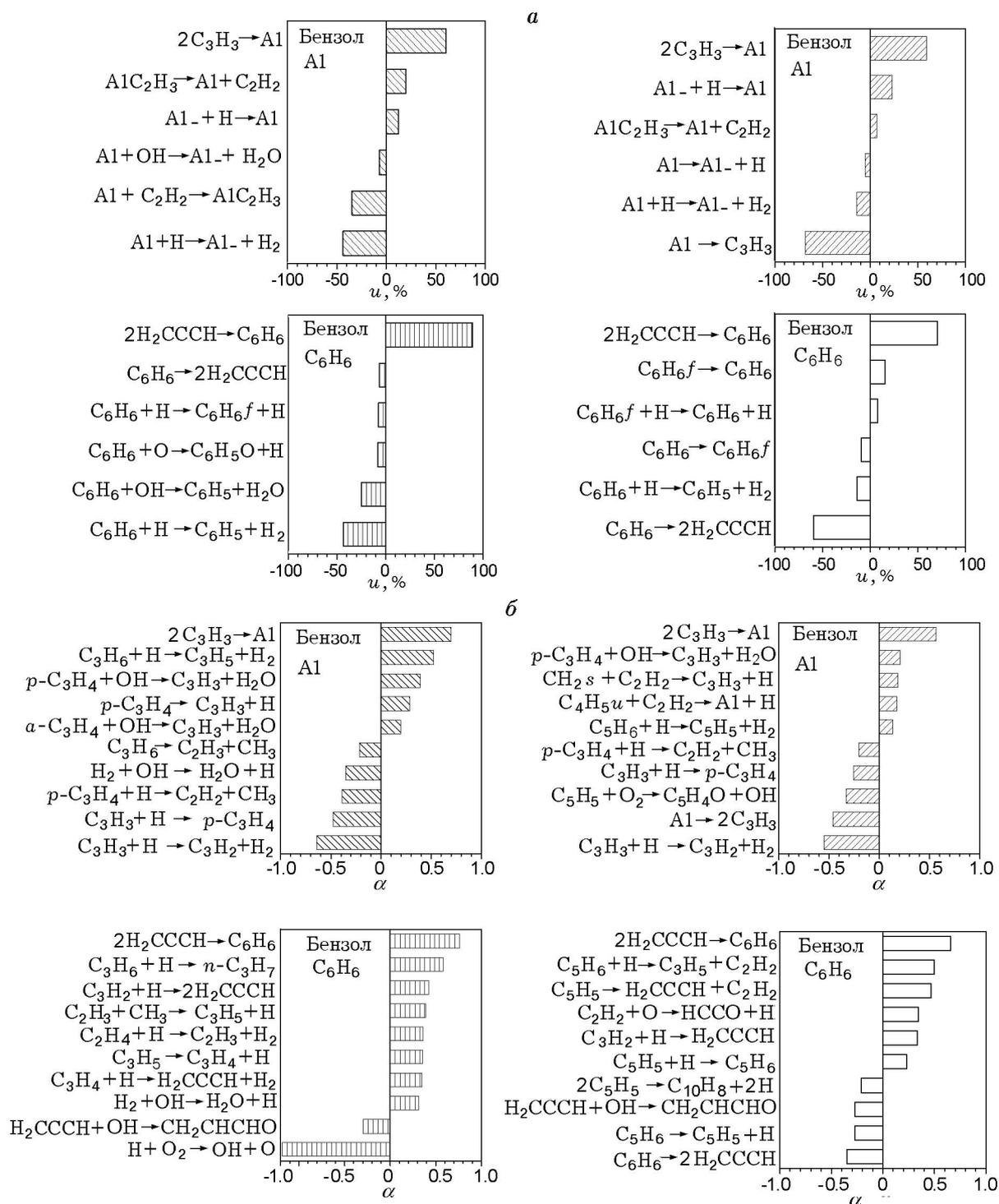


Рис. 5. Реакционные потоки u (а) и коэффициенты чувствительности α (б) к реакциям бензола: слева — пламя пропена (4.5 мм над горелкой), справа — пламя циклопентена (3.5 мм над горелкой), верхний ряд рисунков в каждой из частей а, б — по расчетам с применением механизма [57], нижний ряд — по расчетам с применением механизма [50]; рисунок сделан по данным работы [46]; A1 — бензол (одно ароматическое кольцо), A1₋ — C₆H₅, C₆H₅f — фульвен, p-C₃H₄ — пропиен, CH₂s — CH₂ в синглетном состоянии, C₆H₅u — бутадиен-1-ил, неразветвленный

