

УДК 541.124

## ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК *n*-БУТАНОЛА НА ОБРАЗОВАНИЕ $C_3H_3$ ПРИ ГОРЕНИИ *n*-БУТАНА<sup>1</sup>

© 2019 г. М. Li<sup>1</sup>, \* G. Xu<sup>1</sup>, Y. Zhao<sup>1</sup>, G. Li<sup>1</sup>, Zh. Wang<sup>2</sup><sup>1</sup>School of Automotive Engineering, Changshu Institute of Technology, Changshu, Jiangsu 215500, P. R. China<sup>2</sup>School of Automotive and Traffic Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang, Jiangsu 212013, P. R. China

\*E-mail: lmd-fj@163.com

Поступила в редакцию 10.04.2018 г.

После доработки 02.07.2018 г.

Принята к публикации 20.08.2018 г.

Изучено влияние варьирования мольной доли *n*-бутанола ( $R_b$ ) в смесях *n*-бутанол/*n*-бутан на образование пропаргильных радикалов  $C_3H_3$  (важного прекурсора бензола) при горении смесей. Развита детальная кинетическая модель горения смесей *n*-бутанол/*n*-бутан и рассчитаны пламена в предварительно приготовленных смесях *n*-бутанол/*n*-бутан при эквивалентном отношении компонентов 1.5, начальном давлении 1.0 атм и температурном интервале 800–2000 К в реакторе идеального смешения (PSR) при варьировании  $R_b$  от 0 до 1.0. Показано, что в условиях экспериментов пиковое значение мольной доли  $C_3H_3$  нелинейно уменьшается при возрастании  $R_b$ . Вследствие взаимодействия продуктов горения *n*-бутана и *n*-бутанола в процессе горения реальная пиковая мольная доля  $C_3H_3$  выше, чем теоретическое значение. Анализ скоростей образования продуктов (ROP) показывает, что число  $\beta$ -углеродных атомов в молекуле *n*-бутана и *n*-бутанола влияет на эффективность отщепления атомов Н при образовании 2-бутил ( $sC_4H_9$ ) и  $C_4H_8OH-3$  ( $CH_3^*CH-CH_2-CH_2-OH$ ) – двух основных источников  $C_3H_3$ . Для *n*-бутана и *n*-бутанола основной путь образования  $C_3H_3$  из пропилена ( $C_3H_6$ ) один и тот же, а именно  $C_3H_6 \rightarrow C_3H_5-a$  (симметричный аллильный радикал)  $\rightarrow C_3H_4-a$  (аллен)  $\rightarrow C_3H_4-p$  (пропин)  $\rightarrow C_3H_3$ . В области значений  $R_b = 0.4-0.6$  степень отклонения пиковой мольной доли, участвующей в образовании частиц  $C_3$ , достигает максимума. Это указывает на важность взаимодействия двух горючих. Нелинейное уменьшение мольной доли  $C_3H_3$  можно объяснить следующими причинами: (а) увеличение  $R_b$  способствует конверсии *n*-бутана в  $sC_4H_9$  и *n*-бутанола в  $C_4H_8OH-3$ ; (б) вклад реакций, участвующих в маршруте  $C_3H_5-a \rightarrow C_3H_4-a \rightarrow C_3H_4-p \rightarrow C_3H_3$ , уменьшается при увеличении  $R_b$ ; (в) маршрут  $C_3H_5-t$  (третичный аллильный радикал)  $\rightarrow C_3H_4-p \rightarrow C_3H_3$  является вторичным маршрутом образования  $C_3H_3$ . С ростом  $R_b$  зависимость  $C_3H_4-p$  от  $C_3H_5-t$  возрастает, и степень конверсии  $C_3H_5-t$  в  $C_3H_4-p$  увеличивается. В данной работе обнаружено нелинейное уменьшение мольной доли  $C_3H_3$  за счет взаимодействия *n*-бутанола с *n*-бутаном в процессе горения. Это позволило глубже понять влияние *n*-бутанола на образование бензола.

**Ключевые слова:** *n*-бутан, *n*-бутанол, пропаргильный радикал, моделирование кинетики, анализ скорости образования продуктов

DOI: 10.1134/S0453881119010106

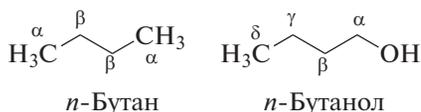
Биотопливо представляет большой интерес как топливо для транспорта, поскольку оно является возобновляемым ресурсом и в меньшей степени загрязняет окружающую среду, что может позволить снизить общий парниковый эффект эмиссии газов. Биэтанол является одним из наиболее широко распространенных биотоплив и может использоваться как альтернатива бензина. Однако он имеет ряд недостатков (низкая энергетическая плотность, высокое давление пара, большая растворимость в воде). По сравнению с

биоэтанолом биобутанол, как потенциальное биотопливо, используемое в бензиновых и дизельных двигателях, имеет ряд заметных преимуществ, включая более высокую энергетическую плотность, лучшую смешиваемость с бензином и дизельным топливом, более низкое давление пара и сродство к воде, а также пониженную коррозионную активность [1–3]. В последние годы проведены многочисленные исследования, касающиеся применения *n*-бутанола в качестве моторного топлива [4–7]. Результаты моторных тестов показывают, что эмиссия сажи существенно уменьшается при добавлении бутанола к обычно-

<sup>1</sup> Английская версия статьи опубликована в журнале “Kinetics and Catalysis” № 6, 2018 г.

му топливу, в особенности к дизельному топливу [8–10].

Существуют четыре изомерных молекулярных структуры бутанола общей формулы  $C_4H_9OH$ . Изомер с прямой углеродной цепью и OH-группой на концевом атоме углерода является *n*-бутанолом. Структуры углеродной цепи *n*-бутана и *n*-бутанола одинаковы.



Наиболее существенное различие состоит в том, что в молекулярной структуре бутанола имеется функциональная OH-группа. В молекуле *n*-бутана есть два α-углеродных атома и два β-углеродных атома, в то время как в молекуле *n*-бутанола присутствуют α-, β-, γ- и δ-углеродные атомы. Разница в структуре молекул топлива может влиять на процесс его горения, а также на образование интермедиатов.

Механизм образования сажи включает в себя стадии газофазных реакций, коагуляции, поверхностного роста, агломерации и окисления. Полициклические ароматические углеводороды (ПАНs), обычно рассматриваемые как прекурсоры сажи, играют важную роль в газофазных реакциях и нуклеации, образуя димеры, тримеры, тетрамеры и т.д. ПАНs [11]. Помимо теоретических исследований, существуют также косвенные экспериментальные доказательства в пользу того, что ПАНs являются прекурсорами сажи [12, 13]. Многочисленные исследования образования ПАНs при горении углеводородных топлив показывают, что первое ароматическое кольцо, а именно бензол ( $C_6H_6$ ) является основным прекурсором, а малые частицы  $C_2$ – $C_4$ -интермедиатов, в особенности пропаргильные радикалы ( $C_3H_3$ ) играют важную роль в образовании бензола.

В литературе имеются работы, посвященные изучению влияния кислородсодержащих топлив на образование ПАНs, бензола и интермедиатов [14, 15]. Однако в литературе детально не обсуждается вопрос о том, каким образом кислородсодержащее топливо влияет на образование этих прекурсоров. В частности, в этих работах не изучено влияние *n*-бутанола на маршруты образования пропаргильных радикалов, которые считаются наиболее важными интермедиатами в процессе образования бензола. В связи с этим возникает необходимость исследовать образование  $C_3H_3$  в процессе горения *n*-бутанола.

Целью настоящей работы был анализ влияния *n*-бутанола на характеристики богатых пламен *n*-бутанол/*n*-бутан и исследование кинетики превращения *n*-бутанола с образованием  $C_3H_3$ .

## РАЗВИТИЕ МОДЕЛИ И ЕЕ ПОДТВЕРЖДЕНИЕ

### Подход к модели

Моделирование проводили для реактора идеального смешения (PSR). Разработка модели была нацелена на детальный кинетический механизм для *n*-бутанола, поскольку он включает в себя субмеханизм для *n*-бутана. Кроме того, для рассмотрения влияния  $C_3H_3$  на образование бензола и ПАНs был добавлен еще и механизм образования ПАНs. Также были рассмотрены несколько химических кинетических механизмов образования бензола и ПАНs, известных из литературы. Предложен также химический кинетический механизм для моделирования образования  $C_3H_3$  при горении смесей *n*-бутанол/*n*-бутан при варьировании мольной доли *n*-бутанола ( $R_b$ ) в интервале 0–1.0, который в дальнейшем будет называться “механизм *n*-бутанол/*n*-бутан”.

Данные, полученные при моделировании с использованием предложенного нами химического кинетического механизма *n*-бутанол/*n*-бутан, были сопоставлены с результатами моделирования по механизму для *n*-бутанола [16] и экспериментальными данными [3, 17]. Времена задержки воспламенения для четырех изомеров бутанола рассчитаны для гомогенного реактора периодического действия с постоянным объемом, а профили мольных долей частиц в предварительно смешанных пламенах бутанола моделировали PSR-кодом.

### Разработка механизма

Химический кинетический механизм для *n*-бутанола был разработан в прошлом десятилетии. Даго и соавт. [18] получили экспериментальные данные для окисления *n*-бутанола в реакторах струйного перемешивания (JSR) при 10 атм для серии эквивалентных отношений и температур и предложили химическую кинетическую модель для *n*-бутанола. Улучшенный детальный механизм (118 частиц и 878 реакций), вытекающий из более раннего механизма Даго для окисления *n*-бутанола, был разработан Сарати с соавт. [3]. Кроме того, Кай с соавт. [19] экспериментально изучили пиролиз *n*-бутанола в проточном реакторе и предложили детальный химический кинетический механизм.

