

CH₄+C₂H₅OH+Ar 体系热解的气相动力学研究

马永杰¹, 刘永胜¹, 关康², 曾庆丰³

(1. 西北工业大学 超高温结构复合材料重点实验室, 西安 710072; 2. 华南理工大学 材料科学与工程学院, 广州 510640; 3. 天目山实验室 高性能航空材料与先进制造中心, 杭州 311115)

摘要: 通过化学气相渗透工艺, 利用以 CH₄ 和 C₂H₅OH 为前驱体制备碳/碳复合材料, 可以提高沉积速率且易得到高织构的热解炭。探究其反应机制可以更好地用于计算流体力学(CFD)研究。化学反应机制往往包含大量自由基和反应, 而以实验为主手动构建反应机制很容易遗漏重要物质和反应。本研究利用反应机制生成器(RMG)构建了 CH₄+C₂H₅OH+Ar 体系详细的气相热解动力学机制, 其涵盖 31 种核心物质和 214 个核心反应, 预测了主要物质形成和消耗的趋势, 模拟结果与实验结果趋势相吻合。通过详细的动力学机制研究和反应物以及部分重要产物灵敏度分析, 识别了影响关键物质生成和消耗的反应。反应路径分析揭示了详细机制中不同物质之间的关系, 并确定了机制中的核心物质。在温度 1373 K、压力 10 kPa 条件下, 依据灵敏度分析和路径分析的结果对详细机制进行了简化, 得到包含 18 种物质和 44 个反应的气相简化动力学机制。该简化机制在保留关键物质的同时显著提高了计算效率, 为进一步 CFD 研究和应用提供了更为便利的基础。

关键词: 碳/碳复合材料; 气相动力学; 机制分析; 机制简化

中图分类号: TB332 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2024)11-1235-10

Gas-phase Kinetic Study of Pyrolysis in the System of CH₄+C₂H₅OH+Ar

MA Yongjie¹, LIU Yongsheng¹, GUAN Kang², ZENG Qingfeng³

(1. Science and Technology on Thermostructural Composite Materials Laboratory, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China; 2. School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China; 3. High Performance Aviation Materials and Advanced Manufacturing Center, Tianmushan Laboratory, Hangzhou 311115, China)

Abstract: Preparation of carbon-carbon composites through the chemical vapor infiltration (CVI) process, utilizing CH₄ and C₂H₅OH as precursors, can effectively improve the deposition rate and produce highly structured pyrolytic carbon. Understanding the reaction mechanism is essential for computational fluid dynamics (CFD) studies. Chemical reaction mechanisms typically involve numerous free radicals and reactions, and manually constructing such mechanisms based on experimental data alone risks omitting critical species and reactions. Hence, in this research, a thorough gas-phase pyrolysis kinetic mechanism for the CH₄+C₂H₅OH+Ar system was developed using the reaction

收稿日期: 2024-04-01; 收到修改稿日期: 2024-06-21; 网络出版日期: 2024-06-24

基金项目: 浙江省重点研发计划(2024SSYS0085); 国家自然科学基金(51702100, 51972268); 广东省基础与应用基础研究基金(2023A1515012156, 2024A1515011656); 中央高校基本科研业务费专项资金(2022ZYGXZR026)
Key R&D Program of Zhejiang (2024SSYS0085); National Natural Science Foundation of China (51702100, 51972268); Guangdong Basic and Applied Basic Research Foundation (2023A1515012156, 2024A1515011656); Fundamental Research Funds for the Central Universities (2022ZYGXZR026)