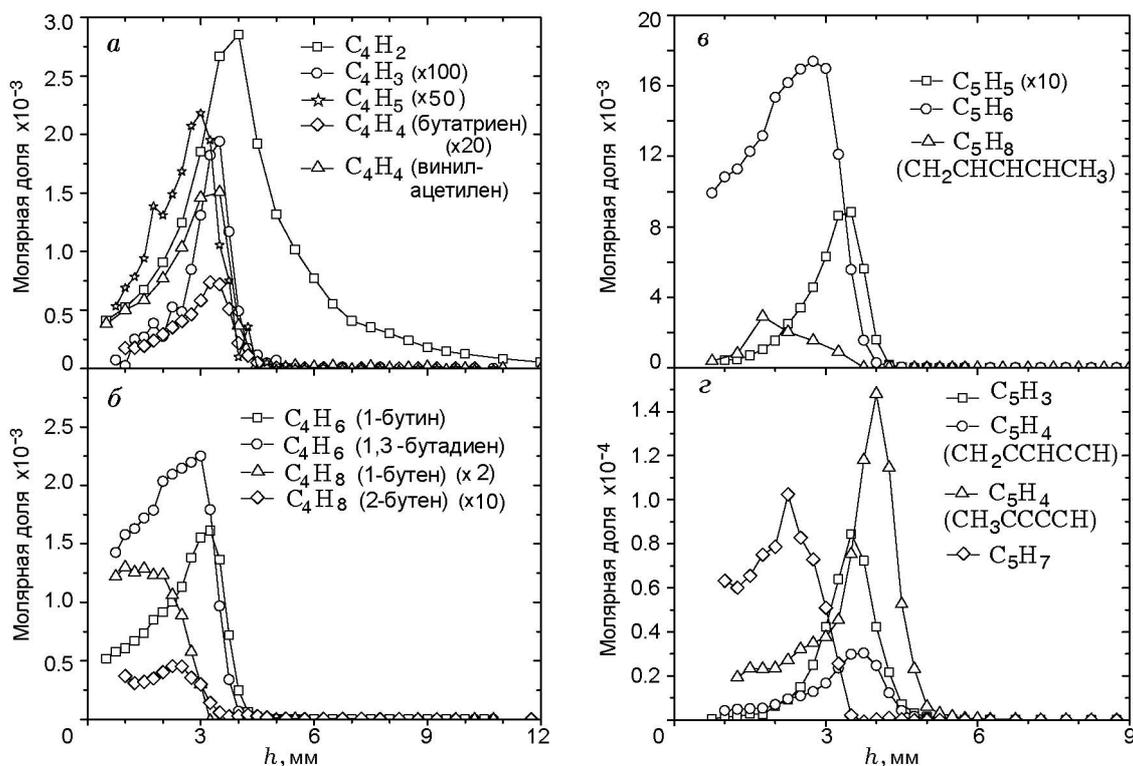


Рис. 6. Измеренные профили молярных долей C_4H_2 , C_4H_3 , C_4H_4 (винилацетилен и бутатриен), C_4H_5 (а); C_4H_6 (1,3-бутадиен и 1-бутин) и C_4H_8 (1- и 2-бутен) (б); C_5H_5 , C_5H_6 , C_5H_8 (1,3-пентадиен) (в); C_5H_3 , C_5H_4 ($CH_2CCCHCH$ и $CH_3CCCHCH$) и C_5H_7 (з) (данные работы [22])

Данные рис. 5,а показывают, что основным путем образования бензола в обоих механизмах является рекомбинация двух пропаргильных радикалов, что совсем неудивительно. Менее важны для обоих пламен вклады реакций фенила и стирола из механизма [57]. Реакции расходования бензола различны в разных пламенах, при этом наблюдается тенденция роста молекул с образованием ароматических соединений, таких как стирол в модели [57], особенно в пламени пропена, и разложения на меньшие соединения, такие как пропаргил в пламени циклопентена. Результаты анализа чувствительности (см. рис. 5,б) свидетельствуют о вкладах радикалов, которые могут легко образоваться из соответствующих горючих. Пропаргил доминирует в синтезе бензола в обоих пламенах по обеим моделям, а реакции с участием соединений C_3 (C_3H_6 , C_3H_5 , a - C_3H_4 и p - C_3H_4) играют важную роль в пламени пропена, причем реакции с участием C_5H_5 важны также в пламени циклопентена. Под этим углом зрения в работе [46] было проанализировано образование ароматических соединений до нафталина. Авторы пришли к выводу,

что ключевые реакции, ведущие к образованию ароматических соединений с двумя циклами, требуют дальнейшего изучения, поскольку рассчитанные и измеренные отношения отличаются более чем на порядок.

Начальные стадии образования небольших ароматических соединений в богатых пламенах циклопентена изучались в работе [22] методом пучковой масс-спектрометрии с фотоионизацией. Было идентифицировано множество соединений и рассмотрены вклады различных изомеров, например, C_7H_6 и C_7H_8 . Были экспериментально определены молярные доли большого числа промежуточных и конечных соединений. Во многих случаях результаты работ [46, 22] и более ранних исследований [58] согласуются друг с другом в пределах общей точности измерений, которая зависит от знания энергий и сечений ионизации, фрагментации и совпадения участков спектров. В качестве примера на рис. 6 представлены профили молярных долей ряда промежуточных соединений, содержащих 4 или 5 атомов углерода. Подробности их идентификации и оценки их концентраций приведены в работе [22], из которой следует,

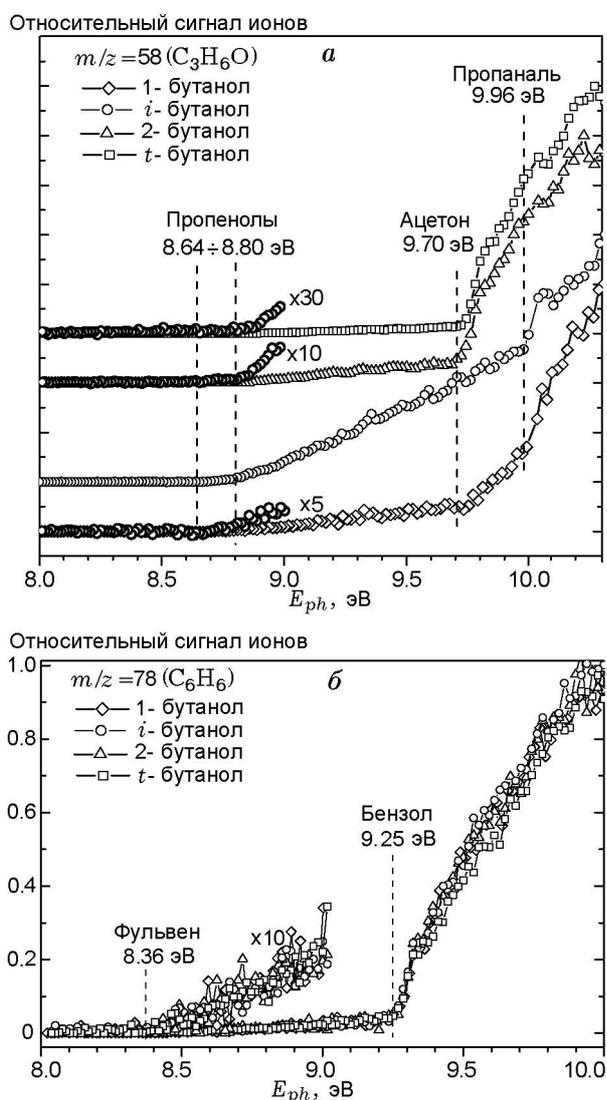


Рис. 7. Кривые эффективности фотоионизации для пиков $m/z = 58$ (C_3H_6O) (а) и $m/z = 78$ (C_6H_6) (б), измеренные в четырех пламенах бутанола (данные работы [27])

что в этих условиях образуется богатейший состав продуктов, включая изомеры, впервые обнаруженные в этом пламени. Идентификация значительного количества соединений C_2 , C_3 , C_4 и C_5 в пламени делает некоторые пути образования бензола (и более тяжелых ароматических соединений) правдоподобными, как это обсуждалось ранее по результатам анализа реакционных путей и анализа чувствительности [46]. Эти данные, по нашему предположению, будут полезны для дальнейшего анализа кинетики и моделирования пламен.

