

УДК 541.124

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК *n*-БУТАНОЛА НА ОБРАЗОВАНИЕ C_3H_3 ПРИ ГОРЕНИИ *n*-БУТАНА¹

© 2019 г. М. Li¹, * G. Xu¹, Y. Zhao¹, G. Li¹, Zh. Wang²¹School of Automotive Engineering, Changshu Institute of Technology, Changshu, Jiangsu 215500, P. R. China²School 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 β -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

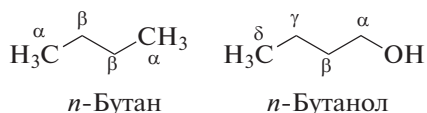
Биотопливо представляет большой интерес как топливо для транспорта, поскольку оно является возобновляемым ресурсом и в меньшей степени загрязняет окружающую среду, что может позволить снизить общий парниковый эффект эмиссии газов. Биэтанол является одним из наиболее широко распространенных биотоплив 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-

¹ 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 (ПАНс), обычно рассматриваемые как прекурсоры сажи, играют важную роль в газофазных реакциях и нуклеации, образуя димеры, тримеры, тетрамеры и т.д. ПАНс [11]. Помимо теоретических исследований, существуют также косвенные экспериментальные доказательства в пользу того, что ПАНс являются прекурсорами сажи [12, 13]. Многочисленные исследования образования ПАНс 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 ПАНс, 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 ПАНс был добавлен еще и механизм образования ПАНс. Также были рассмотрены несколько химических кинетических механизмов образования бензола и ПАНс, 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 РАНs, 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 РАНs вплоть до коронена (A7, C₂₄H₁₂) [29]. Механизм KM1 подходит и для моделирования образования сажи, поскольку РАНs, большие, чем пирен, предположительно могут поглощать частицы сажи [35]. Однако предсказания концентраций малых углеводородных частиц по механизму KM1 неудовлетворительны. Поэтому для легких углеводородных топлив (C₁–C₄) был разработан механизм KM2 (226 частиц, 2121 реакция), в который включены детальные реакционные маршруты образования и роста РАНs вплоть до коронена для расчета профилей больших РАНs [30]. Механизм KM2 хорошо подтверждается экспериментальными данными. Таким образом, в настоящей работе механизм KM2 был использован для описания образования РАНs.

Химический кинетический механизм для моделирования образования C₃H₃ 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 РАНs, 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-

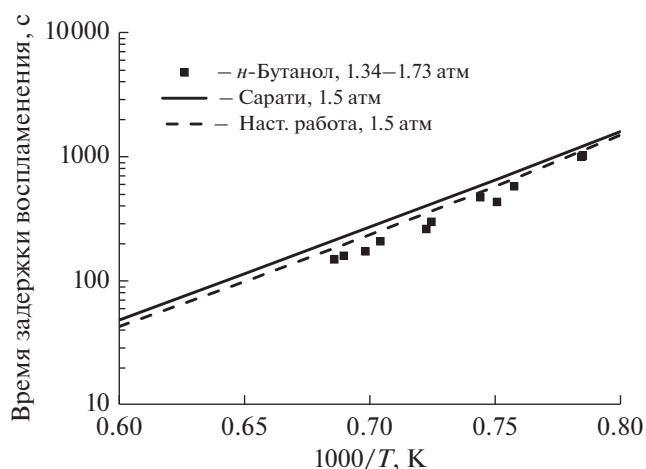


Рис. 1. Времена задержки воспламенения при низком давлении. Символы — экспериментальные данные [17], сплошные линии — рассчитанные профили концентраций на основе механизма Сарати [16], пунктирные линии — рассчитанные профили концентраций на основе предложенного в настоящей работе механизма горения смеси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

генного реактора периодического действия постоянного объема при эквивалентном отношении 1.0, начальном давлении 1.5 атм для смесей, содержащих 4% O₂, 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 C₁ (CO, CO₂, CH₄ и формальдегид), C₂ (ацетилен C₂H₂, этилен C₂H₄, этан C₂H₆ и ацетальдегид), C₃ и C₄ (пропилен C₃H₆, *n*-C₄H₉OH), а также O₂, H₂ и H₂O хорошо предсказываются предложенным механизмом. Концентрация бутена-1 (1-C₄H₈) оказалась немного ниже предсказанной. В общем, предсказания в рамках предложенного механизма можно считать приемлемыми.