作者简介: 马永杰(1999-), 男, 硕士研究生. E-mail: mayongjie@mail.nwpu.edu.cn

MA Yongjie (1999-), male, Master candidate. E-mail: mayongjie@mail.nwpu.edu.cn

通信作者: 关康, 副教授. E-mail: mskguan@scut.edu.cn; 曾庆丰, 研究员. E-mail: bht0045@tmslab.cn

GUAN Kang, associate professor. E-mail: mskguan@scut.edu.cn; ZENG Qingfeng, professor. E-mail: bht0045@tmslab.cn

mechanism generator (RMG). This mechanism included 31 core species and 214 core reactions, accurately predicting the evolution of major species' formation and consumption. The simulation results were consistent with experimental observations. Through a detailed analysis of the kinetics and sensitivity of reactants and critical products, reactions influencing the formation and consumption of crucial species were identified. Reaction pathway analysis further clarified relationships among different species, identifying core species within the mechanism. By simplifying the detailed mechanism based on sensitivity and reaction pathway analysis at 1373 K and 10 kPa, a gas-phase kinetic mechanism was derived, composed of 18 species and 44 reactions. This streamlined model substantially boosts computational efficiency while retaining key species, providing a more convenient foundation for further CFD studies and applications.

Key words: carbon/carbon composite; gas-phase dynamic; mechanism analysis; mechanism simplification

碳/碳复合材料是以碳为基体, 碳纤维为增强体的一类特种工程复合材料, 具有耐高温、轻质高强、抗氧化、耐腐蚀等优异性能, 在航空航天、高温工程、防护材料等应用领域取得了显著的成就^[1-4]。化学气相渗透(CVI)是制备碳/碳复合材料的常用工艺, 即在反应器中通入甲烷、丙烷、丙烯等前驱体进行加热裂解, 产物不断沉积在碳纤维多孔预制体内, 最终得到碳/碳复合材料^[5-7]。该工艺制备的复合材料比其他工艺制备的更均匀, 更重要的是, 该工艺可以致密化许多大型、复杂形状的预制体, 并实现不规则形状部件的近净形制备^[8]。但在 CVI 过程中, 由于沉积时间较长, 工艺调整复杂, 很难通过实验观察到反应器内的流场及温度场分布, 所以通过实验来优化工艺参数较为复杂。随着计算机的发展, 越来越多的研究者采用计算流体力学(CFD)方法分析 CVI 过程, 并开发了许多的反应模型。Li 等^[9]提出利用丙烯的并行连续反应模型和预制体双孔模型来模拟碳/碳复合材料的二维 CVI 过程, 根据 C_2H_x 和 C_6H_y 的浓度比, 成功预测了热解炭的结构, 模拟结果与实验结果吻合得较好。考虑到反应器内部结构影响流场以及温度场的分布情况, Kim 等^[10]开发并应用了工业规模的全三维反应器模型, 预制体的平均密度模拟结果与实验结果相吻合。在碳/碳复合材料的 CVI 过程中, 前驱体对 CVI 过程影响较大, 以甲烷、丙烷、丙烯为主的烃类前驱体已得到广泛研究, 如何高效快速得到均匀致密的碳/碳复合材料是亟需突破的方向。Ren 等^[11]以甲烷和乙醇作为前驱体, 通入反应器中热解进行沉积渗透, 研究发现甲烷和乙醇的混合物作为前驱体显著提高了沉积速率并且得到了高织构的热解炭。乙醇分子中的羟基极性较大, 电子云会偏向氧原子, 削弱 C-H 键强度, 因此乙醇比其他具有两个碳原子的烃的活性更强; 另外, 甲烷在所有烃类前驱体中的相对分子质量最

小, 加入甲烷可以提高扩散率。这样一来, 在较宽的温度和压力范围内, 以高沉积速率和高扩散率的混合物为前驱体, 最终得到均匀合格并且具有高织构热解炭的碳/碳复合材料^[12]。因此, 以乙醇和甲烷为混合前驱体的 CVI 工艺制备碳/碳复合材料具有很好的前景。