Помимо упомянутых выше механизмов для *n*-бутанола, Мосс и др. [20] предложили детальный механизм (158 частиц и 1250 реакций) для описания окисления всех четырех изомеров бутанола и подтвердили его путем сравнения с данными для ударных труб. Сарати и др. [16] предложили подробную химическую кинетическую модель для всех четырех изомеров бутанола (426 частиц и 2355 реакций) для высоко- и низкотемператур-

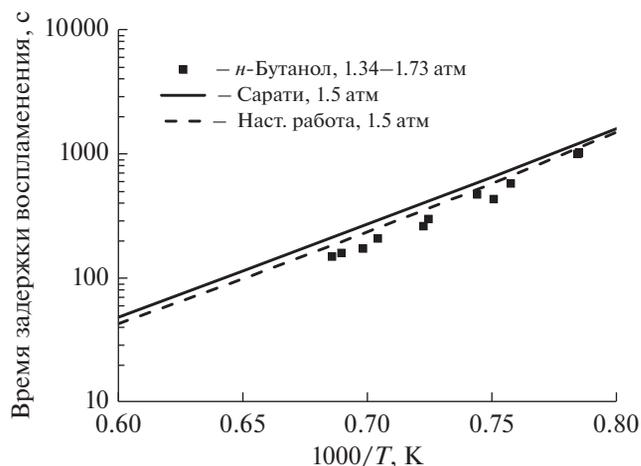
ных реакционных маршрутов. По сравнению с механизмом Мосса предложенный механизм лучше согласуется с экспериментальными данными по составу частиц в реакторах струйного перемешивания (JSR) [18, 21], составу частиц в пламенах предварительно не смешанных компонентов [22, 23], задержке воспламенения в ударных трубах [17, 24], ламинарной скорости пламен в предварительно смешанных смесях [22, 25] и быстрым компрессионными машинами [26]. Поэтому механизм Сарати был использован в настоящей работе как базовый механизм. Полное описание этого механизма можно найти в [16].

В литературе можно найти несколько химических механизмов, предсказывающих образование PAHs, например, механизм WF [27], механизм ABF [28], механизм KAUST (также известный как KM1 и KM2) [29, 30], механизм DRL [31, 32] и другие [33, 34]. По сравнению с другими механизмами, KM1 (202 частицы, 1351 реакция) является механизмом, разработанным для суррогатных бензиновых топлив супором на образование и рост PAHs вплоть до коронена (A7, C<sub>24</sub>H<sub>12</sub>) [29]. Механизм KM1 подходит и для моделирования образования сажи, поскольку PAHs, большие, чем пирен, предположительно могут поглощать частицы сажи [35]. Однако предсказания концентраций малых углеводородных частиц по механизму KM1 неудовлетворительны. Поэтому для легких углеводородных топлив (C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>) был разработан механизм KM2 (226 частиц, 2121 реакция), в который включены детальные реакционные маршруты образования и роста PAHs вплоть до коронена для расчета профилей больших PAHs [30]. Механизм KM2 хорошо подтверждается экспериментальными данными. Таким образом, в настоящей работе механизм KM2 был использован для описания образования PAHs.

Химический кинетический механизм для моделирования образования C<sub>3</sub>H<sub>3</sub> в пламенах *n*-бутанол/*n*-бутан, который мы будем называть “механизм *n*-бутанол/*n*-бутан”, был получен слиянием механизма для *n*-бутанола, разработанного Сарати и др. [16], и субмеханизма для PAHs, предложенного Вангом и др. [30]. Реакции и их скорости, а также термодинамические данные оставлены без изменения.

#### Подтверждение механизма

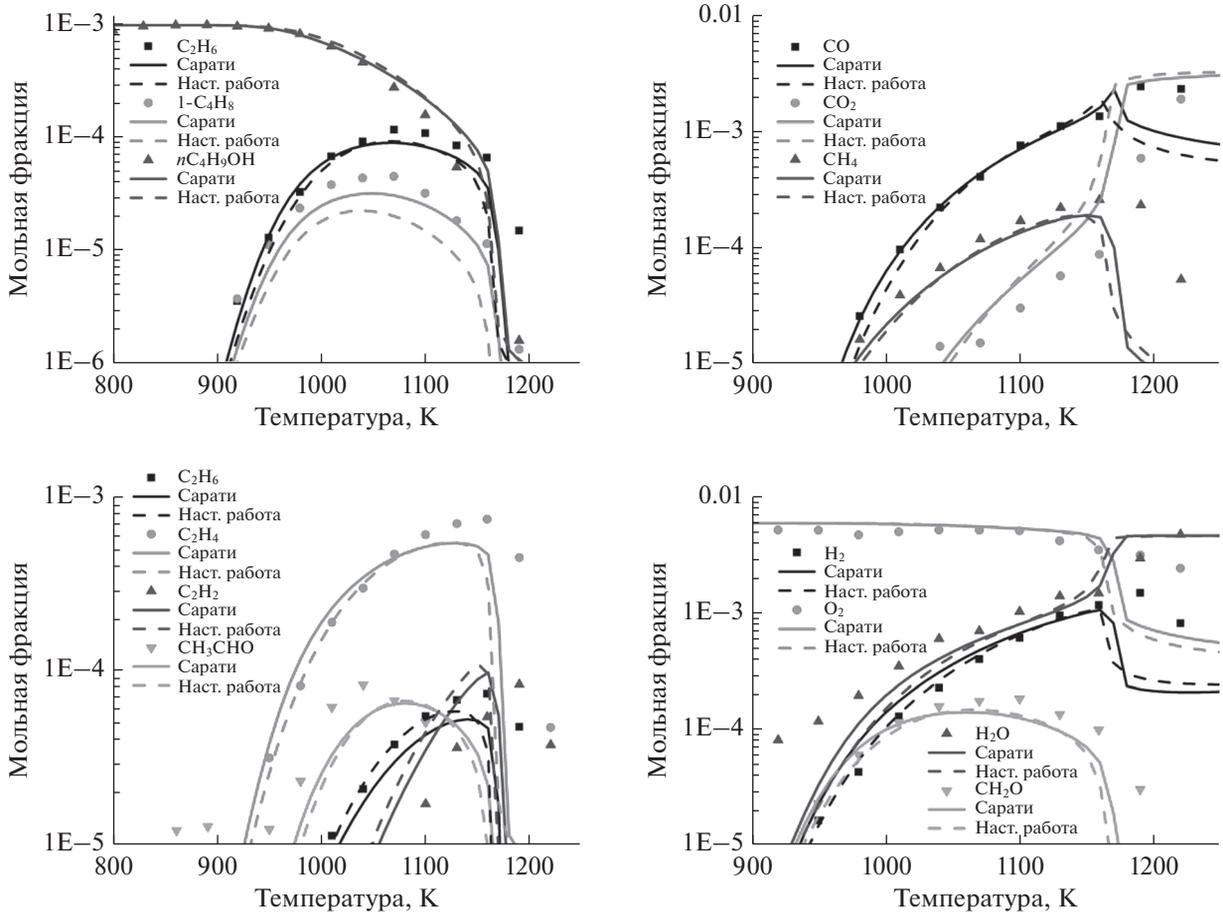
Время задержки воспламенения изомеров бутанола за отраженной ударной волной в различных экспериментальных условиях измерены Страником и др. [17]. Предлагаемый нами механизм *n*-бутанол/*n*-бутан подтвержден экспериментальными данными, полученными при низких давлениях ~1.5 атм. Подтверждение данных проводили с помощью CHEMKINPRO для гомо-



**Рис. 1.** Времена задержки воспламенения при низком давлении. Символы — экспериментальные данные [17], сплошные линии — рассчитанные профили концентраций на основе механизма Сарати [16], пунктирные линии — рассчитанные профили концентраций на основе предложенного в настоящей работе механизма горения смеси *n*-бутанол/*n*-бутан.

генного реактора периодического действия постоянного объема при эквивалентном отношении 1.0, начальном давлении 1.5 атм для смесей, содержащих 4% O<sub>2</sub>, разбавленных аргоном. Рассчитанное время задержки воспламенения определяли как точку максимальной скорости роста температуры (максимум  $dT/dt$ ), которая точно соответствует точке максимальной скорости роста давления (максимум  $dP/dt$ ) [16]. Как следует из рис. 1, предлагаемый механизм хорошо согласуется с экспериментальными данными и базовым механизмом при низком давлении.

Окисление *n*-бутанола в JSR было выполнено Сарати и др. [3] в стационарном режиме: время пребывания 0.07 с, постоянное давление 1.0 атм, температура от 800 до 1150 К. Экспериментальные данные использовали для валидации предложенного механизма *n*-бутанол/*n*-бутан при эквивалентном отношении компонентов 1.0, мольной доле *n*-бутанола 0.001 и реактантах, разбавленных азотом. На рис. 2 видно, что форма рассчитанных профилей концентраций соответствует экспериментальным данным (символы). Мольные доли соединений C<sub>1</sub> (CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> и формальдегид), C<sub>2</sub> (ацетилен C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, этилен C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, этан C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> и ацетальдегид), C<sub>3</sub> и C<sub>4</sub> (пропилен C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH), а также O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O хорошо предсказываются предложенным механизмом. Концентрация бутена-1 (1-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>) оказалась немного ниже предсказанной. В общем, предсказания в рамках предложенного механизма можно считать приемлемыми.



**Рис. 2.** Окисление *n*-бутанола в реакторе JSR при  $\phi = 1$ ,  $P = 1$  атм,  $\tau = 0.07$  с. Символы – экспериментальные данные [3], сплошные линии – рассчитанные профили концентраций на основе механизма Сарати [16], пунктирные линии – рассчитанные профили концентраций на основе предложенного в настоящей работе механизма горения смеси *n*-бутанол/*n*-бутан.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Профили мольных долей ПАХs и пропаргильных радикалов

Процесс горения смесей *n*-бутанол/*n*-бутан в JSR исследован при эквивалентном отношении компонентов ( $\phi$ ), равном 1.5, начальном давлении 1.0 атм и температуре 800–2000 К. Начальная общая мольная доля топлива ( $X_f$ ) поддерживалась постоянной ( $X_f = 0.001$ ), а доля *n*-бутанола в смеси ( $R_b$ ) определялась выражением

$$R_b = X_{n-C_4H_9OH} / X_f, \quad (1)$$

где  $X_{n-C_4H_9OH}$  – мольная доля бутанола в топливе.