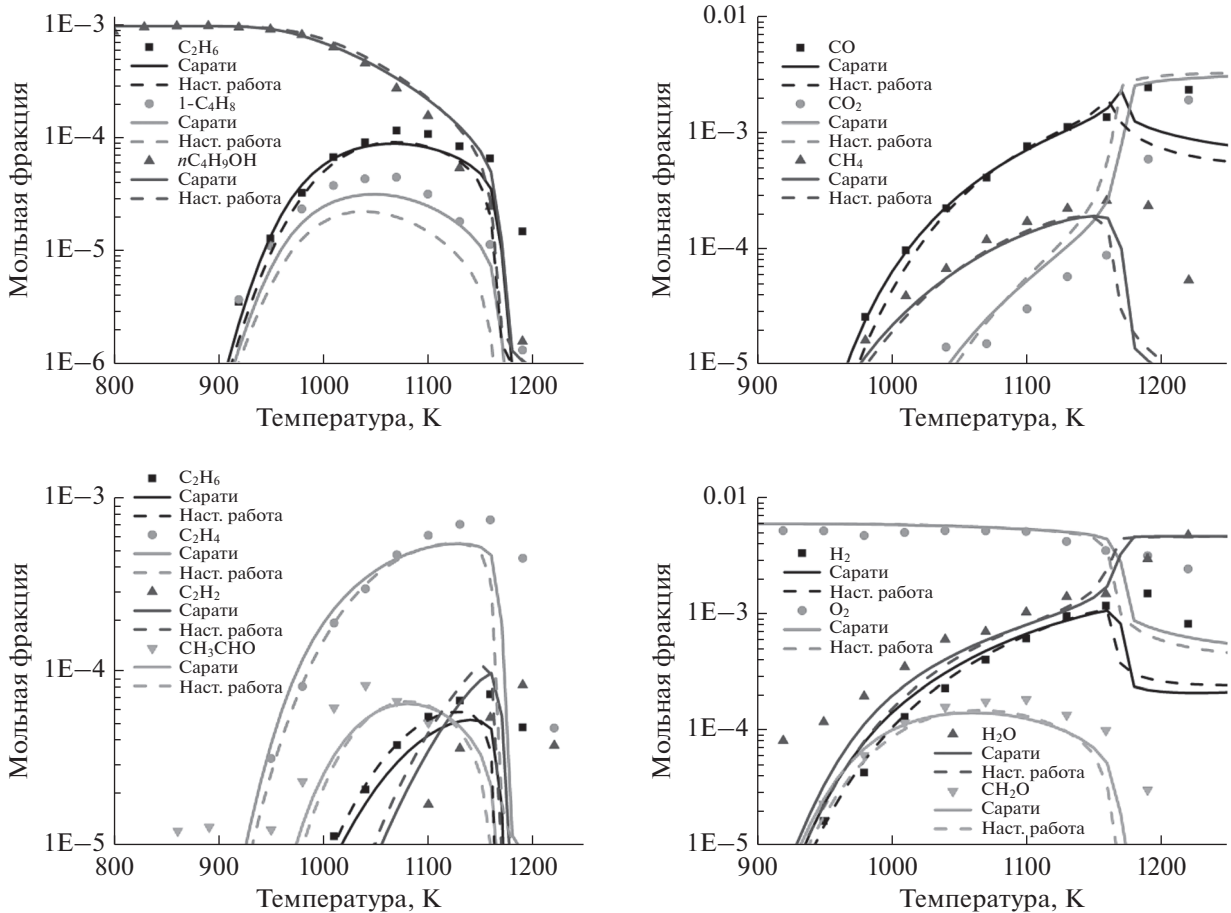


Рис. 2. Окисление *n*-бутанола в реакторе JSR при $\phi = 1$, $P = 1$ атм, $\tau = 0.07$ с. Символы – экспериментальные данные [3], сплошные линии – рассчитанные профили концентраций на основе механизма Сарати [16], пунктирные линии – рассчитанные профили концентраций на основе предложенного в настоящей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