Изучение оксигенатов как горючих или добавок методом масс-спектрометрии

В работах [25–32] аналогичными экспериментальными методами изучались пламена ряда оксигенатов и смесей углеводородов с оксигенатами при низком давлении. Была выявлена важность строения молекулы самой по себе и влияние компонентов горючего на состав промежуточных соединений и особенно на образование веществ, способных загрязнять окружающую среду. Продемонстрированы возможности изомерных горючих практически в одинаковых условиях: в работе [29] — для двух сложных эфиров, в работе [27] — для четырех изомеров бутанола, в работе [32] — для пламен смесей пропена с этанолом или диметиловым эфиром. Общие характеристики этих пламен очень близки: конечные температуры и концентрации большинства компонентов почти совпадают. Таким образом, энергетическая эффективность топлива и количество образующегося CO_2 (в этих пламенах) будут почти одинаковы, а химические эффекты усилены, что может повлиять на образование загрязнителей окружающей среды. На рис. 7 приведены результаты исследований [27]. Были идентифицированы различные фенолы и альдегиды, имеющие пик в масс-спектре $m/z = 58$, которые правдоподобно показывают положение группы OH в исходной молекуле топлива. Интересно, что такие различия не видны при образовании бензола как первого ароматического цикла.

Ситуация еще сложнее для смесей топлив, в которых промежуточные соединения могут образоваться или из углеводорода, или из оксигената, или из обоих топлив. При введении добавок этанола в богатые пламена пропена наблюдалось снижение концентрации предшественников бензола вследствие увеличения образования альдегидов [26, 31]. На рис. 8 приведены молярные доли формальдегида и ацетальдегида по мере замещения основного горючего пропена соответственно этанолом и диметиловым эфиром [32]. Снова эксперимент был поставлен таким образом, чтобы выделить химические эффекты, которые различны для каждой добавки. Было бы заблуждением делать обобщение о том, что увеличение доли оксигенатов в топливе благоприятствует образованию альдегидов. Более интересно, что наблюдается обратная тенденция для ацетальдегида, который не является прямым продуктом горения диметилового эфира и концентрация кото-

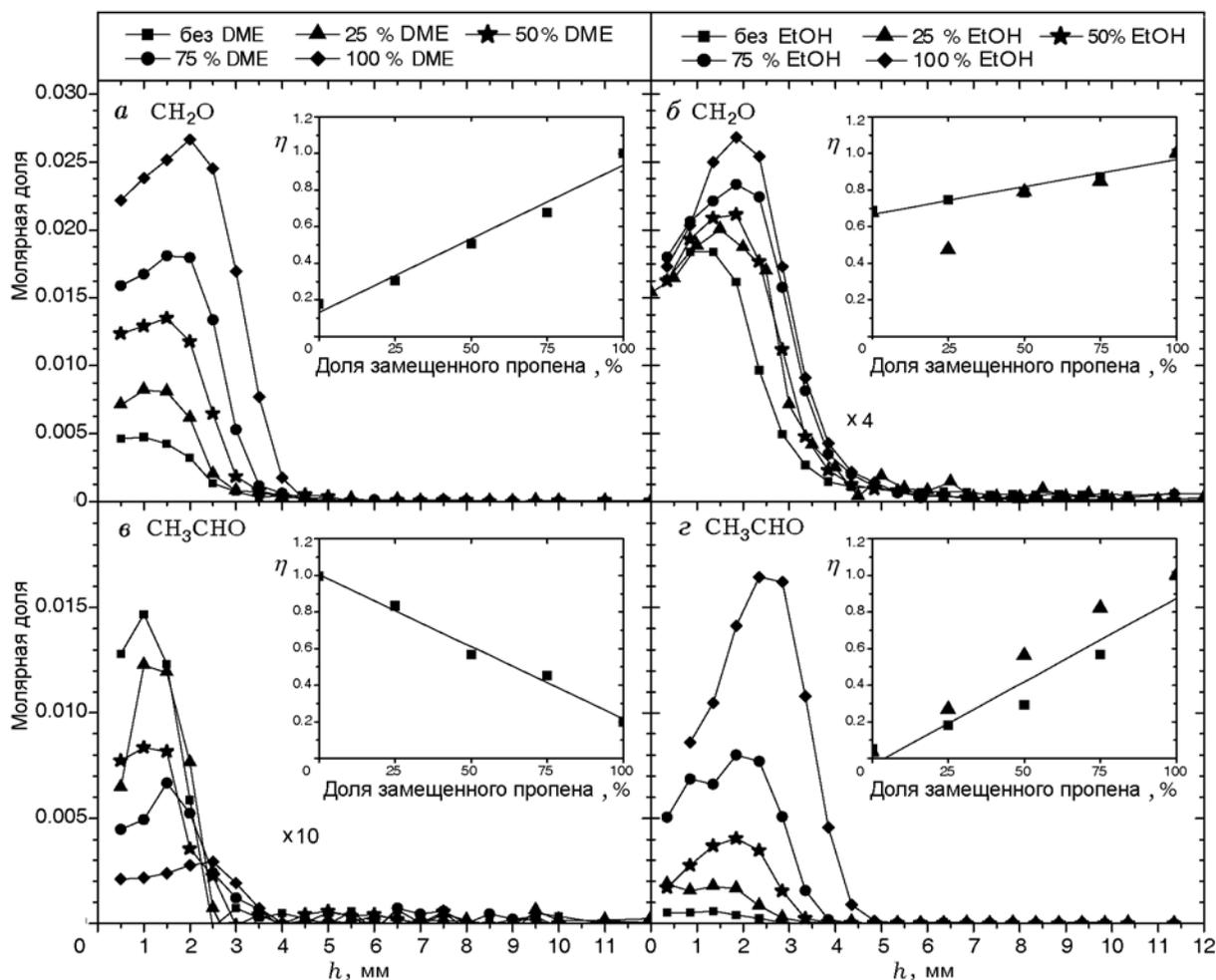


Рис. 8. Профили молярных долей формальдегида и ацетальдегида в пламенах смесевых горючих топлив диметилвый эфир/пропен (*а, б*) и этанол/пропен (*в, г*) (данные работы [32]):

б, в — для облегчения сравнения молярные доли умножены соответственно на 4 и 10; DME — диметилвый эфир, EtOH — этанол, η — отношение максимальных концентраций

рого уменьшается по мере увеличения концентрации диметилвого эфира. Результаты этих и других исследований ожидают детального моделирования и анализа, которые уже предприняты в работах [28, 59]. Все больше внимания уделяется исследованию кинетики горения топлив на основе оксигенатов [60–63].