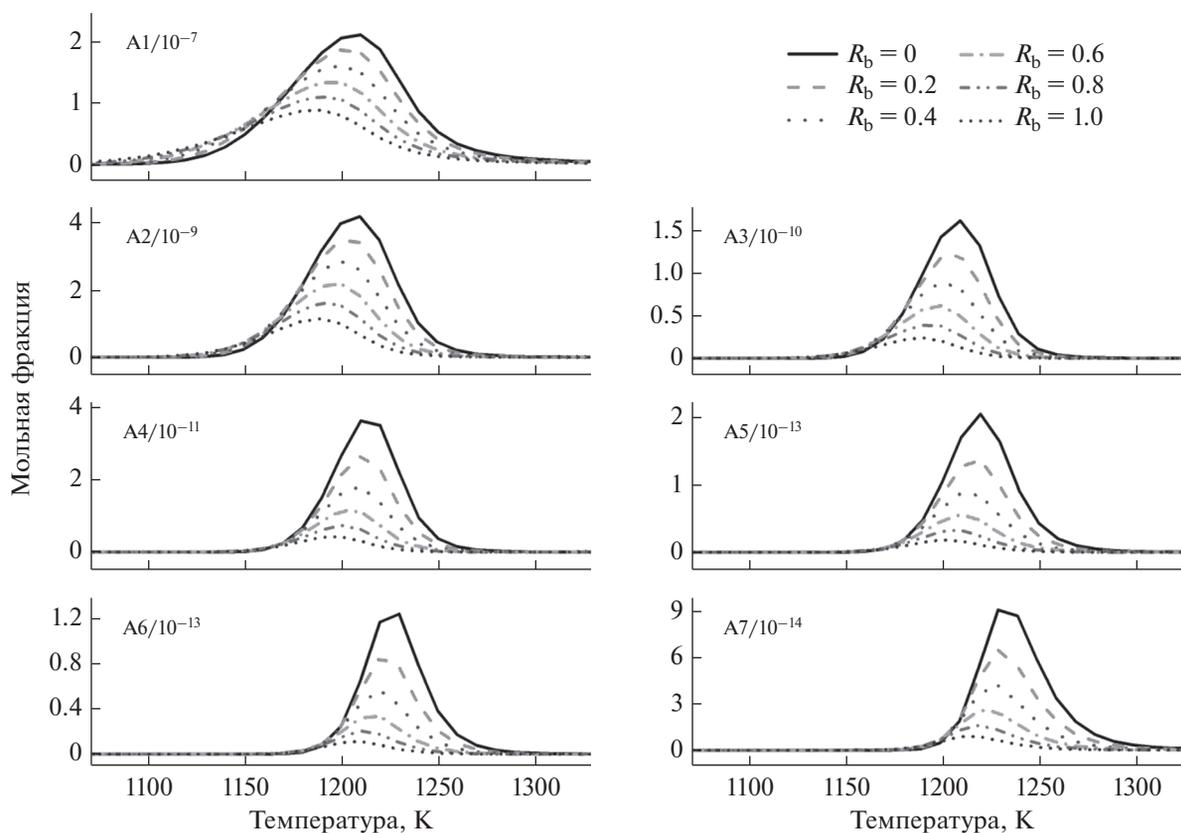
Реактанты разбавляли азотом. Мольные доли кислорода ( $X_{O_2}$ ) и азота ( $X_{N_2}$ ) могут быть рассчитаны по уравнениям (2) и (3) соответственно

$$X_{O_2} = (6R_b X_f + 6.5(1 - R_b) X_f) / \phi, \quad (2)$$

$$X_{N_2} = 1 - X_f - X_{O_2}. \quad (3)$$

На рис. 3 показано изменение мольных долей семи полициклических ароматических углеводородов (ПАХs) – бензола (A1), нафталина (A2), фенантрена (A3), пирена (A4), бензпирена (A5), бензоперилена (A6), и коронена (A7) в богатых пламенах *n*-бутанол/*n*-бутан при варьировании  $R_b$  от 0 до 1. Видно, что выход всех семи ПАХs в присутствии *n*-бутанола ниже, чем в чистом *n*-бутане. Пиковая величина мольных долей A1 уменьшается на 12, 14, 17 и 20% для доли *n*-бутанола в смеси, равной, соответственно, 20, 40, 60 и 80%. Для одинаковых долей *n*-бутанола в смеси уменьшение мольных долей A5–A7 больше, чем снижение A1–A4.

Среди ПАХs первое ароматическое кольцо, т.е. бензол (A1,  $C_6H_6$ ), является наиболее важным прекурсором ПАХs, а реакцию рекомбинации пропаргильных радикалов можно считать основным путем образования A1. Поэтому мы обсудим образование  $C_3H_3$ .



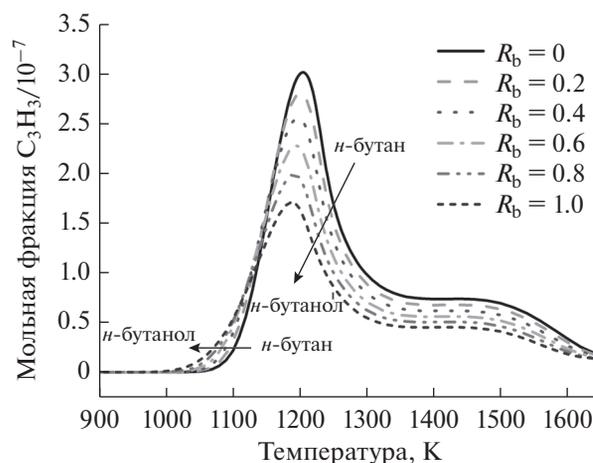
**Рис. 3.** Профили мольных долей PAHs (бензола (A1), нафталина (A2), фенантрена (A3), пирена (A4), бензпирена (A5), бензоперилена (A6), и коронена (A7)) при эквивалентном отношении 1.5, при варьировании  $R_b$  от 0 до 1.0, общая мольная доля топлива 0.001, реактанты разбавлены азотом.

На рис. 4 представлены профили мольных долей пропаргильного радикала ( $C_3H_3$ ) в богатых пламенах *n*-бутанол/*n*-бутан при варьировании  $R_b$  от 0 до 1. Как видно на рис. 4, образование  $C_3H_3$  начинается приблизительно при 1000 К, а когда температура горения повышается до ~1200 К, мольная доля  $C_3H_3$  достигает максимума. При горении чистого *n*-бутана и чистого *n*-бутанола максимальные мольные доли  $C_3H_3$  равны  $3.01 \times 10^{-7}$  и  $1.71 \times 10^{-7}$ , а соответствующие им температуры равны 1206 и 1188 К.

По сравнению с чистым *n*-бутаном, *n*-бутанол, содержащий функциональную ОН-группу, дает меньший выход  $C_3H_3$ . В случае *n*-бутанола температура начала образования  $C_3H_3$ , а также температура максимальной мольной доли  $C_3H_3$  ниже, чем соответствующие значения для *n*-бутана. Для каждого 10%-ного увеличения отношения *n*-бутанола температура пиковой мольной доли  $C_3H_3$  понижается примерно на 2 К.

Пиковое значение мольной фракции  $C_3H_3$ , образующегося из чистого *n*-бутанола, составляет только 57% от такового, образующегося из чистого *n*-бутана. Пиковое значение мольной фракции  $C_3H_3$  уменьшается на 6.9, 15.2, 24.5 и 34% по срав-

нению с чистым *n*-бутаном при процентной доле *n*-бутанола в смеси 20, 40, 60 и 80% соответственно. Как показано на рис. 4, с ростом доли *n*-бутанола ( $R_b$ ) пиковое значение мольной доли  $C_3H_3$  падает.



**Рис. 4.** Профили мольных долей  $C_3H_3$  при эквивалентном отношении 1.5, при варьировании  $R_b$  от 0 до 1.0, общая мольная доля топлива 0.001, реактанты разбавлены азотом.

Основываясь на предположении о том, что оба топлива (*n*-бутанол и *n*-бутан) не оказывают влияния друг на друга в процессе горения, теоретически пиковое значение мольной доли промежуточных частиц (*i*) для смесей *n*-бутанол/*n*-бутан ( $X_{\text{theor}}^{i,R_b}$ ) может быть рассчитано по уравнению (4):

$$X_{\text{theor}}^{i,R_b} = (1 - R_b)X_{n-C_4H_{10}}^i + R_bX_{n-C_4H_9OH}^i \quad (4)$$

где  $X_{n-C_4H_{10}}^i$  и  $X_{n-C_4H_9OH}^i$  – пиковые значения мольных фракций промежуточных частиц *i*, генерированных *n*-бутаном и *n*-бутанолом соответственно, а  $R_b$  – отношение смешения *n*-бутанола.

Вследствие взаимодействия продуктов горения *n*-бутана и *n*-бутанола реальное пиковое значение мольной доли частиц интермедиатов отклоняется от теоретической пиковой мольной доли. Поэтому для оценки степени отклонения, отклонение реальной пиковой доли ( $D_{R_b}^i$ ) в зависимости от  $R_b$  *n*-бутанола можно представить в виде:

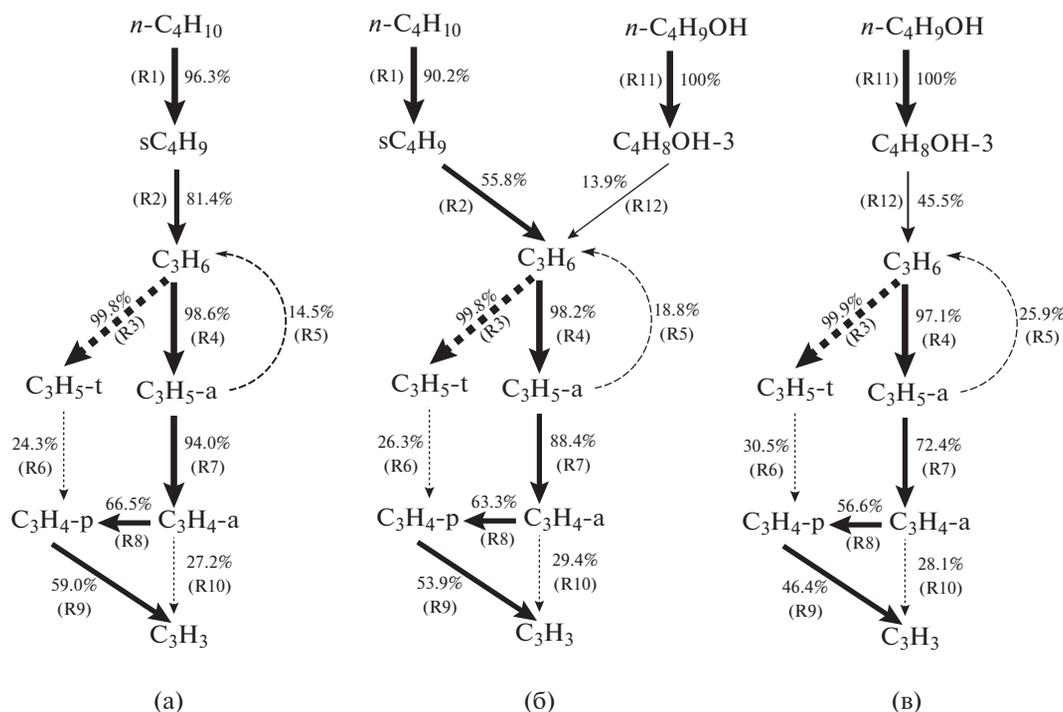
$$D_{R_b}^i = \frac{X_{\text{actual}}^{i,R_b}}{X_{\text{theor}}^{i,R_b}} \times 100, \quad (5)$$

где  $X_{\text{actual}}^{i,R_b}$  – реальная пиковая мольная доля частиц интермедиатов *i*.