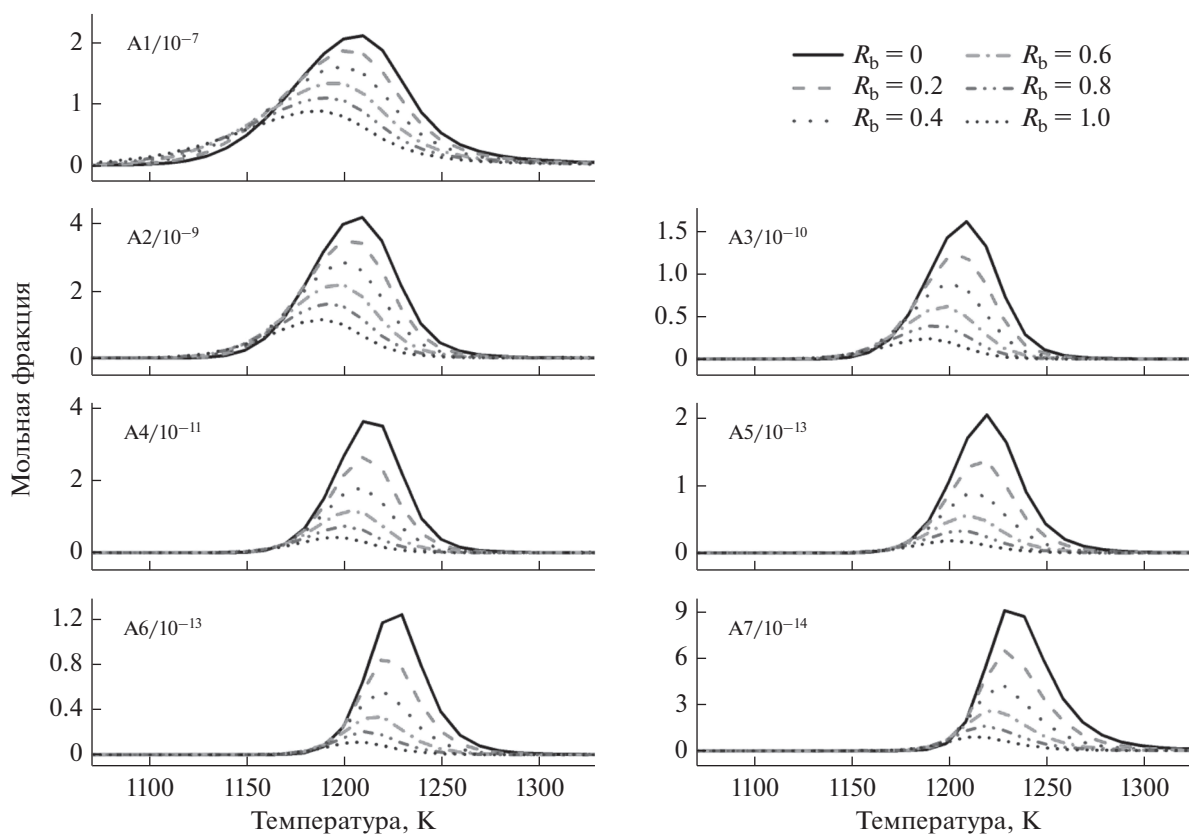


Рис. 3. Профили мольных долей PAHs (бензола (A1), нафталина (A2), фенантрена (A3), пирена (A4), бензпирена (A5), бензоперилена (A6), и коронена (A7)) при эквивалентном отношении 1.5, при варьировании R_b от 0 до 1.0, общая мольная доля топлива 0.001, реактанты разбавлены азотом.

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 3.01×10^{-7} и 1.71×10^{-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.

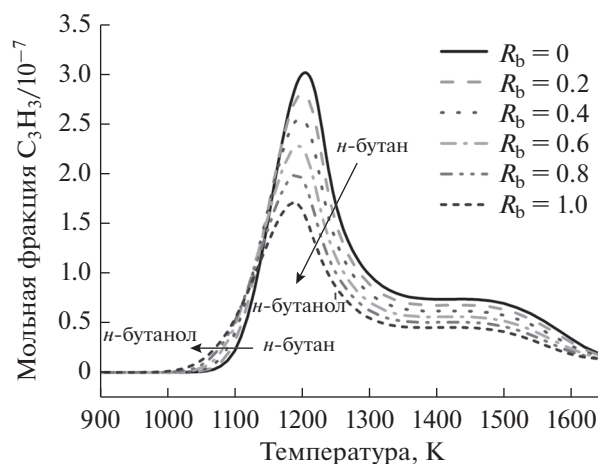


Рис. 4. Профили мольных долей C_3H_3 при эквивалентном отношении 1.5, при варьировании R_b от 0 до 1.0, общая мольная доля топлива 0.001, реактанты разбавлены азотом.

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_{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:

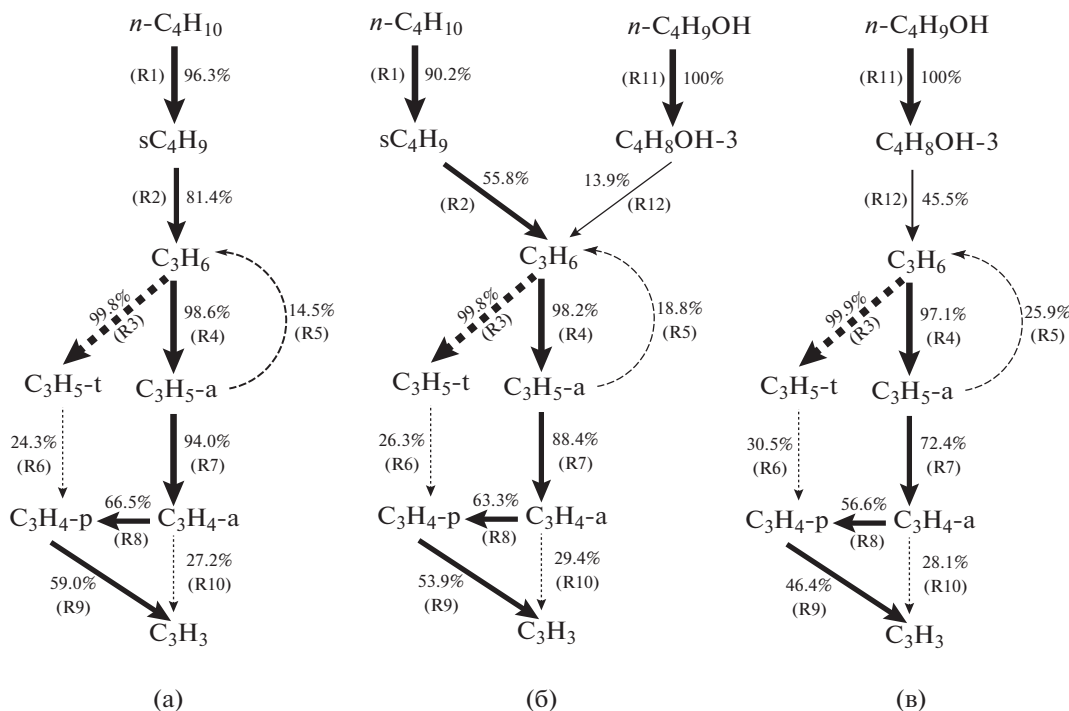
$$D_{R_b}^i = \frac{X_{\text{actual}}^{i,R_b}}{X_{\text{theor}}^{i,R_b}} \times 100, \quad (5)$$