CVI 工艺中, 气相和表面的详细动力学及简化动力学对于仿真过程尤为重要。Li 等^[13]以乙醇作为前驱体, 利用详细的气相反应机制, 涉及 261 种物质和 1177 个可逆反应, 研究了气相化学反应过程中乙醇热解炭的形成过程。除此之外, 他们还研究了在温度为 1373 和 1423 K, 压力为 1~7 kPa 条件下热解炭的结构和沉积速率, 基于乙醇热解的详细动力学模型分析得出甲烷和 C_2 物质是主要的中间产物^[14]。Marinov 等^[15]开发了乙醇氧化的详细动力学模型, 该模型由 56 个物种和 351 个可逆反应组成, 并根据各种实验数据集进行了验证。Minakov 等^[16]根据 Marinov 等开发的氧化动力学模型, 对商用化学气相沉积反应器中的乙醇热解过程进行了计算建模, 该模型可用于模拟和分析具有复杂几何形状的实际化学气相沉积反应器中的热解过程。截止到目前, 乙醇热解的研究仍在继续, 相比于乙醇热解, 甲烷的热解气相动力学研究成果很广泛。Hu 等^[17]基于详细的动力学模型, 包括 241 个物质和 909 个气相反应, 在立式热壁反应器中模拟甲烷热解, 分析了敏感性和反应路径对甲烷热解过程的影响。Shinde 等^[18]使用反应机制生成器 (Reaction Mechanism Generator, RMG) 构建了包括 37 个物质和 318 个反应的详细气相动力学模型, 利用简化算法, 将该模型简化为包含 13 个物质和 29 个反应的甲烷热解机制。以甲烷为前驱体的碳/碳复合材料的 CVI 工艺在近二十年里产生了很多研究成果, 但是以乙醇和甲烷为混合前驱体的研究却较少。由上述可知, 气相

热解反应复杂, 往往包含上百种物质和上千种反应, 还会产生大量的自由基, 这些自由基在实验过程中很难被捕捉, 手工构建如此庞大冗杂的动力学模型容易出错和漏掉一些重要的物质和反应, 而 RMG^[19] 可以更方便准确地构建动力学模型。在碳/碳复合材料的物理场仿真中, 详细动力学机制往往会带来很大的计算负担, 再加上多个物理场耦合以及网格划分很容易出现刚性化学反应错误^[20]。依据动力学简化方法, 从详细反应模型中剔除一些相对不重要的反应和物质, 保持原有模型的“骨架”, 可以得到简化的化学反应动力学机制, 在 CFD 计算中应用简化的化学反应动力学机制比详细反应机制更容易计算求解。

本研究利用 RMG 构建了 $\text{CH}_4+\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+\text{Ar}$ 体系热解的气相反应动力学机制, 并对生成的动力学机制进行了实验验证。分析了详细反应机制的反应路径和敏感性, 确定了热解过程中的主要物质和反应。最后对详细化学动力学机制进行简化, 得到了 $\text{CH}_4+\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+\text{Ar}$ 体系的简化化学反应气相动力学机制。

1 动力学开发及分析

1.1 RMG 构建动力学机制

RMG v3.0 作为一款自动机理生成软件, 主要使用已有的化学数据和参数估计的方法构建动力学模型。在 RMG 中, 分子和基团使用“邻近列表”的方法表示, “邻近列表”可以表示多重性、键、原子类型。使用 Bensen 基团加和性^[21-22]来估计物质的热化学参数, 在数据库中使用分层树的方法来排列数据。RMG 利用反应族的概念估计动力学参数, 反应族由反应模板和配方以及速率估计规则组成, 模板定义了反应位点, 模板特定于官能团; 而配方则是描述反应物如何断键, 生成物如何组成新键, 以及自由基如何得失电子。与热化学参数估计类似, 反应族基于速率估计规则, 以分层树的方式对相邻官能团进行分类。除了反应族之外, 为了不影响其他动力学, 可以创建“反应库”来包含单独的反应和动力学数据。为了生成准确详尽的 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+\text{CH}_4+\text{Ar}$ 体系动力学机制, 本研究根据文献[15, 18, 23]对乙醇和甲烷体系反应库进行了补充。RMG 基于“核心边缘”速率^[24]的算法来生成模型, 设定温度、压力和初始物质浓度等条件, RMG v3.0 的新功能利用加权随机网格采样算法可以为单个反应器块指定温度、压力和初始物质浓度的范围^[25]。RMG 会根据已知的反应族对初始物质进行反应, 并对模型进行积分,