В настоящее время аналогичные экспериментальные подходы внедряются в изучение горения потенциально биогенных горючих, содержащих азотсодержащие функциональные группы. Мы изучили образование азотсодержащих промежуточных и конечных продуктов горения предварительно перемешанных смесей с морфолином [33], который является одновременно вторичным амином и простым эфиром. Комбинация нескольких масс-

спектрометрических методик показала свою эффективность в случае, когда требуется различить возрастающее число сигналов при одном и том же отношении массы к заряду. Было установлено образование соединений NO, NH₃, HCN, HNCO, H₂CO и большого количества промежуточных и конечных продуктов. Сделана попытка рационально объяснить их обнаружение, принимая во внимание отрыв атома водорода и разрыв по β -связи [33]. Поскольку интерес к альтернативным топливам биологического и другого происхождения растет, возможно, следует уделить внимание и соединениям с другими функциональными группами, чтобы определить образование нежелательных выбросов при горении и изучить экспериментально и теоретически химию горения. Эти исследо-

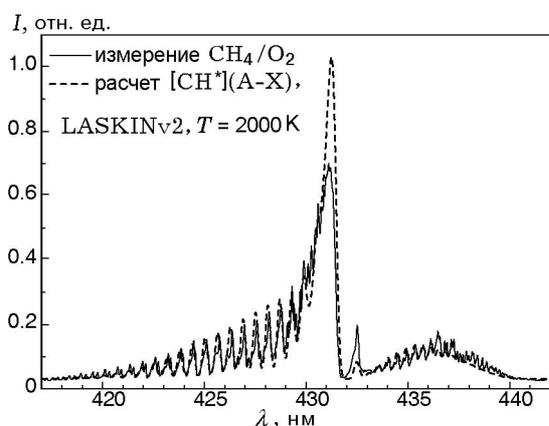


Рис. 9. Хемилюминесценция CH^* в стехиометрическом пламени метан/кислород при атмосферном давлении

вания должны сопровождать или предшествовать широкому внедрению новых соединений в практику.

Хемилюминесценция — эксперимент и моделирование

Излучаемый пламенем свет оказывается все более полезным в качестве недорогого сенсора, обеспечивающего информацию о фактическом состоянии процесса [34, 37–40]. Часто предлагаются эмпирические соотношения между условиями горения и интенсивностью или соотношением интенсивностей сигналов хемилюминесцирующих соединений. Образование и дезактивация соединений в возбужденных состояниях определяют не только форму, но

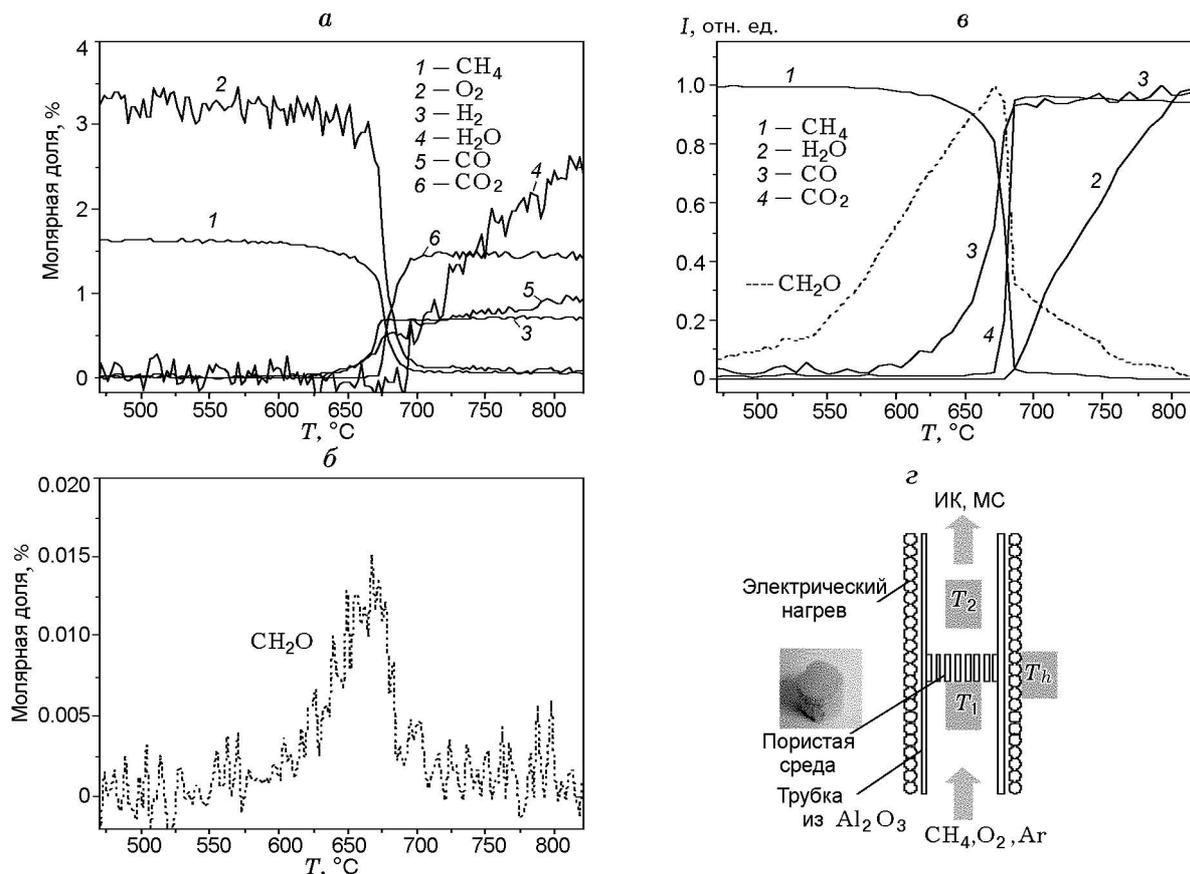


Рис. 10. Низкотемпературное горение сильно разбавленной смеси метана (1.67 %), кислорода (3.33 %), аргона (95 %) (расход 0.5 л/мин) при давлении 1 бар, нагреваемой со скоростью 10 К/мин до 1187 К:

a, б — молярные доли основных компонентов пламени (*a*) и формальдегида (*б*) (по данным квадрупольного масс-спектрометра), *в* — инфракрасные спектры компонентов пламени (инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье), *г* — реактор для сжигания; ИК — инфракрасное излучение, МС — к масс-спектрометру