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.

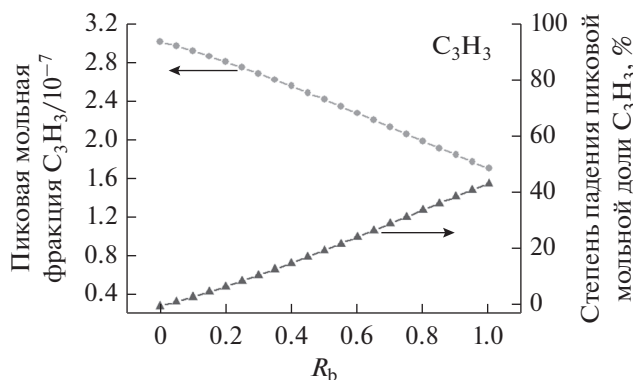


Рис. 5. Влияние R_b на пиковую мольную долю C_3H_3 (●) и степень падения пиковой мольной доли C_3H_3 (▲) при эквивалентном отношении 1.5.

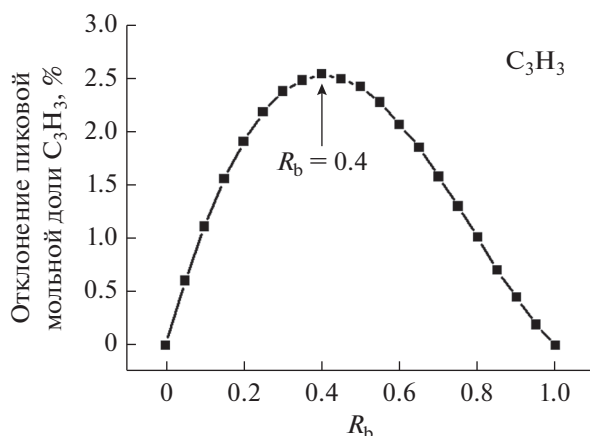


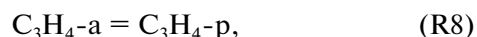
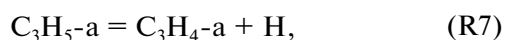
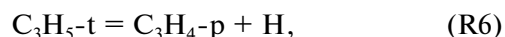
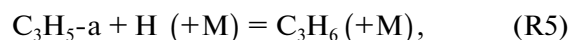
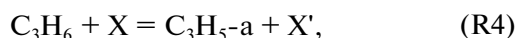
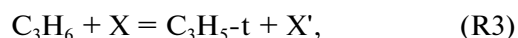
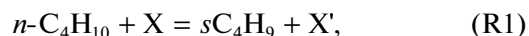
Рис. 6. Влияние R_b на отклонение пиковой мольной доли C_3H_3 при эквивалентном отношении 1.5.