Пиковая мольная доля  $C_3H_3$  уменьшается с ростом  $R_b$  (рис. 5). Влияние доли *n*-бутанола в смеси ( $R_b$ ) на отклонение реального пика мольной доли  $C_3H_3$  показано на рис. 6. Наблюдается нелинейное уменьшение пиковой мольной фракции  $C_3H_3$ . Отклонение реальной пиковой мольной фракции  $C_3H_3$  больше нулевого, что указывает на то, что реальная пиковая мольная фракция  $C_3H_3$  выше теоретического значения. Как видно на рис. 6, отклонение максимально при  $R_b = 0.4$ , что указывает на существенное взаимодействие *n*-бутанола с *n*-бутаном в таких смесях.

#### Анализ реакционных маршрутов $C_3H_3$

Для дальнейшего исследования причин нелинейного уменьшения пиковой мольной доли  $C_3H_3$  проводили анализ скоростей образования продуктов (ROP) для анализа маршрутов образования  $C_3H_3$ . Результаты показаны на схемах 1 и 2. Для определения доминирующих путей образования  $C_3H_3$  анализ ROP проводили для температуры 1200 К, когда большая часть топлива израсходована. Существуют 12 реакций (R1–R12), участвующих в образовании  $C_3H_3$ , где X представляет радикалы  $CH_3$ , H, OH, O и  $HO_2$ , а X' представляет, соответственно, радикалы  $CH_4$ ,  $H_2$ ,  $H_2O$ , OH и  $H_2O_2$ .



(Проценты соответствуют зависимости частиц под стрелками от частиц над стрелками.)

Схема 1. Анализ реакционных маршрутов образования  $C_3H_3$  для  $R_b = 0$  (a),  $R_b = 0.4$  (b),  $R_b = 1.0$  (c) при 1200 К в реакторе JSR при эквивалентном отношении 1.5.

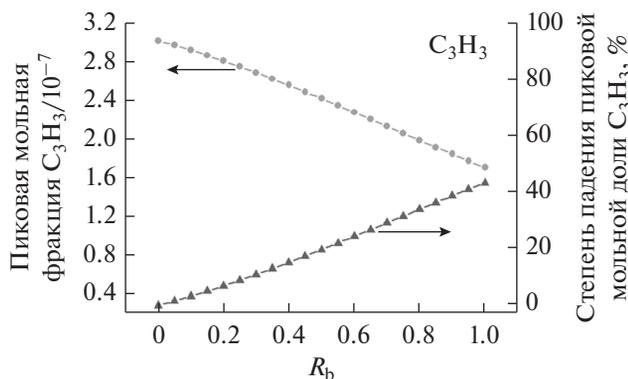


Рис. 5. Влияние  $R_b$  на пиковую мольную долю  $C_3H_3$  (●) и степень падения пиковой мольной доли  $C_3H_3$  (▲) при эквивалентном отношении 1.5.

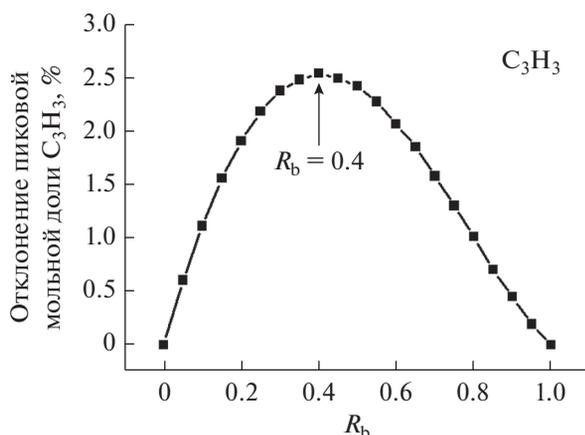


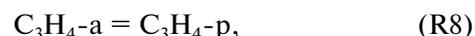
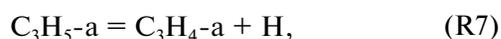
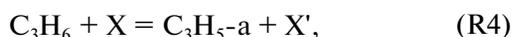
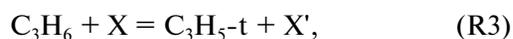
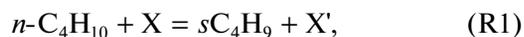
Рис. 6. Влияние  $R_b$  на отклонение пиковой мольной доли  $C_3H_3$  при эквивалентном отношении 1.5.

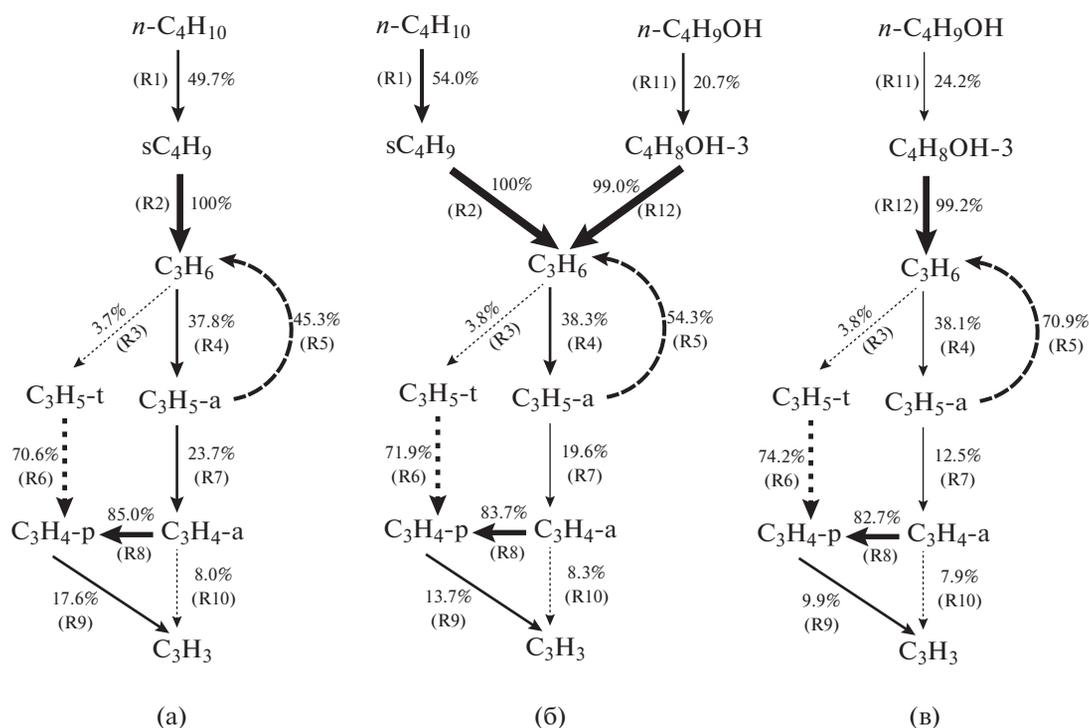
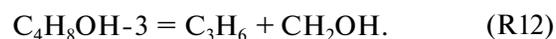
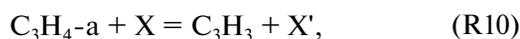
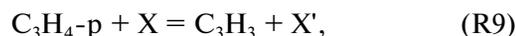
На схеме 1 сплошная черная стрелка обозначает первичный маршрут для  $C_3H_3$ , а пунктирная стрелка обозначает вторичный маршрут образования  $C_3H_3$ . Толщина стрелки и проценты на схеме 1 отражают зависимость определенных частиц (таких как  $C_3H_3$ ) от родственных частиц (аллен  $C_3H_4$ -а и пропин  $C_3H_4$ -р). Например, для *n*-бутана (а) 59% образующихся  $C_3H_3$  зависят от  $C_3H_4$ -р и 27.2% зависят от  $C_3H_4$ -а; для *n*-бутанола (с) 46% образующихся  $C_3H_3$  зависят от  $C_3H_4$ -р и 28.1% зависят от  $C_3H_4$ -а, а для смесей *n*-бутанол/*n*-бутан при  $R_b = 0.4$  (b) 53.9% образующихся  $C_3H_3$  зависят от  $C_3H_4$ -р и 29.4% зависят от  $C_3H_4$ -а.

Как видно на схеме 1(а) и (с), *n*-бутан и *n*-бутанол образуются по разным маршрутам. В случае *n*-бутана образуется 2-бутил ( $sC_4H_9$ ) путем отщепления Н от  $\beta$ -углеродного атома молекулы

*n*-бутана (R1), а  $sC_4H_9$  дальше разлагается с образованием  $C_3H_6$  (R2). В случае *n*-бутанола образуется  $C_4H_8OH-3$  ( $CH_3-*CH-CH_2-CH_2-OH$ ) путем реакций отщепления Н от  $\gamma$ -углеродного атома молекулы *n*- $C_4H_9OH$  (R11), а  $C_4H_8OH-3$  затем разлагается с образованием пропена ( $C_3H_6$ ) (R12). Вклады  $sC_4H_9$  и  $C_4H_8OH-3$  в образование  $C_3H_6$  различны. В случае *n*-бутана 81.4%  $C_3H_6$  образуются из  $sC_4H_9$ , тогда как в случае *n*-бутанола только 45.5%  $C_3H_6$  образуются из  $C_4H_8OH-3$ , т.е. *n*-бутан дает больший вклад в образование  $C_3H_6$ . Это является одной из причин более интенсивной генерации  $C_3H_3$  в случае *n*-бутана по сравнению с *n*-бутанолом. После образования  $C_3H_6$  основной путь образования  $C_3H_3$  один и тот же для *n*-бутана и *n*-бутанола, а именно:  $C_3H_6 \rightarrow C_3H_5$ -а (симметричный аллильный радикал,  $\rightarrow CH_2=CH-CH_2^*$ )  $\rightarrow C_3H_4$ -а (аллен)  $\rightarrow C_3H_4$ -р (пропин)  $\rightarrow C_3H_3$  (R4, R7, R8, R9). Существуют также два вторичных маршрута, относящихся к образованию  $C_3H_3$ : отщепление Н от  $C_3H_4$ -а (R10) и  $C_3H_6 \rightarrow C_3H_5$ -t (третичный аллильный радикал,  $CH_2=*C-CH_3$ )  $\rightarrow C_3H_4$ -р (R3, R6).