и интенсивность наблюдаемого спектра. Спектры, однако, не вполне понятны и требуют большого внимания. Мы начали изучать хемилюминесценцию нескольких радикалов во всех спектроскопических подробностях, чтобы понять их релаксацию за счет столкновения. Эксперименты были дополнены численным моделированием с применением программы LASKINv2 [47], созданной для моделирования передачи энергии столкновений в лазерной индуцированной флюоресценции [64]. Программа была модернизирована для того, чтобы описать возникающие временные и спектральные распределения в возбужденном хемилюминесцирующем радикале, который подвергается столкновениям с компонентами пламени в обычных условиях горения. В настоящее время программа включает OH^* , CH^* (оба состояния А и В), C_2^* и позволяет с хорошей точностью предсказывать важные тенденции в ожидаемой вращательной структуре спектра хемилюминесценции. Все сказанное иллюстрирует рис. 9, где показана эмиссия CH^* полосы А–Х в стехиометрическом пламени метана при атмосферном давлении. Совпадение экспериментальных данных с предсказанием программы вполне удовлетворительное. Следует отметить, что видимая температура распределения не совпадает с реальной температурой пламени, типично хемилюминесцирующие радикалы образуются с избытком тепловой энергии. Промежуточные соединения также пока недоступны на абсолютной шкале, и требуются дальнейшие эксперименты, чтобы установить особенности хемилюминесценции исходя из спектральных, а не эмпирических принципов.

Низкотемпературное горение метана

Обсуждается стратегия применения горения при низкой температуре с целью достичь низкого уровня вредных выбросов и высокой эффективности процесса. Поскольку большинство кинетических моделей горения проверены на применимость при более высоких температурах, необходимо провести эксперименты в подобных условиях при низкой температуре. На рис. 10 приведены результаты по низкотемпературному горению [65] сильно разбавленного потока (0.5 л/мин) смеси метана (1.67 %), кислорода (3.33 %) и аргона (95 %) при атмосферном давлении и температуре 1200 К. Температуры T_1 и T_2 , измеренные в пористой среде и на выходе реактора соответственно, по-

казали одинаковые тенденции. На рис. 10, а, б представлены результаты, полученные с применением квадрупольного масс-спектрометра. Горение начинается примерно при 923 К, при этом метан и кислород расходуются, а H_2 , CO , CO_2 и H_2O образуются. Фоновый азот из окружающего пламя воздуха, который не может быть отделен от CO , вычитался из общего сигнала для свежей смеси (где нет CO). Интересно, что образование продуктов, особенно воды, происходит не одновременно. Данные подтверждены результатами измерений инфракрасного спектра с преобразованием Фурье и приведены на рис. 10, в в виде нормированных на единицу интенсивностей. Профили концентрации H_2O , полученные разными методами, хорошо согласуются между собой. Это означает, что постепенное, замедленное образование воды действительно имеет место и не связано только с возможной ее потерей из-за конденсации в канале аналитического прибора.

Также представляет интерес последовательное образование формальдегида и CO (рис. 10, б, в). Это косвенно указывает на протекание гетерогенных реакций (в пористой среде, схему экспериментальной установки см. на рис. 10, г) раннего образования формальдегида, который может образовывать CO . Данные масс-спектрометрии и инфракрасной спектроскопии по концентрации формальдегида очень хорошо согласуются между собой. Использование специальных горелок для стабилизации сильно разбавленных пламен с применением подогретого воздуха, которые могли бы быть сконструированы для достижения температуры пламени 1500 К и ниже, по-видимому, является самым простым и доступным способом реализации низкотемпературного горения. Обнаружение радикалов в таких пламенах вполне достижимо при применении спаренных масс-спектрометрических методик *in situ* (описанных выше). При этом можно было бы измерять большой набор параметров при варьировании стехиометрии, времени реакции и разбавления, что позволило бы проверять применимость механизма.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе показано, каким образом спектроскопические и масс-спектрометрические измерения в сочетании с численным моделированием помогают анализировать различные аспекты детальной химии горения.

Чтобы добиться понимания образования возможных вредных выбросов при горении традиционных топлив и альтернативных топлив на основе оксигенатов (или их смесей), необходимо располагать надежными кинетическими моделями, описывающими их горение. Для проверки применимости таких моделей необходимы экспериментальные данные по концентрации компонентов пламени, которые часто получают при изучении в лабораторных условиях плоских, ламинарных пламен предварительно перемешанных смесей. Современные концепции горения основаны (частично) на результатах исследования горения предварительно перемешанных смесей и переносе результатов исследования лабораторных пламен на практические устройства, хотя эти модели, по-видимому, не представляются правдоподобными. В то время как основные особенности структуры пламен углеводородов хорошо представлены во многих работах по моделированию, исследование горения оксигенатов и их смесей с углеводородами еще только начинается.

В горении углеводородов остались неисследованными проблемы образования небольших полиароматических углеводородов. В горении оксигенатов представляет интерес исследовать, как структура молекул горючего влияет на состав промежуточных соединений. Возможно, что уменьшение концентрации ароматических соединений приведет к образованию других опасных веществ, в том числе альдегидов. Выбранные примеры (некоторые из предыдущих работ) показывают возможности уникальных комбинаций имеющихся методик. Особенность данной работы состоит в применении методик для анализа химии горения. Предпочтительное измерение соотношений концентраций, а не их абсолютных значений в практически идентичных по составу пламенах различных топлив и их сравнение с данными моделирования были направлены на выявление источников ошибок. Химические эффекты, касающиеся состава промежуточных соединений, углубленно изучались путем исследования пар и групп пламен изомерных топлив в одинаковых условиях. Это гарантирует сохранение неизменными основных характеристик горения: температура, положение зоны пламени и концентрации продуктов, т. е. эффективность и выброс CO_2 . Такой подход представляет альтернативу подхо-

ду авторов [9], которые с давних пор изучали пламена неперемешанных смесей с добавками различных химикатов, в том числе изомеров [66, 67]. Оба подхода могут успешно дополнять друг друга. Обсуждение альтернативных топлив проводилось с позиций новой концепции горения, соответствующей требуемым граничным условиям применения топлив и низкому уровню выбросов. Хемилюминесценция рассматривалась как многообещающий источник информации и способ управления процессами горения. В большинстве современных работ эмиссия возбужденных радикалов в пламени используется в эмпирических зависимостях. Нам предстояло установить зависимость наблюдаемых спектральных особенностей и интенсивности хемилюминесценции от сложных процессов. Мы показали, как данные об этих фундаментальных аспектах могут быть получены из сочетания результатов эксперимента и моделирования. Показано, что передовые методы диагностики горения могут применяться в более широком диапазоне условий, например при низких температурах, где подавлено образование оксидов азота. Информация о кинетике горения в этих условиях должна позволить проверку применимости существующих механизмов горения.