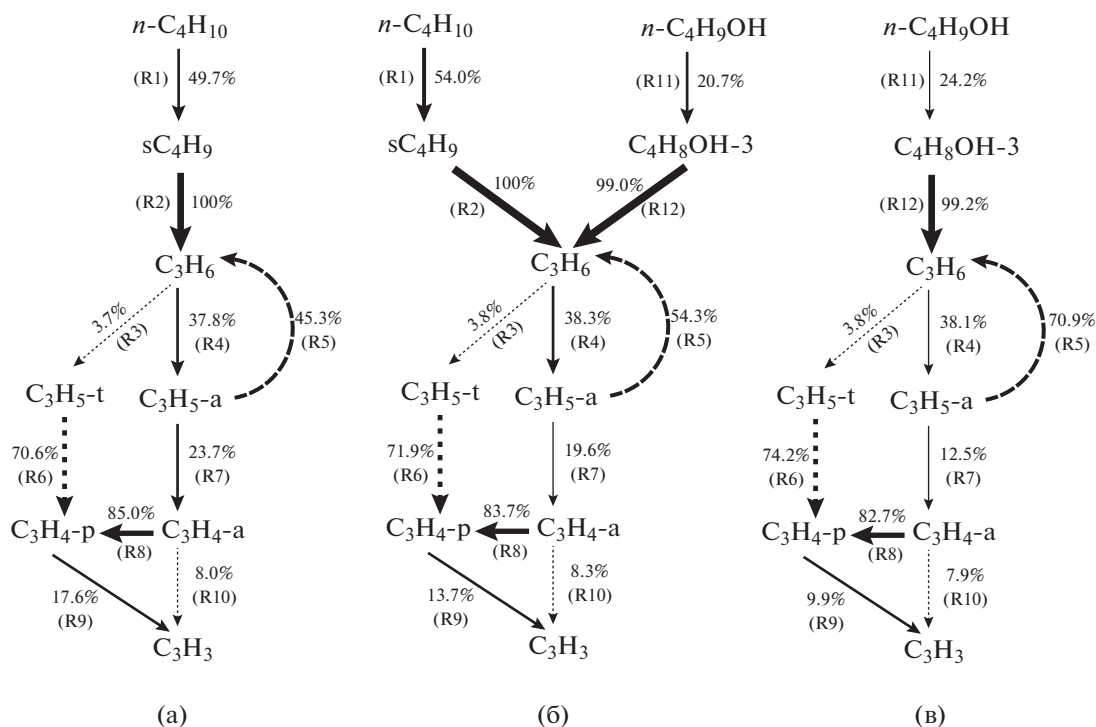
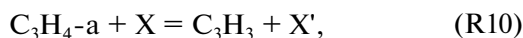
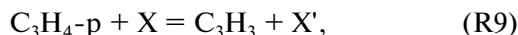
На схеме 1 сплошная черная стрелка обозначает первичный маршрут для C_3H_3 , а пунктирная стрелка обозначает вторичный маршрут образования C_3H_3 . Толщина стрелки и проценты на схеме 1 отражают зависимость определенных частиц (таких как C_3H_3) от родственных частиц (аллен C_3H_4 -а и пропин C_3H_4 -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 H от β -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 H от γ -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 H 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 C_3H_3 для $R_b = 0$ (а), $R_b = 0.4$ (б), $R_b = 1.0$ (с) при 1200 К в реакторе JSR при эквивалентном отношении 1.5.

На схеме 2 показаны конверсии для всех реакций, участвующих в образовании C_3H_3 . Сплошная черная стрелка соответствует первичному маршруту образования C_3H_3 , а пунктирная серая стрелка соответствует вторичному маршруту образования C_3H_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 β -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 β -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 C_3H_3 , чем n -бутан.

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

C_3H_3 выше, чем конверсия n -бутанола. Для смесей n -бутанол/ n -бутан ($R_b = 0.4$) процентная доля всех реакций, генерирующих C_3H_3 из C_3H_6 , за исключением реакций R4 и R10, промежуточная между долями для n -бутана и n -бутанола (схема 2(б)).

Профили мольных долей частиц C_3 и C_4

По результатам анализа реакционных маршрутов C_3H_3 построен рис. 7, который показывает профили мольных долей частиц C_3 и C_4 , участвующих в маршрутах образования C_3H_3 . Начальная температура горения n -бутанола ниже таковой для n -бутана, что объясняет сдвиг кривой мольных долей фракций интермедиатов C_3 и 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 (C_3H_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 C_3H_6 уменьшается