产生的新物质会被放置在“边缘”。如果“边缘”物质的通量达到用户设定值, 这个“边缘”物质就会被添加到“核心”。添加的“核心”物质继续利用反应族进行反应, 一直到所有的“核心”物质和“核心”反应被纳入到“核心”。这个标准是当“边缘”物质 i 的通量 $R_i=\text{d}C_i/\text{d}t$ ($\text{d}C_i/\text{d}t$ 表示边缘物质 i 的浓度变化率) 超过 ϵR_{char} (ϵ 为用户指定的值, R_{char} 是边缘物质 i 的特征通量)。

$$R_{\text{char}} = \sqrt{\sum_i R_i^2} \quad (1)$$

1.2 机制生成

为了生成一定规模的反应机制, 需在 RMG 中定义终止迭代标准, 较低的容差值会造成生成计算成本过高, 并且不一定能提供更多有用的动力学参数, 而较高的容差值会错过模型核心的关键反应, 需要在模型大小和计算时间之间进行权衡。除此之外, 还可以定义物质限制来限制特定物质元素的数量, 本模型限制最大边缘物质数量为 2500 个, 限制最大碳原子数为 7。

RMG 系统使用基于范围的反应器, 设置温度为 1000~1450 K, 压力为 $2 \times 10^{-3} \sim 1$ MPa, 甲烷和乙醇的初始摩尔分数均为 0.05~0.15, 氩气的初始摩尔分数为 0.7, 终止时间为 1 s。RMG 估计压力依赖性动力学的方法有两种, 分别是修正的强碰撞 (Modified Strong Collision, MSC) 和储存状态方法 (Reservoir State Methods, RSM), 前者的运行速度更快、效果更好, 因此选择 MSC 作为本研究计算压力依赖项的方法。经过计算, 本研究最终生成了 31 个核心物质和 214 个核心反应, 分别生成 2315 个边缘物质和 3945 个边缘反应。

1.3 反应器模拟热解反应

使用 Chemkin 模拟乙醇和甲烷热解动力学过程。Chemkin 是一个用于化学动力学和燃烧模拟的软件工具, 包括对理想反应器的建模。PFR (Plug Flow Reactor) 是理想反应器的一种类型, 对流占主导传输, PFR 所用到的控制方程如下^[26]:

质量方程:

$$\rho u \frac{\text{d}A}{\text{d}x} + \rho A \frac{\text{d}u}{\text{d}x} + u A \frac{\text{d}\rho}{\text{d}x} = 0 \quad (2)$$

动量方程:

$$A \frac{\text{d}P}{\text{d}x} + \rho u A \frac{\text{d}u}{\text{d}x} + \frac{\text{d}F}{\text{d}x} = 0 \quad (3)$$

气体组分方程:

$$\rho u \frac{\text{d}Y_k}{\text{d}x} = W_k \omega_k \quad (4)$$

气体状态方程:

$$pW = \rho RT \quad (5)$$

式中, u 是气体在反应器中的纵向速率, m/s; A 是垂直于流动方向的横截面积, m^2 ; P 是气体绝对压强, Pa; ρ 是气体的密度, g/cm^3 ; x 是反应器 x 轴方向的距离, m; F 是反应器内壁和气体间的摩擦阻力, N; Y_k 是组分 k 的质量分数, %; ω_k 是组分 k 的净生成率, mol/s; p 是气体压强, Pa; R 是理想气体常数, $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T 是热力学温度, K; W 是气体平均相对分子质量。