Авторы благодарят членов их собственной группы в Бильфельде Р. Брокхинке, М. Летцгуса, М. Кёлера, А. Зайпель, М. Хойзинг и П. Нау за их вклад в проведение экспериментов методами лазерной диагностики и хемилюминесценции, а также П. Освальда, У. Штрукмайера и А. Лукассена за проведение масс-спектрометрических измерений. Авторы благодарят Н. Бахлавана за его вклад в исследование низкотемпературного горения. Авторы благодарят студентов, участвовавших в проведении экспериментов, а также Х. Ватербёра. Работа выполнена при финансовой поддержке Немецкого научно-исследовательского объединения (контракты КО 1363/18-3, РАК 116/1 и 116/2 TP3 и SFB 686 TP B3). К. Косе-Хёингхаус выражает благодарность Фонду химической промышленности за финансирование части этих исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Department** of Energy, USA. — Information available at: <http://www.doe.gov/energysources/fossilfuels.htm> (accessed 07/08/08).

2. **Basic Research Needs for Clean and Efficient Combustion of 21st Century Transportation Fuels: Report on the Workshop held by the Office of Basic Energy Sciences of the Department of Energy, Washington, USA, November 2006.** — Available at: http://www.sc.doe.gov/bes/reports/files/CTF_rtp.pdf (accessed 07/08/08).
3. **IPCC Fourth Assessment Report Climate Change 2007, Intergovernmental Panel on Climate Change, November 2007.** — Available at: <http://www.ipcc.ch/ipccreports/ar4-syr.htm> (accessed 07/08/08).
4. **Demirbas A.** Progress and recent trends in bio-fuels // *Prog. Energy Combust. Sci.* — 2007. — V. 33. — P. 1–18.
5. **Agarwal A. K.** Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines // *Ibid.* — P. 233–271.
6. **Graboski M. S., McCormick R. L.** Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines // *Prog. Energy Combust. Sci.* — 1998. — V. 24. — P. 125–164.
7. **Ribeiro N. M., Pinto A. C., Quintella C. M., da Rocha G. O., Teixeira L. S. G., Guarieiro L. L. N., do Carmo Rangel M., Veloso M. C. C., Rezende M. J. C., da Cruz, M. S., de Oliveira A. M., Torres E. A., de Andrade J. B.** The role of additives for diesel and diesel blended (ethanol or biodiesel) fuels: A review // *Energy Fuels.* — 2007. — V. 21. — P. 2433–2445.
8. **Miller J. A., Pilling M. J., Troe J.** Unravelling combustion mechanisms through a quantitative understanding of elementary reactions // *Proc. Combust. Inst.* — 2005. — V. 30. — P. 43–88.
9. **McEnally C. S., Pfefferle L. D., Atakan B., Kohse-Höinghaus K.** Studies of aromatic hydrocarbon formation mechanisms in flames: Progress towards closing the fuel gap // *Prog. Energy Combust. Sci.* — 2006. — V. 32. — P. 247–294.
10. **Richter H., Howard J. B.** Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot — a review of chemical reaction pathways // *Prog. Energy Combust. Sci.* — 2000. — V. 26. — P. 565–608.
11. **Kohse-Höinghaus K., Barlow R. S., Aldén M., Wolfrum J.** Combustion at the focus: Laser diagnostics and control // *Proc. Combust. Inst.* — 2005. — V. 30. — P. 89–123.
12. **Applied Combustion Diagnostics / K. Kohse-Höinghaus, J. B. Jeffries (Eds).** — New York: Taylor & Francis, 2002.
13. **Cheskis S.** Quantitative measurements of absolute concentrations of intermediate species in flames // *Prog. Energy Combust. Sci.* — 1999. — V. 25. — P. 233–252.
14. **Mercier X., Therssen E., Pauwels J. F., Desgroux P.** Measurements of absolute concentration profiles of C₂ in non-sooting and sooting diffusion flames by coupling cavity ring-down spectroscopy and laser induced fluorescence // *Proc. Combust. Inst.* — 2005. — V. 30. — P. 1655–1663.
15. **Biordi J. C.** Molecular beam mass spectrometry for studying the fundamental chemistry of flames // *Prog. Energy Combust. Sci.* — 1977. — V. 3. — P. 151–173.
16. **Cool T. A., Nakajima K., Mostefaoui T. A., Qi F., McIlroy A., Westmoreland P. R., Law M. E., Poisson L., Peterka D. S., Ahmed M.** Selective detection of isomers with photoionization mass spectrometry for studies of hydrocarbon flame chemistry // *J. Chem. Phys.* — 2003. — V. 119. — P. 8356–8365.
17. **Cool T. A., McIlroy A., Qi F., Westmoreland P. R., Poisson L., Peterka D. S., Ahmed M.** Photoionization mass spectrometer for studies of flame chemistry with a synchrotron light source // *Rev. Sci. Instr.* — 2005. — V. 76. — P. 094102.
18. **Huang C., Wei L., Yang B., Wang J., Li Y., Sheng L., Zhang Y., Qi F.** Lean premixed gasoline/oxygen flame studied with tunable synchrotron vacuum UV photoionization // *Energy Fuels.* 2006. — V. 20. — P. 1505–1513.
19. **Taatjes C. A., Hansen N., McIlroy A., Miller J. A., Senosiain J. P., Klippenstein S. J., Qi F., Sheng L., Zhang Y., Cool T. A., Wang J., Westmoreland P. R., Law M. E., Kasper T., Kohse-Höinghaus K.** Enols are common intermediates in hydrocarbon oxidation // *Science.* — 2005. — V. 308. — P. 1887–1889.
20. **Taatjes C. A., Hansen N., Osborn D. L., Kohse-Höinghaus K., Cool T. A., Westmoreland P. R.** «Imaging» combustion chemistry via multiplexed synchrotron photoionization mass spectrometry // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2008. — V. 10. — P. 20–34.
21. **Hansen N., Cool T. A., Westmoreland P. R., Kohse-Höinghaus K.** Recent contributions of flame-sampling molecular-beam mass spectrometry to a fundamental understanding of combustion chemistry // *Prog. Energy Combust. Sci.* — 2009. — V. 35. — P. 168–191.
22. **Hansen N., Kasper T., Klippenstein S. J., Westmoreland P. R., Law M. E., Taatjes C. A., Kohse-Höinghaus K., Wang J., Cool T. A.** Initial steps of aromatic ring formation in a laminar premixed fuel-rich cyclopentene flame // *J. Phys. Chem. A.* — 2007. — V. 111. — P. 4081–4092.
23. **Law M. E., Westmoreland P. R., Cool T. A., Wang J., Hansen N., Taatjes C. A., Kasper T.** Benzene precursors and formation routes in a stoichiometric cyclohexane flame // *Proc. Combust. Inst.* — 2007. — V. 31. — P. 565–573.