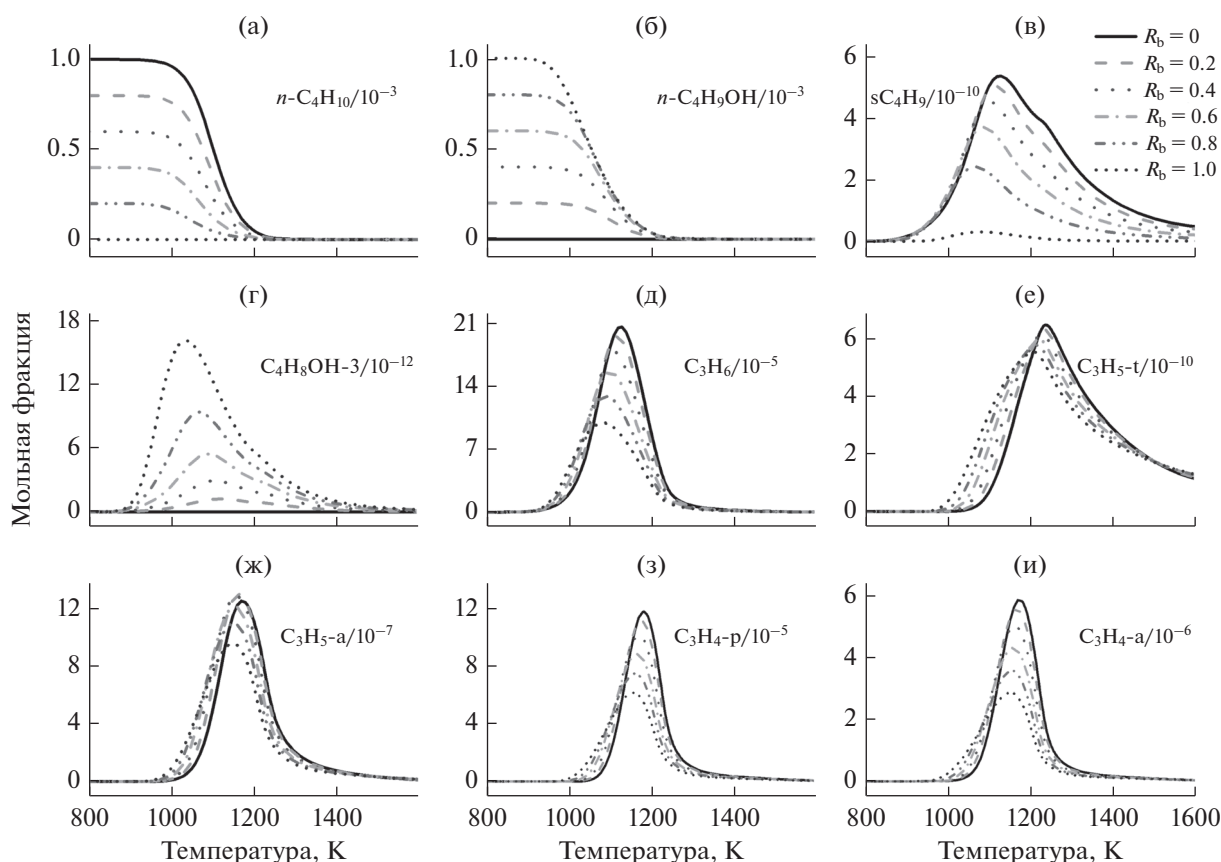


Рис. 7. Профили мольных долей частиц C_4 (а–г) и C_3 (д–и) при эквивалентном отношении 1.5 при варьировании R_b от 0 до 1.0, суммарной мольной доли топлива 0.001 и реактантах, разбавленных азотом.

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 .

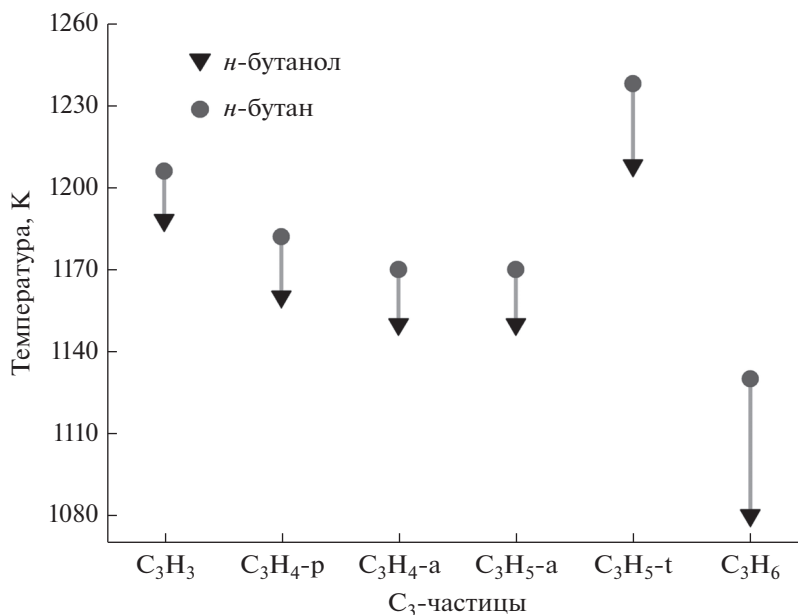


Рис. 8. Температурные области, соответствующие пиковой мольной доле частиц C_3 при эквивалентном отношении 1.5.

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).

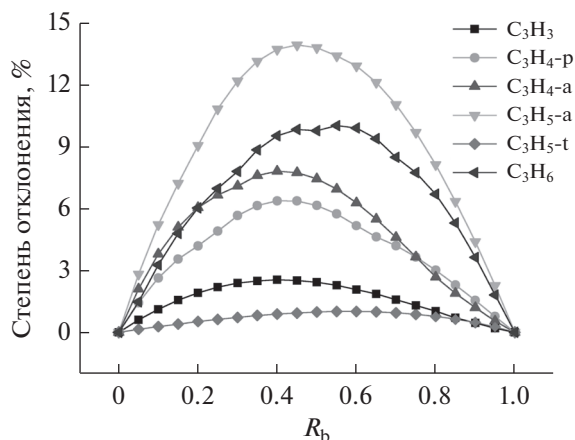


Рис. 9. Степень отклонения пиковой мольной доли частиц C_3 при эквивалентном отношении 1.5.