Хотя первичный и вторичный маршруты образования  $C_3H_3$  из  $C_3H_6$  одинаковы, они различаются по процентным долям. Для *n*-бутана процентная доля реакций, участвующих в первичном маршруте образования  $C_3H_3$  (R4, R7, R8, R9), больше, чем эта величина для *n*-бутанола. Соответственно, для *n*-бутанола процентная доля реакций, участвующих во вторичном маршруте образования  $C_3H_3$  (R3, R6, R10), больше, чем таковая для *n*-бутана. Для смеси *n*-бутанол/*n*-бутан ( $R_b = 0.4$ ) процентная доля всех реакций генерирования  $C_3H_3$  из  $C_3H_6$ , за исключением реакции R10, промежуточная между значением для *n*-бутана и *n*-бутанола (схема 1(b)). Полученные результаты показывают, что для *n*-бутанола роль вторичного маршрута образования  $C_3H_3$  усиливается, тогда как влияние первичного маршрута образования ослабляется. Этим можно объяснить тот факт, что *n*-бутанол дает меньше  $C_3H_3$ , чем *n*-бутан.





(Проценты соответствуют вкладам частиц над стрелками в частицы под стрелками в реакциях окисления и разложения.)

**Схема 2.** Анализ реакционных маршрутов получения  $\text{C}_3\text{H}_3$  для  $R_b = 0$  (a),  $R_b = 0.4$  (b),  $R_b = 1.0$  (c) при 1200 К в реакторе JSR при эквивалентном отношении 1.5.

На схеме 2 показаны конверсии для всех реакций, участвующих в образовании  $\text{C}_3\text{H}_3$ . Сплошная черная стрелка соответствует первичному маршруту образования  $\text{C}_3\text{H}_3$ , а пунктирная серая стрелка соответствует вторичному маршруту образования  $\text{C}_3\text{H}_3$ . Толщина стрелки и проценты отражают величину конверсии некоторых частиц (например,  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ ) в родственные частицы ( $s\text{C}_4\text{H}_9$ ), например, 49.7%  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$  дают  $s\text{C}_4\text{H}_9$ .

Разница молекулярных структур  $n$ -бутана и  $n$ -бутанола является основной причиной их различной конверсии в реакциях отщепления H.  $n$ -Бутан имеет два  $\beta$ -углеродных атома, которые могут участвовать в реакциях отщепления H с образованием  $s\text{C}_4\text{H}_9$ , что приводит к высокой конверсии  $n$ -бутана в  $s\text{C}_4\text{H}_9$  (49.7%). Напротив, в молекуле  $n$ -бутанола есть только один  $\beta$ -углеродный атом и поэтому конверсия  $n$ -бутанола в  $\text{C}_4\text{H}_8\text{OH-3}$  низкая (24.2%). Этим можно объяснить, почему  $n$ -бутанол дает меньше  $\text{C}_3\text{H}_3$ , чем  $n$ -бутан.

При горении  $n$ -бутана конверсия по реакциям R7, R8 и R9 в первичном маршруте образования

$\text{C}_3\text{H}_3$  выше, чем конверсия  $n$ -бутанола. Для смесей  $n$ -бутанол/ $n$ -бутан ( $R_b = 0.4$ ) процентная доля всех реакций, генерирующих  $\text{C}_3\text{H}_3$  из  $\text{C}_3\text{H}_6$ , за исключением реакций R4 и R10, промежуточная между долями для  $n$ -бутана и  $n$ -бутанола (схема 2(b)).

#### Профили мольных долей частиц $\text{C}_3$ и $\text{C}_4$

По результатам анализа реакционных маршрутов  $\text{C}_3\text{H}_3$  построен рис. 7, который показывает профили мольных долей частиц  $\text{C}_3$  и  $\text{C}_4$ , участвующих в маршрутах образования  $\text{C}_3\text{H}_3$ . Начальная температура горения  $n$ -бутанола ниже таковой для  $n$ -бутана, что объясняет сдвиг кривой мольных долей фракций интермедиатов  $\text{C}_3$  и  $\text{C}_4$  к более низким температурам после добавления  $n$ -бутанола. С ростом  $R_b$  мольная доля  $\text{C}_3\text{H}_5\text{-a}$  подрастает и затем уменьшается. Мольные доли пропена ( $\text{C}_3\text{H}_6$ ), третичных аллильных радикалов ( $\text{C}_3\text{H}_5\text{-t}$ ), пропиена ( $\text{C}_3\text{H}_4\text{-p}$ ) и аллена ( $\text{C}_3\text{H}_4\text{-a}$ ) монотонно уменьшаются, причем мольная доля  $\text{C}_3\text{H}_6$  уменьшается

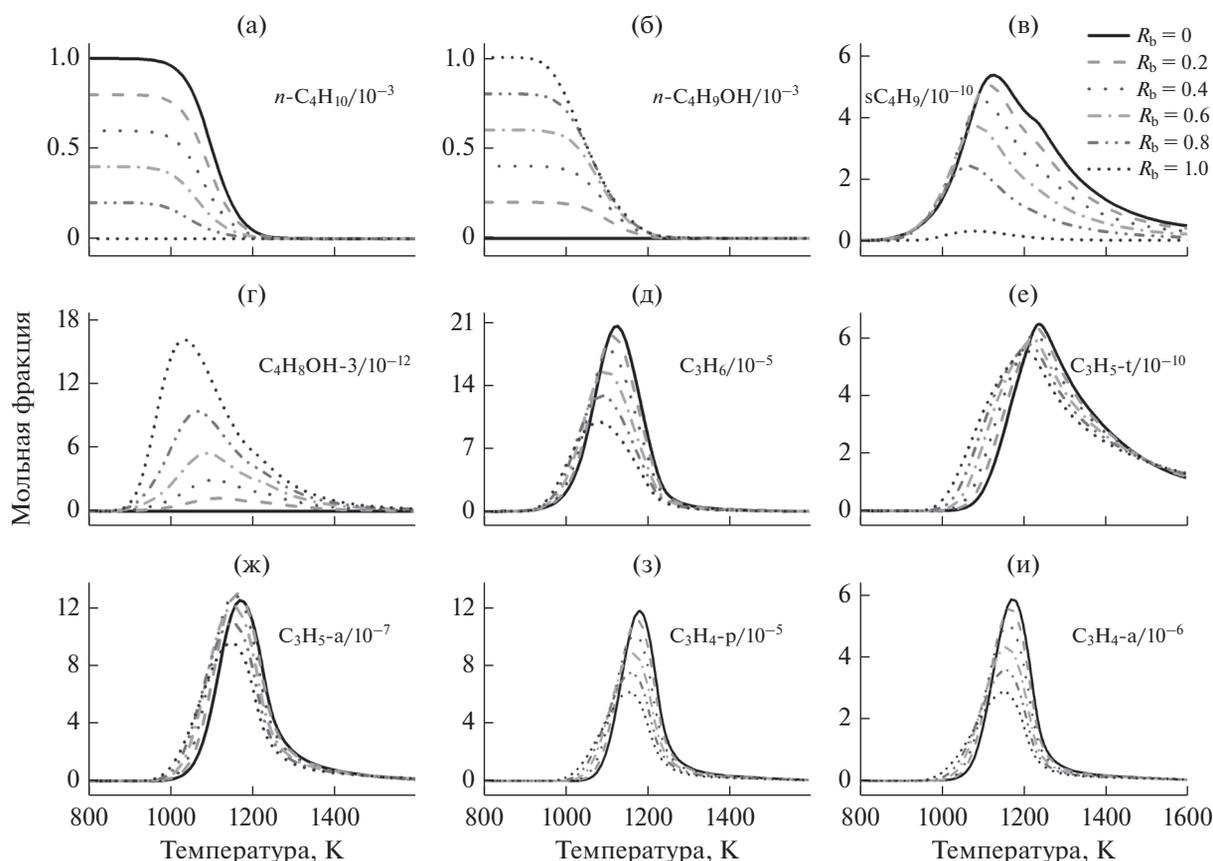


Рис. 7. Профили мольных долей частиц  $C_4$  (а–г) и  $C_3$  (д–и) при эквивалентном отношении 1.5 при варьировании  $R_b$  от 0 до 1.0, суммарной мольной доли топлива 0.001 и реактантах, разбавленных азотом.

в наибольшей степени, а мольная доля  $C_3H_5-t$  уменьшается в наименьшей степени.

Температурная область, соответствующая пиковой мольной доле частиц  $C_3$  для смесей *n*-бутанола/*n*-бутан, показана на рис. 8. В общем, соответствующие температуры для всех частиц  $C_3$  в случае *n*-бутанола ниже таковых для *n*-бутана.

Температурная область, соответствующая пиковой мольной доле  $C_3H_6$ , самая низкая среди шести частиц  $C_3$ . Она расположена между 1080 К для *n*-бутанола и 1130 К для *n*-бутана. Это указывает на то, что доля *n*-бутанола в смеси оказывает большое влияние на температурный диапазон получения. Температурная область, соответствующая пиковой мольной доле  $C_3H_5-t$ , самая высокая среди шести частиц  $C_3$ . Она расположена между 1208 К для *n*-бутанола и 1238 К для *n*-бутана. Мольная доля резко падает в температурном интервале, где мольная доля  $C_3H_5-t$  достигает максимума (рис. 7е и 7ф), и только  $\sim 3.8\%$   $C_3H_6$  дают  $C_3H_5-t$  (R3) (рис. 7). Поэтому мольная доля  $C_3H_5-t$  самая маленькая среди шести частиц  $C_3$ .