24. Hansen N., Klippenstein S. J., Westmoreland P. R., Kasper T., Kohse-Höinghaus K., Wang J., Cool T. A. A combined ab initio and photoionization mass spectrometric study of polyynes in fuel-rich flames // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2008. — V. 10. — P. 366–374.
25. Li Y., Wei L., Tian Z., Yang B., Wang J., Zhang T., Qi F. A comprehensive experimental study of low-pressure premixed C₃-oxygenated hydrocarbon flames with tunable synchrotron photoionization // *Combust. Flame.* — 2008. — V. 152. — P. 336–359.
26. Kasper T. S., Oßwald P., Kamphus M., Kohse-Höinghaus K. Ethanol flame structure investigated by molecular beam mass spectrometry // *Combust. Flame.* — 2007. — V. 150. — P. 220–231.
27. Yang B., Oßwald P., Li Y., Wang J., Wei L., Tian Z., Qi F., Kohse-Höinghaus K. Identification of combustion intermediates in isomeric fuel-rich premixed butanol-oxygen flames at low pressure // *Combust. Flame.* — 2007. — V. 148. — P. 198–209.
28. Cool T. A., Wang J., Hansen N., Westmoreland P. R., Dryer F. L., Zhao Z., Kazakov A., Kasper T., Kohse-Höinghaus K. Photoionization mass spectrometry and modeling studies of the chemistry of fuel-rich dimethyl ether flames // *Proc. Combust. Inst.* — 2007. — V. 31. — P. 285–293.
29. Oßwald P., Struckmeier U., Kasper T., Kohse-Höinghaus K., Wang J., Cool T. A., Hansen N., Westmoreland P. R. Isomer-specific fuel destruction pathways in rich flames of methyl acetate and ethyl formate and consequences for the combustion chemistry of esters // *J. Phys. Chem. A.* — 2007. — V. 111. — P. 4093–4101.
30. Kasper T., Struckmeier U., Oßwald P., Kohse-Höinghaus K. Structure of a stoichiometric propanal flame at low pressure // *Proc. Combust. Inst.* — 2009. — V. 32. — P. 1285–1292.
31. Kohse-Höinghaus K., Oßwald P., Struckmeier U., Kasper T., Hansen N., Taatjes C. A., Wang J., Cool T. A., Gon S., Westmoreland P. R. The influence of ethanol addition on premixed fuel-rich propene — oxygen — argon flames // *Proc. Combust. Inst.* — 2007. — V. 31. — P. 1119–1127.
32. Wang J., Struckmeier U., Yang B., Cool T. A., Oßwald P., Kohse-Höinghaus K., Kasper T., Hansen N., Westmoreland P. R. Isomer-specific influences on the composition of reaction intermediates in dimethyl ether/propene and ethanol/propene flames // *J. Phys. Chem. A.* — 2008. — V. 112. — P. 9255–9265.
33. Lucassen A., Oßwald P., Struckmeier U., Kohse-Höinghaus K., Kasper T., Hansen N., Cool T. A., Westmoreland P. R. Species identification in a laminar premixed low-pressure flame of morpholine as a model substance for oxygenated nitrogen-containing fuels // *Proc. Combust. Inst.* — 2008. — V. 32. — P. 1269–1276.
34. Biagioli F., Güthe F., Schuermans B. Combustion dynamics linked to flame behaviour in a partially premixed swirled industrial burner // *Exp. Thermal Fluid Sci.* — 2008. — V. 32. — P. 1344–1353.
35. Drake M. C., Haworth D. C. Advanced gasoline engine development using optical diagnostics and numerical modeling // *Proc. Combust. Inst.* — 2007. — V. 31. — P. 99–124.
36. De Joannon M., Cavaliere A., Faravelli T., Ranzi E., Sabea P., Tregrossi A. Analysis of process parameters for steady operation in methane mild combustion technology // *Proc. Combust. Inst.* — 2005. — V. 30. — P. 2605–2612.
37. Candel S. Combustion dynamics and control: progress and challenges // *Proc. Combust. Inst.* — 2002. — V. 29. — P. 1–28.
38. Hardalupas Y., Orain M., Panoutsos C. S., Taylor A. M. K. P., Olofsson J., Seyfried H., Richter M., Hult J., Aldén M., Hermann F., Klingmann J. Chemiluminescence sensor for local equivalence ratio of reacting mixtures of fuel and air (FLAMESEEK) // *Appl. Thermal Eng.* — 2004. — V. 24. — P. 1619–1632.
39. Gopalakrishnan P., Bobba M. K., Seitzman J. M. Controlling mechanisms for low NO_x emissions in a non-premixed stagnation point reverse flow combustor // *Proc. Combust. Inst.* — 2007. — V. 31. — P. 3401–3408.
40. Kojima J., Ikeda Y., Nakajima T. Basic aspects of OH (A), CH (A) and C₂ (d) chemiluminescence in the reaction zone of laminar methane — air premixed flames // *Combust. Flame.* — 2005. — V. 140. — P. 34–45.
41. Smith G. P., Park C., Luque J. A note on chemiluminescence in low-pressure hydrogen and methane-nitrous oxide flames // *Combust. Flame.* — 2005. — V. 140. — P. 385–389.
42. De Vries J., Hall J. M., Simmons S. L., Rickard M. J. A., Kalitan D. M., Petersen E. L. Ethane ignition and oxidation behind reflected shock waves // *Combust. Flame.* — 2007. — V. 150. — P. 137–150.
43. Schocker A., Kohse-Höinghaus K., Brockhinke A. Quantitative determination of combustion intermediates with cavity ring-down spectroscopy: systematic study in propene flames near the soot-formation limit // *Appl. Optics.* — 2005. — V. 44. — P. 6660–6672.
44. Hartlieb A. T., Atakan B., Kohse-Höinghaus K. Temperature measurement in fuel-rich non-sooting low-pressure hydrocarbon flames // *Appl. Phys. B.* — 2000. — V. 70. — P. 435–445.
45. Bessler W. G., Schulz C. Quantitative multi-line NO-LIF temperature imaging // *Appl. Phys. B.* — 2004. — V. 78. — P. 519–533.