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

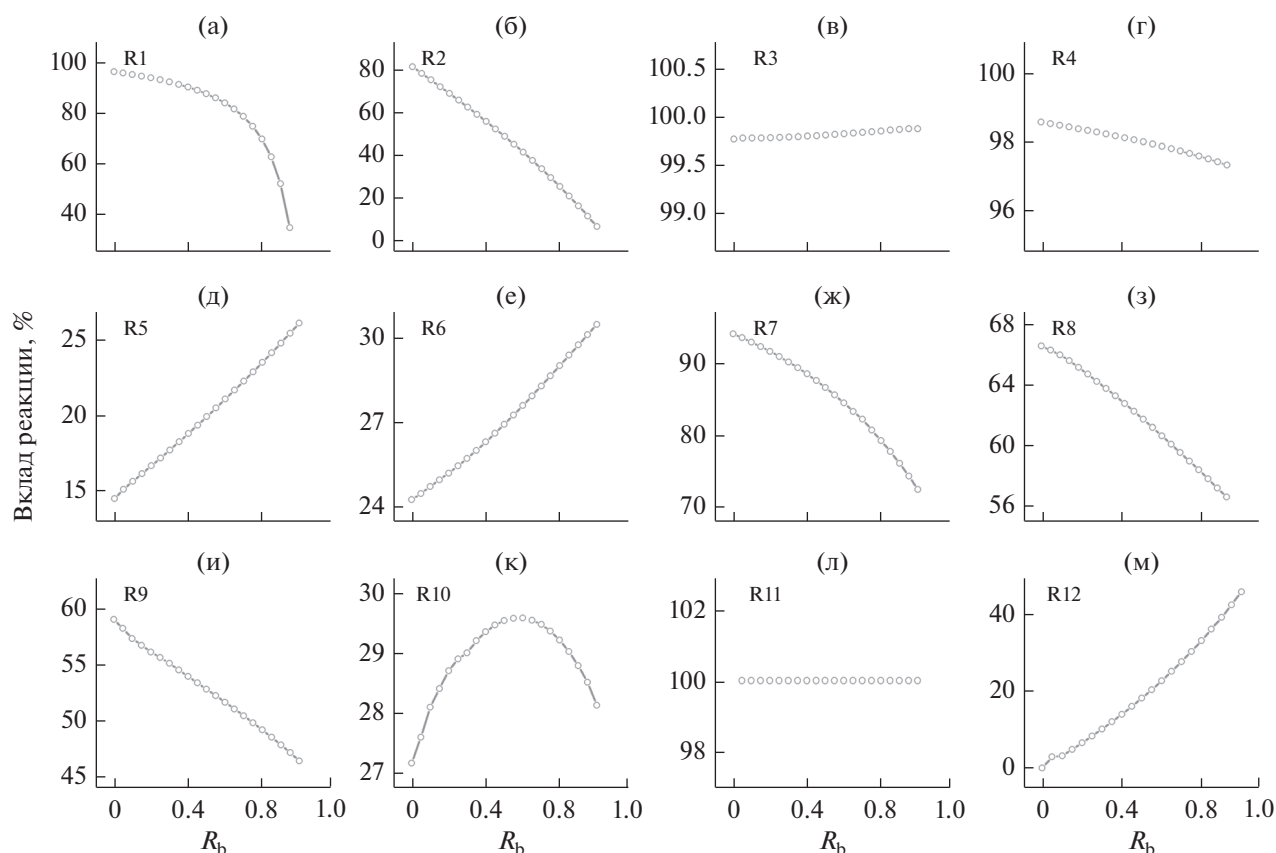


Рис. 10. Влияние R_b на вклад реакций (R1)–(R12) в маршруте образования C_3H_3 при эквивалентном отношении 1.5.