1.4 机制简化

机制简化是通过去除或简化模型中的不重要或次要部分来降低模型的复杂性, 从而提高模型的解释性和可理解性。通过保留详细机制的基本特征, 模型仍然能够捕捉重要的物质和反应, 同时减小计算和存储的负担。这种简化可以在许多情况下提高模型的效率和可扩展性, 同时降低过拟合的风险。本研究主要使用 Reaction Workbench 软件包含的以下几种算法 DRG(Directed Relation Graph)、DRGEP(Error Propagation Extension to Directed Relation Graph)、DRGPFA(Directed Relation Graph Method with Path Flux Analysis)、FSSA(Full Species Sensitivity Analysis)^[27]来简化 $\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{Ar}$ 体系的详细反应机制。

1.4.1 DRG 算法

DRG 算法通过温度、压力和物质组成数据来计算物质的生产率, 从而识别反应机制中的不重要物质, 并构建机制中所有物质的有向关系图。在 DRG 中, 有向边的权重表示一个物质对另一物质的依赖性, 由直接相互作用系数给出, 物质 A 和 B 的直接相互作用系数为:

$$r_{AB} = \frac{\sum_{i=1,I} |v_{A,i} \omega_i \delta_{Bi}|}{\sum_{i=1,I} |v_{A,i} \omega_i|} \quad (6)$$

$$\delta_{Bi} = \begin{cases} i, & \text{如果第 } i \text{ 个反应涉及物种 B} \\ 0, & \text{其他情况} \end{cases}$$

其中, i 表示该机制的第 i 个反应, $v_{A,i}$ 表示第 i 个反应中物质 A 的化学计量系数, ω_i 是第 i 个反应的反应速率。

计算完所有直接相互作用系数后, 将用户定义的截止阈值 ϵ 应用于系统, 并且边缘 $r_{AB} < \epsilon$ 被删除。

1.4.2 DRGEP 算法

DRGEP 也定义了直接相互作用系数, 尽管它与 DRG 系数略有不同。在 DRGEP 中, 一旦将物质纳入机制, 将会检查与物质直接和间接耦合相关的

所有其他物质, 根据下式评估这些物质。

$$R_A(B) = \max_S \{r_{ij}\} \quad (7)$$

其中, S 是物质 A 到物质 B 的所有可能路径的集合, r_{ij} 是沿着给定路径的边的权重的链乘积。

1.4.3 DRGPFA 算法

DRGPFA 算法不使用绝对反应速率, 而使用生产通量和消耗通量来识别重要的反应路径。物质 A 的生产通量 P_A 和消耗通量 C_A 的计算公式为:

$$P_A = \sum_{i=1,I} \max(0, v_{A,i} \omega_i) \quad (8)$$

$$C_A = \sum_{i=1,I} \max(0, -v_{A,i} \omega_i) \quad (9)$$

由于物种 B 的存在而导致物种 A 的生产通量 P_{AB} 和消耗通量 C_{AB} 可以计算为:

$$P_{AB} = \sum_{i=1,I} \max(0, v_{A,i} \omega_i \delta_{Bi}) \quad (10)$$

$$C_{AB} = \sum_{i=1,I} \max(0, -v_{A,i} \omega_i \delta_{Bi}) \quad (11)$$

DRGPFA 直接相互作用系数是将两个物质在第一代水平和第二代水平的生产和消耗相互作用相加, 第一代物质 A 通过 B 的生产和消耗的相互作用系数定义为:

$$r_{AB}^{\text{pro1st}} = \frac{P_{AB}}{\max(P_A, C_A)} \quad (12)$$

$$r_{AB}^{\text{con1st}} = \frac{C_{AB}}{\max(P_A, C_A)} \quad (13)$$

通过利用第一代的生产和消耗通量, 第二代相互作用系数被定义为 A 和 B 通过第三种反应物之间的通量比率的测量值。

最后, 总体误差定义为:

$$r_{AB} = r_{AB}^{\text{pro1st}} + r_{AB}^{\text{con1st}} + r_{AB}^{\text{pro2nd}} + r_{AB}^{\text{con2nd}} \quad (14)$$

1.4.4 FSSA 算法

FSSA 算法通过比较各基元反应的灵敏度系数, 去除灵敏度系数较小的反应, 从而简化机理, 使用公式(15)进行简化:

$$\lambda_{ij} = \frac{k_j}{c_i} \frac{\partial c_i}{\partial k_j} = \frac{\ln c_i}{\ln k_j} \quad (15)$$