Температурная область, соответствующая пиковой мольной доле  $C_3H_5-a$ , расположена между 1150 К для *n*-бутанола и 1170 К для *n*-бутана, что очень близко для температурной области  $C_3H_6$ . Около 38%  $C_3H_6$  дают  $C_3H_5-a$  по реакции R4, которая падает до 38.09% ( $R_b = 1.0$ ) после подъема от 37.79% ( $R_b = 0$ ) до 38.32% ( $R_b = 0.6$ ). Это может быть одной из причин, обуславливающих небольшой рост мольной доли  $C_3H_5-a$  и последующее падение при увеличении  $R_b$  от 0 до 1.0.  $C_3H_4-a$  и  $C_3H_4-p$  являются изомерами; температурная область, соответствующая пиковой мольной доле  $C_3H_4-p$ , лежит в интервале 1160–1182 К. Для  $C_3H_4-a$  она находится между 1150 и 1170 К, т.е. точно там же, что и для  $C_3H_4-p$ , полученного из  $C_3H_4-a$  (R8). Мольная доля  $C_3H_4-p$  больше, чем таковая  $C_3H_4-a$ , поскольку  $C_3H_4-p$  более стабилен, чем  $C_3H_4-a$  и поэтому легче образуется и труднее окисляется. Температурная область, соответствующая пиковой мольной доле  $C_3H_3$ , изменяется от 1188 К для *n*-бутанола до 1206 К для *n*-бутана, что очень близко к температурной области для  $C_3H_4-p$ .

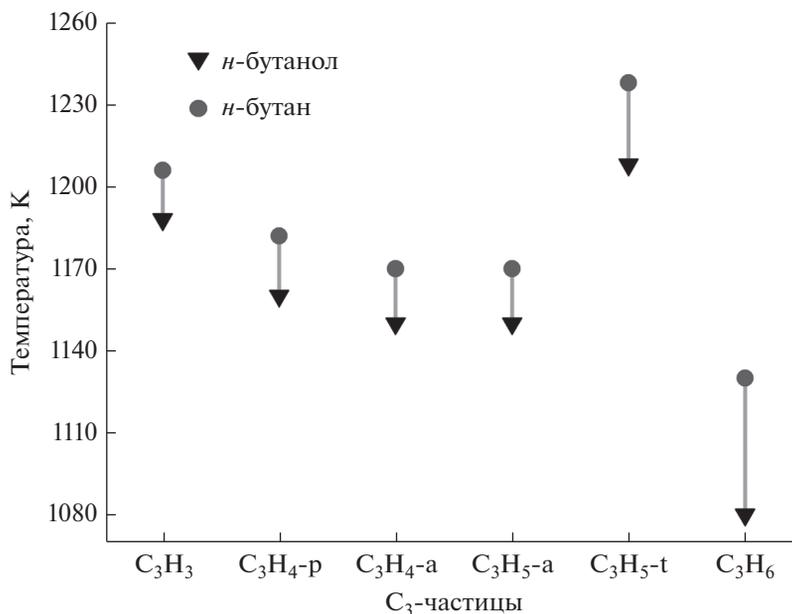


Рис. 8. Температурные области, соответствующие пиковой мольной доле частиц  $C_3$  при эквивалентном отношении 1.5.

Влияние доли *n*-бутанола в смеси ( $R_b$ ) на отклонение пиковой мольной доли частиц  $C_3$  показано на рис. 9. Найден следующий порядок отклонения пиковых мольных долей:  $C_3H_5-a > C_3H_6 > C_3H_4-a > C_3H_4-p > C_3H_3 > C_3H_5-t$ . Больше всего отклоняется пиковая мольная доля  $C_3H_5-a$ , поскольку пиковая мольная доля  $C_3H_5-a$  немного растет, а затем падает, тогда как пиковая мольная доля других частиц  $C_3$  монотонно уменьшается с ростом  $R_b$  от 0 до 1.0 (рис. 9).

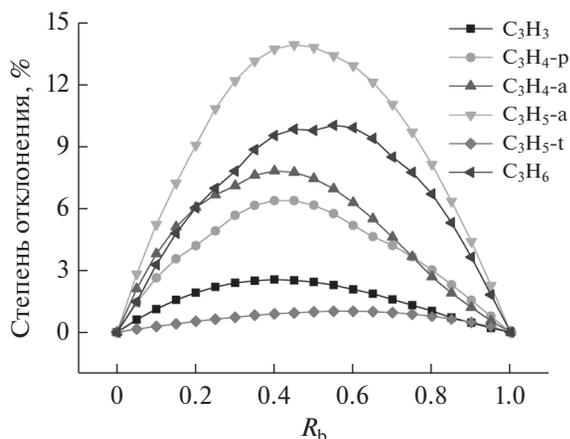


Рис. 9. Степень отклонения пиковой мольной доли частиц  $C_3$  при эквивалентном отношении 1.5.

Порядок отклонения пиковой мольной доли родственных частиц  $C_3$  ( $C_3H_6 > C_3H_4-a > C_3H_4-p > C_3H_3$ ) согласуется с первичным маршрутом образования  $C_3H_3$  ( $C_3H_6 > C_3H_4-a > C_3H_4-p > C_3H_3$ ).  $C_3H_5-t$ , как вторичная частица в маршруте образования  $C_3H_3$ , плохо коррелирует с  $C_3H_3$  в отношении температурной области, соответствующей пиковой мольной доле, и отклонения пиковой мольной доли. Отклонение пиковой мольной доли  $C_3H_4-a$ ,  $C_3H_4-p$  и  $C_3H_3$  максимально при доле *n*-бутанола в смеси, равной 40% ( $R_b = 0.4$ ). Отклонение пиковой мольной доли  $C_3H_5-a$ ,  $C_3H_6$  и  $C_3H_5-t$  максимально при  $R_b = 0.45, 0.55$  и  $0.6$  соответственно. Взаимодействие *n*-бутана с *n*-бутанолом в процессе горения является основной причиной отклонения реальной мольной доли  $C_3$ -интермедиатов горения от теоретических значений. А взаимодействие двух топлив наиболее сильно при процентной доле *n*-бутанола в смеси 40–60%.

#### Влияние доли *n*-бутанола в смеси

Для лучшего понимания взаимодействия топлив проанализировано влияние доли *n*-бутанола в смеси ( $R_b$ ) на вклад и конверсию каждой реакции в маршруты образования  $C_3H_3$  (рис. 10 и 11).

На рис. 10 видно, что с ростом  $R_b$  вклад R1 в образование  $sC_4H_9$  уменьшается, что указывает на то, что  $sC_4H_9$  слабее зависит от *n*-бутана, поскольку только малая доля  $sC_4H_9$  может быть получена

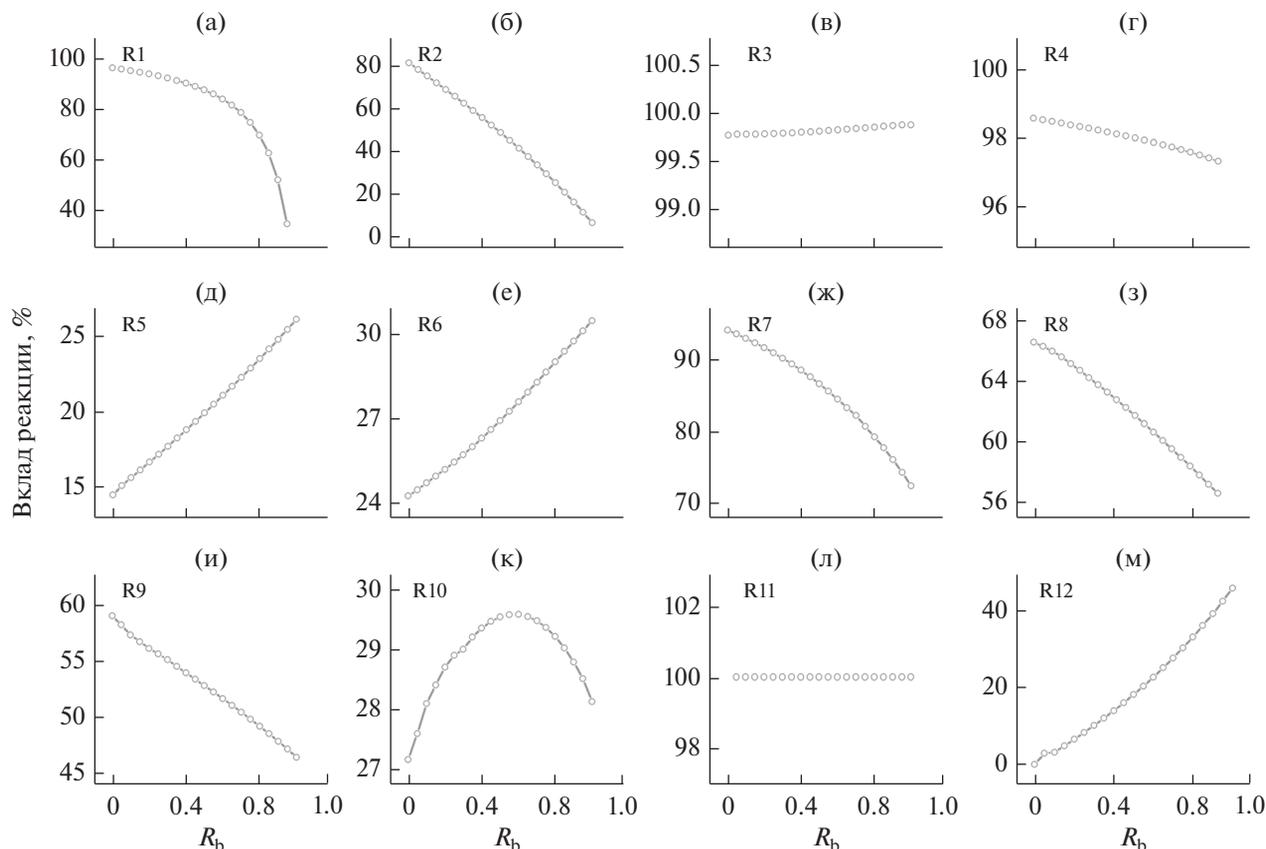


Рис. 10. Влияние  $R_b$  на вклад реакций (R1)–(R12) в маршруте образования  $C_3H_3$  при эквивалентном отношении 1.5.