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

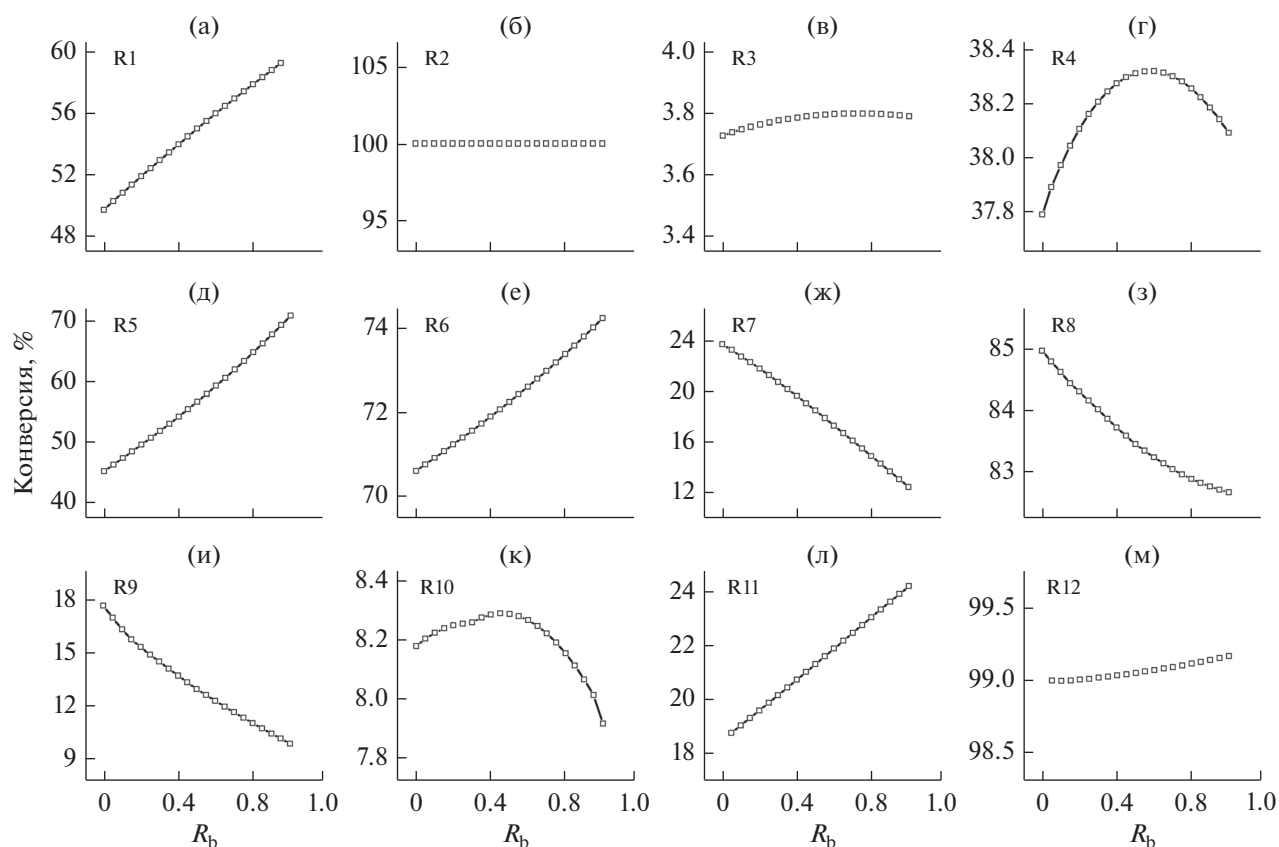


Рис. 11. Влияние R_b на конверсию реакций (R1)–(R12) в маршруте образования C_3H_3 при эквивалентном отношении 1.5.

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 β -углеродных атомов *n*-бутана и *n*-бутанола, являются исходными источниками C_3H_3 . Поскольку *n*-бутанол содержит меньше β -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 C₃H₃ Formation in *n*-Butane Combustion

M. Li^{a,*}, G. Xu^a, Y. Zhao^a, G. Li^a, and Z. Wang^b

^aSchool of Automotive Engineering, Changshu Institute of Technology, Changshu, Jiangsu, 215500 P. R. China

^bSchool 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 (C₃H₃), 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 C₃H₃ 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 C₃H₃ is higher than the theoretical value. A rate of production (ROP) analysis reveals that the number of β -carbon atoms in the molecule of *n*-butane and *n*-butanol affects the efficiency of H-abstraction reactions in generating 2-butyl (sC₄H₉) and C₄H₈OH-3 (CH₃-*CH-CH₂-CH₂-OH), which are the two major original sources of C₃H₃. For both *n*-butane and *n*-butanol, the main pathway of forming C₃H₃ from propene (C₃H₆) is basically the same, which is C₃H₆ → C₃H₅-a (symmetric allyl radical) → C₃H₄-a (allene) → C₃H₄-p (propyne) → C₃H₃. When R_b ranges from 0.4 to 0.6, the deviation degrees of the peak mole fraction of the involved C₃ 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 C₃H₃ can attribute to three reasons: (a) the increase of R_b promotes the increase of the conversion ratios of *n*-butane to sC₄H₉ and *n*-butanol to C₄H₈OH-3; (b) the contribution ratios of the reactions involved in the C₃H₅-a → C₃H₄-a → C₃H₄-p → C₃H₃ pathway decrease with increasing R_b ; (c) C₃H₅-t (tertiary allyl radical) → C₃H₄-p → C₃H₃ is the secondary pathway for the formation of C₃H₃. With the increase of R_b , the dependence of C₃H₄-p on C₃H₅-t increases and the conversion ratio of C₃H₅-t to C₃H₄-p increases. This study investigates the non-linear decrease of the mole fraction of C₃H₃ 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