46. **Kamphus M., Braun-Unkhoff M., Kohse-Höinghaus K.** Formation of small PAHs in laminar premixed low-pressure propene and cyclopentene flames: Experiment and modeling // *Combust. Flame*. 2008. — V. 52. — P. 28–59.
47. **Letzger M., Brockhinke A., Kohse-Höinghaus K.** LASKINv2 — a simulation program for time-resolved LIF-spectra, Bielefeld University, Chemistry Department, Physical Chemistry 1. — Available at: <http://pcl.uni-bielefeld.de/laskin> (accessed 07/08/08).
48. **Hindmarsh A. C., Brown P. N., Grant K. E., Lee S. L., Serban R., Shumaker D. E., Woodward C. S.** SUNDIALS: Suite of nonlinear and differential/algebraic equation solvers // *ACM Trans. Math. Software*. — 2005. — V. 31. — P. 363–396.
49. **Bahlawane N.** Kinetics of methane combustion over CVD-made cobalt catalysts // *Appl. Catalysis B*. — 2006. — V. 67. — P. 168–176.
50. **Richter H., Granata S., Green W. H., Howard J. B.** Detailed modeling of PAH and soot formation in a laminar premixed benzene/oxygen/argon low-pressure flame // *Proc. Combust. Inst.* — 2005. — V. 30. — P. 1397–1405; The mechanism is available at: <http://web.mit.edu/anish/www/MITcomb.html> (accessed 07/08/08).
51. **LIFBASE:** Database and spectral simulation program / Luque J., Crosley D. R., 1998 // SRI Report No. MP 98-021; The current version 2.0 is available at: <http://www.sri.com/psd/lifbase/> (accessed 07/15/2008).
52. **Hartlieb A. T., Atakan B., Kohse-Höinghaus K.** Effects of a sampling quartz nozzle on the flame structure of a fuel-rich low-pressure propene flame // *Combust. Flame*. — 2000. — V. 121. — P. 610–624.
53. **Cattolica R. J., Yoon S., Knuth E. L.** OH concentration in an atmospheric-pressure methane — air flame from molecular-beam mass spectrometry and laser-absorption spectroscopy // *Combust. Sci. Technol.* — 1982. — V. 28. — P. 225–239.
54. **Desgroux P., Gasnot L., Pauwels J. F., Sochet L. R.** Correction of LIF temperature measurements for laser absorption and fluorescence trapping in a flame. Application to the thermal perturbation study induced by a sampling probe // *Appl. Phys. B*. — 1995. — V. 61. — P. 401–407.
55. **Bittner J. D., Howard J. B.** Composition profiles and reaction mechanisms in a near-sooting premixed benzene/oxygen/argon flame // *Proc. Combust. Inst.* — 1981. — V. 18. — P. 1105–1116.
56. **Heusing M.** Temperatur-imaging durch laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie an Stickstoffmonoxid // Bachelor Thesis. — Bielefeld University, July 2008.
57. **Hu D., Braun-Unkhoff M., Frank P.** Modeling study of soot formation at high pressures // *Combust. Sci. Technol.* — 1999. — V. 149. — P. 79–94.
58. **Lamprecht A., Atakan B., Kohse-Höinghaus K.** Fuel-rich flame chemistry in low-pressure cyclopentene flames // *Proc. Combust. Inst.* — 2000. — V. 28. — P. 1817–1824.
59. **Westbrook C. K., Pitz W. J., Westmoreland P. R., Dryer F. L., Chaos M., Oßwald P., Kohse-Höinghaus K., Cool T. A., Wang J., Yang B., Hansen N., Kasper T.** A detailed chemical kinetic reaction mechanism for oxidation of four small alkyl esters in laminar premixed flames // *Proc. Combust. Inst.* — 2008. — V. 32. — P. 221–228.
60. **Wu J., Song K. H., Litzinger T., Lee S. Y., Santoro R., Linevsky M., Colket M., Liscinsky D.** Reduction of PAH and soot in premixed ethylene — air flames by addition of ethanol // *Combust. Flame*. — 2006. — V. 144. — P. 675–687.
61. **Zhao Z., Chaos M., Kazakov A., Dryer F. L.** Thermal decomposition reaction and comprehensive kinetic model of dimethyl ether // *Intern. J. Chem. Kin.* — 2008. — V. 40. — P. 1–18.
62. **Dooley S., Curran H. J., Simmie J. M.** Autoignition measurements and a validated kinetic model for the biodiesel surrogate, methyl butanoate // *Combust. Flame*. — 2008. — V. 153. — P. 2–32.
63. **Gaïl S., Sarathy S. M., Thomson M. J., Diévert P., Dagaut P.** Experimental and chemical kinetic modeling study of small methyl esters oxydation: Methyl (E)-2-butenate and methyl butanoate // *Combust. Flame*. — 2008. — V. 155. — P. 635–650.
64. **Brockhinke A., Lenhard U., Bültner A., Kohse-Höinghaus K.** Energy transfer in the OH $A_2\Sigma^+$ state: The role of polarization and of multi-quantum energy transfer // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2005. — V. 7. — P. 874–881.
65. **Struckmeier U., Bahlawane N., Kohse-Höinghaus K.** Unpublished results, 2008.
66. **McEnally C. S., Pfefferle L. D.** The effects of dimethyl ether and ethanol on benzene and soot formation in ethylene nonpremixed flames // *Proc. Combust. Inst.* — 2007. — V. 31. — P. 603–610.
67. **McEnally C. S., Pfefferle L. D.** Fuel decomposition and hydrocarbon growth processes for oxygenated hydrocarbons: butyl alcohols // *Proc. Combust. Inst.* — 2005. — V. 30. — P. 1363–1370.

Поступила в редакцию 25/X 2008 г.