из *n*-бутанола. Вклад R11 в образование  $C_4H_8OH-3$  остается 100%, т.е. *n*-бутанол является единственным источником  $C_4H_8OH-3$ . С ростом  $R_b$  роль R2 ослабляется, а роль R12 усиливается. Это указывает на существование компромисса вкладов R2 и R12 в образование  $C_3H_6$ . В то же время вклад R5 в  $C_3H_6$  сильно зависит от  $R_b$  и с ростом  $R_b$  вклад R5 монотонно увеличивается (от 14.5 до 25.9%).

После образования  $C_3H_6$  варьирование  $R_b$  мало влияет на вклады R3 (~100%) и R4 (между 97 и 99%) в образование  $C_3H_5-t$  и  $C_3H_5-a$  соответственно. Вклад R6 монотонно увеличивается, а вклады R7, R8 и R9 монотонно уменьшаются с ростом  $R_b$ . Следует отметить, что с ростом  $R_b$  вклад R10 сначала увеличивается, а затем уменьшается. Видно, что добавление *n*-бутанола усиливает зависимость  $C_3H_6$  от  $C_3H_5-a$ , которая вносит вклад в уменьшение  $C_3H_3$ . В то же время с ростом  $R_b$  конверсия  $C_3H_5-a$  в  $C_3H_6$  также возрастает, что еще больше усиливает эффект уменьшения  $C_3H_3$ .

На рис. 11 видно, что увеличение  $R_b$  способствует росту конверсии *n*-бутана в  $sC_4H_9$  (R1) и *n*-бутанола в  $C_4H_8OH-3$  (R11). Это является важ-

нейшей причиной того, что реальная пиковая мольная доля  $C_3H_3$  выше, чем теоретическая величина (рис. 5,  $D_{R_b}^{C_3H_3} > 0$ ). В силу некоторых причин конверсия сохраняется почти постоянной (рис. 11б, 11в, 11м). Конверсия и реакция разложения  $sC_4H_9$  с образованием  $C_3H_6$  (R2) сохраняется на уровне 100%. Эти показатели для  $C_4H_8OH-3$  (R12) с образованием  $C_3H_6$  близки к 99%, а для реакции отщепления H от  $C_3H_6$  с образованием  $C_3H_5-t$  (R3) находятся в пределах 3.7–3.8%. Эти результаты показывают, что реакции R2, R3 и R12 относительно независимы от взаимодействия топлив.

Конверсия по R4 достигает максимума при  $R_b = 0.6$ , что очень близко к значению  $R_b$ , соответствующему максимуму отклонения мольной доли  $C_3H_5-a$  ( $R_b = 0.45$ ) и  $C_3H_6$  ( $R_b = 0.55$ ) (рис. 9). С ростом  $R_b$  конверсия  $C_3H_5-a$  в  $C_3H_6$  (R5) монотонно возрастает, уменьшая  $C_3H_3$ . На рис. 10ж–10и и 11ж–11и видно, что как вклад, так и конверсия реакций R7, R8 и R9 уменьшаются с ростом  $R_b$ , что является существенной причиной превышения реальной пиковой мольной доли  $C_3H_3$  выше

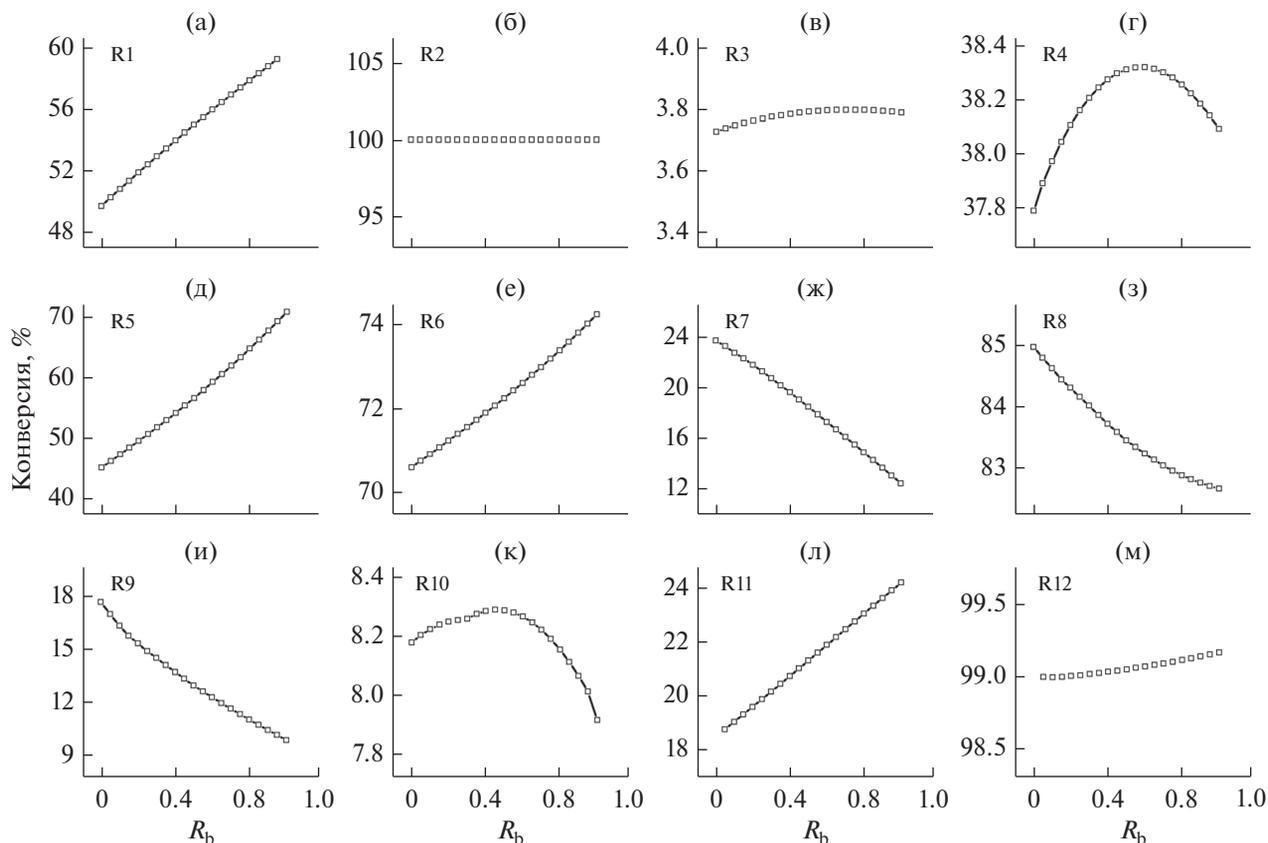


Рис. 11. Влияние  $R_b$  на конверсию реакций (R1)–(R12) в маршруте образования  $C_3H_3$  при эквивалентном отношении 1.5.

теоретического значения. Конверсия R10 достигает пика при  $R_b = 0.45$ . Это значение очень близко к  $R_b$ , соответствующим максимумам отклонения мольной доли  $C_3H_3$  ( $R_b = 0.4$ ) и  $C_3H_4$ -а ( $R_b = 0.4$ ) (рис. 9).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе проведен анализ влияния добавления *n*-бутанола на процессы образования  $C_3H_3$  – важного прекурсора бензола. Полученные данные можно просуммировать следующим образом.

1. Результаты анализа скорости образования продуктов (РОР)  $C_3H_3$  показывают, что  $sC_4H_9$  и  $C_4H_8OH-3$ , образующиеся путем реакций отщепления H от  $\beta$ -углеродных атомов *n*-бутана и *n*-бутанола, являются исходными источниками  $C_3H_3$ . Поскольку *n*-бутанол содержит меньше  $\beta$ -углеродных атомов, чем *n*-бутан, конверсия *n*-бутанола в  $C_4H_8OH-3$  значительно ниже, чем конверсия *n*-бутана в  $sC_4H_9$ . В результате мольная доля  $C_4H_8OH-3$  была значительно ниже, чем мольная доля  $sC_4H_9$ . Кроме того, с ростом  $R_b$  зависимость

$C_3H_6$  от  $sC_4H_9$  уменьшается, а зависимость  $C_3H_6$  от  $C_4H_8OH-3$  и  $C_3H_5$ -а значительно увеличивается. В этом заключаются две важных причины существенно более низкой мольной доли  $C_3H_3$ , образующегося из *n*-бутанола, по сравнению с таковой, образующейся из *n*-бутана.

2. Основной маршрут образования  $C_3H_3$  из  $C_3H_6$  для *n*-бутана и *n*-бутанола практически один и тот же, а именно:  $C_3H_6 \rightarrow C_3H_5$ -а  $\rightarrow C_3H_4$ -а  $\rightarrow C_3H_4$ -р  $\rightarrow C_3H_3$ . Степень отклонения пиковой мольной доли  $C_3H_4$ -а,  $C_3H_4$ -р и  $C_3H_3$  достигает максимума при  $R_b = 0.4$ , а отклонение соответствующих значений для  $C_3H_5$ -а,  $C_3H_6$  и  $C_3H_5$ -т максимально при  $R_b$ , соответственно, равно 0.45, 0.55 и 0.6. Это указывает на то, что при изменении  $R_b$  от 0.4 до 0.6 взаимодействие двух топлив наиболее существенно.

3. Существуют три причины нелинейного уменьшения мольной доли  $C_3H_3$ . (а) При процентном содержании *n*-бутанола в смеси менее 60% увеличение  $R_b$  способствует конверсии *n*-бутана в  $sC_4H_9$ , что является основной причиной, поскольку менее сильная зависимость  $sC_4H_9$  от

*n*-бутана становится несущественной. При процентном содержании *n*-бутанола в смеси выше 60% увеличение  $R_b$  промотирует возрастание конверсии *n*-бутанола в  $C_4H_8OH-3$ . (б) Вклад реакций, участвующих в маршруте  $C_3H_5-a \rightarrow C_3H_4-a \rightarrow C_3H_4-p \rightarrow C_3H_3$ , уменьшается с ростом  $R_b$ , компенсируя эффект снижения конверсии в этих реакциях при уменьшении  $C_3H_3$ . (в) Маршрут  $C_3H_5-t \rightarrow C_3H_4-p \rightarrow C_3H_3$  является вторичным маршрутом образования  $C_3H_3$ . С ростом  $R_b$  зависимость  $C_3H_4-p$  от  $C_3H_5-t$  увеличивается, и конверсия  $C_3H_5-t$  в  $C_3H_4-p$  возрастает. В этом случае промотируется образование  $C_3H_4-p$ , которое косвенно усиливает образование  $C_3H_3$ . Полученные данные о влиянии добавления *n*-бутанола на нелинейное уменьшение мольной доли  $C_3H_3$  могут способствовать лучшему пониманию влияния *n*-бутанола на образование бензола.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Данное исследование было поддержано Национальным фондом естественных наук Китая (гранты №№ 51506011 и 51776089), Фондом естественных наук китайской провинции Цзянсу (ВК 20160406), Проектом провинции Цзянсу “Шесть талантов саммита” (JXQC-001) и Правительственной стипендией Цзянсу для зарубежных исследований (JS-2016-169).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Jin H., Cai J., Wang G., Wang Y., Yang J., Cheng Zh., Yuan W., Qi F. // *Combust. Flame*. 2016. V. 169. P. 154.
- Wu F., Law C.K. // *Combust. Flame*. 2013. V. 160. № 12. P. 2744.
- Sarathy S.M., Thomson M.J., Togbe C., Dagaut R., Halter F., Mounaim-Rousselle C. // *Combust. Flame*. 2009. V. 156. № 4. P. 852.
- Trindade W.R.d.S., Santos R.G.d. // *Renew. Sustain. Energy Rev*. 2017. V. 69. P. 642.
- Elfasakhany A. // *Renew. Sustain. Energy Rev*. 2017. V. 71. P. 404.
- Wei H., Feng D., Pan M., Pan J.P., Rao X.K., Gao D. // *Appl. Energy*. 2016. V. 175. P. 346.
- Mack J.H., Schler D., Butt R.H., Dibble R.W. // *Appl. Energy*. 2016. V. 165. P. 612.
- Yang P.-M., Lin Y.-C., Lin K.C., Jhang S.-R., Chen S.C., Wang C.-C., Lin Y.-C. // *Energy*. 2015. V. 90. P. 266.
- Rakopoulos D.C., Rakopoulos C.D., Giakoumis E.G., Dimaratos A.M., Kuritsis D.C. // *Energy Convers. Manage.* 2010. V. 51. № 10. P. 1989.
- Vojtisek-Lom M., Beranek V., Mikuska P., Krumal K., Coufalik P., Sikorova J., Topinka J. // *Fuel*. 2017. V. 197. P. 407.
- Veshkini A., Eaves N.A., Dworkin S.B., Thomson M.J. // *Combust. Flame*. 2016. V. 167. P. 335.
- Teini P.D., Karwat D.M.A., Atreya A. // *Combust. Flame*. 2011. V. 158. № 10. P. 2045.
- Dobbins R.A., Fletcher R.A., Chang H.C. // *Combust. Flame*. 1998. V. 115. № 3. P. 285.
- Dias V., Katshiatshia H.M., Jeanmart H. // *Combust. Flame*. 2014. V. 161. № 9. P. 2297.
- McEnally C.S., Pfefferle L.D. // *Proceedings of the Combustion Institute*. 2007. V. 31. № 1. P. 603.
- Sarathy S.M., Vranckx S., Yasunaga K., Mehl M., Obwald P., Metcalfe W.K., Westbrook Ch.K., Pitz W.J., Kohse-Hoinghaus K., Fernandes R.X., Curran H.J. // *Combust. Flame*. 2012. V. 159. № 6. P. 2028.
- Stranic I., Chase D.P., Harmon J.T., Yang Sh., Davidson D.F., Hanson R.K. // *Combust. Flame*. 2012. V. 159. № 2. P. 516.
- Dagaut P., Sarathy S.M., Thomson M.J. // *Proceedings of the Combustion Institute*. 2009. V. 32. № 1. P. 229.
- Cai J., Zhang L., Zhang F., Wang Z., Cheng Zh., Yuan V., Qi F. // *Energy & Fuels*. 2012. V. 26. № 9. P. 5550.
- Moss J.T., Berkowitz A.M., Oehlschlaeger M.A., Biet J., Warth V., Glaude P., Battin-Leclers F. // *J. Phys. Chem. A*. 2008. V. 112. № 43. P. 10843.
- Togbe C., Mze-Ahmed A., Dagaut P. // *Energy & Fuels*. 2010. V. 24. P. 5244.
- Liu W., Kelley A.P., Law C.K. // *Proceedings of the Combustion Institute*. 2011. V. 33. № 1. P. 995.
- Grana R., Frassoldati A., Faravelli T., Niemann U., Ranzi E., Seiser R., Cattolica R., Seshadri K. // *Combust. Flame*. 2010. V. 157. № 11. P. 2137.
- Heufer K.A., Fernandes R.X., Olivier H., Beeckmann J., Rohl O., Peters N. // *Proceedings of the Combustion Institute*. 2011. V. 33. № 1. P. 359.
- Veloo P.S., Wang Y.L., Egolfopoulos F.N., Westbrook Ch.K. // *Combust. Flame*. 2010. V. 157. № 10. P. 1989.
- Weber B.W., Kumar K., Zhang Y., Sung C.-J. // *Combust. Flame*. 2011. V. 158. № 5. P. 809.
- Wang H., Frenklach M. // *Combust. Flame*. 1997. V. 110. № 1. P. 173.
- Appel J., Bockhorn H., Frenklach M. // *Combust. Flame*. 2000. V. 121. № 1. P. 122.
- Raj A., Prada I.D.C., Amer A.A., Chung S.H. // *Combust. Flame*. 2012. V. 159. № 2. P. 500.
- Wang Y., Raj A., Chung S.H. // *Combust. Flame*. 2013. V. 160. № 9. P. 1667.
- Slavinskaya N.A., Riedel U., Dworkin S.B., Thomson M.J. // *Combust. Flame*. 2012. V. 159. № 3. P. 979.
- Slavinskaya N.A., Frank P. // *Combust. Flame*. 2009. V. 156. № 9. P. 1705.
- Marchal C., Delfau J.-L., Vovelle C., Moreac G., Mounaim-Rousselle C., Mauss F. // *Proceedings of the Combustion Institute*. 2009. V. 32. № 1. P. 753.
- Jin H., Frassoldati A., Wang Y., Zhang X., Zeng M., Li Y., Qi F., Cuoci A., Faravelli T. // *Combust. Flame*. 2015. V. 162. № 5. P. 1692.
- Raj A., Sander M., Janardhanan V., Kraft M. // *Combust. Flame*. 2010. V. 157. № 3. P. 523.

## Influence of *n*-Butanol Addition on C<sub>3</sub>H<sub>3</sub> Formation in *n*-Butane Combustion

M. Li<sup>a,\*</sup>, G. Xu<sup>a</sup>, Y. Zhao<sup>a</sup>, G. Li<sup>a</sup>, and Z. Wang<sup>b</sup>

<sup>a</sup>School of Automotive Engineering, Changshu Institute of Technology, Changshu, Jiangsu, 215500 P. R. China

<sup>b</sup>School of Automotive and Traffic Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang, Jiangsu, 212013 P. R. China

\*e-mail: lmd-fj@163.com

Received April 10, 2018

**Abstract**—The effects of different *n*-butanol blending ratios ( $R_b$ ) on the formation of propargyl radical (C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>), an important benzene precursor, during the combustion of *n*-butanol/*n*-butane blends are studied. A detailed kinetic combustion model of *n*-butanol/*n*-butane is developed and the premixed *n*-butanol/*n*-butane flames are calculated at an equivalence ratio of 1.5, an initial pressure of 1.0 atm, and a temperature range from 800 to 2000 K in a perfectly stirred reactor (PSR), with  $R_b$  varying from 0 to 1.0. The results show that under the investigated conditions, the peak value of the mole fraction of C<sub>3</sub>H<sub>3</sub> decreases non-linearly with the increase of  $R_b$ . Due to the interaction between combustion products of *n*-butane and *n*-butanol during the combustion process, the actual peak mole fraction of C<sub>3</sub>H<sub>3</sub> is higher than the theoretical value. A rate of production (ROP) analysis reveals that the number of  $\beta$ -carbon atoms in the molecule of *n*-butane and *n*-butanol affects the efficiency of H-abstraction reactions in generating 2-butyl (sC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) and C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>OH-3 (CH<sub>3</sub>-\*CH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH), which are the two major original sources of C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>. For both *n*-butane and *n*-butanol, the main pathway of forming C<sub>3</sub>H<sub>3</sub> from propene (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) is basically the same, which is C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> → C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>-a (symmetric allyl radical) → C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>-a (allene) → C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>-p (propyne) → C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>. When  $R_b$  ranges from 0.4 to 0.6, the deviation degrees of the peak mole fraction of the involved C<sub>3</sub> species reach a maximum, indicating that the interaction between the two fuels is the most significant. The non-linear decrease in the mole fraction of C<sub>3</sub>H<sub>3</sub> can attribute to three reasons: (a) the increase of  $R_b$  promotes the increase of the conversion ratios of *n*-butane to sC<sub>4</sub>H<sub>9</sub> and *n*-butanol to C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>OH-3; (b) the contribution ratios of the reactions involved in the C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>-a → C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>-a → C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>-p → C<sub>3</sub>H<sub>3</sub> pathway decrease with increasing  $R_b$ ; (c) C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>-t (tertiary allyl radical) → C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>-p → C<sub>3</sub>H<sub>3</sub> is the secondary pathway for the formation of C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>. With the increase of  $R_b$ , the dependence of C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>-p on C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>-t increases and the conversion ratio of C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>-t to C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>-p increases. This study investigates the non-linear decrease of the mole fraction of C<sub>3</sub>H<sub>3</sub> by revealing the interactions between *n*-butanol and *n*-butane during the combustion, which can help better understand the effect of *n*-butanol on the formation of benzene.

**Keywords:** *n*-butane, *n*-butanol, propargyl radical, kinetic modeling, rate of production analysis