式中, λ_{ij} 为灵敏度系数; k_j 为第 j 个基元反应速率常数; c_i 为第 i 个组分的浓度。

2 结果与讨论

2.1 实验验证

实验采用甲烷(99.9%, 河南星岛气体科技有限公司)、氩气(99.999%)和乙醇(99%)(沁阳市双佳气体

有限公司)作为反应原料。主要实验在管式炉(SKL13- Φ 150X400-JBL, 西安嘉博电炉有限公司)中进行, 管式炉长度和直径分别为 0.4 m 和 0.1 m。严格控制实验程序: 首先将沉积室置于管式炉中, 通过真空泵($0.015 \text{ m}^3/\text{s}$, 固安科必达精密机械有限公司)将反应系统抽至极限真空, 排除其他气体的干扰; 然后在一定的升温速率下分别将炉温升至 800、900、1000、1100 和 1200 $^{\circ}\text{C}$, 并在每个温度点保温 1 h。严格控制反应原料的投入, 到达每个温度点后, 按照设定的流量将甲烷($0.67 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$)、氩气($0.5 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$)和乙醇($1.336 \times 10^{-5} \sim 1.670 \times 10^{-5} \text{ kg/s}$)通入混气罐, 充分混合后一起引入管式炉中进行热解反应。每个温度点的反应达到稳定后, 采用铝箔采样袋分别采集两袋尾气样品, 使用配有两个热导检测器和一个火焰离子化检测器的气相色谱仪(Agilent 7890A, 天津因赛科技发展有限公司)进行气体分析。

使用 Chemkin 软件中 PFR 反应器进行模拟, 反应器长度和直径与实验一致, 入口轴向速率设置为 0.4 m/s, 保证停留时间短于 1 s。图 1 对比了 $\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{Ar}$ 体系热解重要物质在五个温度的摩尔分数的实验数据与模拟数据, 可以看到本模型合理预测了重要物质的趋势。图 1(a)显示乙醇在 800~900 $^{\circ}\text{C}$ 消耗较快, 温度升高对乙醇热解影响不

大。从图 1(b)看出, 甲烷受温度影响较大, 温度升高, 甲烷的摩尔分数呈线性递减。图 1(c)为 C_2H_2 的摩尔分数随温度的变化趋势, 温度升高, C_2H_2 的摩尔分数也逐渐升高。图 1(d)为 CO 摩尔分数随温度的变化图, 在低温下模拟结果与实验结果较吻合, 温度升高, CO 的摩尔分数也逐渐升高。

2.2 灵敏度分析和路径分析

灵敏度分析在确定参与物质的形成和消耗反应方面起着关键作用。通过灵敏度分析, 可以识别系统中哪些反应对特定物质的生成或消耗最敏感, 灵敏度系数(Sensitivity Coefficient, SC)为特定化学反应参与整体物质形成或消耗的百分比。SC 为正值表示该反应直接或间接地参与了该物质的形成, SC 为负值表示该反应直接或间接地促进了该物质的消耗。图 2(a)为 CH_4 的灵敏度系数条形图, 从图中看出, 反应 $\text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{OH} + (\text{M}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_6\text{O} + (\text{M})$ (式中 M 为第三体分子)的 SC 为正值且最大, 这意味着该反应抑制 CH_4 的转换, 并佐证了在 $\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{Ar}$ 混合前驱体的裂解反应中, 乙醇裂解产生的中间物质对甲烷有影响。在 SC 为负值的反应中, $\text{CH}_3 + \text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_5$ 的 SC 绝对值最大, 而且这些反应中 C_2 物质(如 C_2H_5 、 C_2H_4 、 C_2H_6 、 C_2H_2 、 C_2H_3)占主导作用, 这些物质所参与的反应直接或间接地促进了 CH_4 的热解。选择图 2(a)中 SC 较大的五

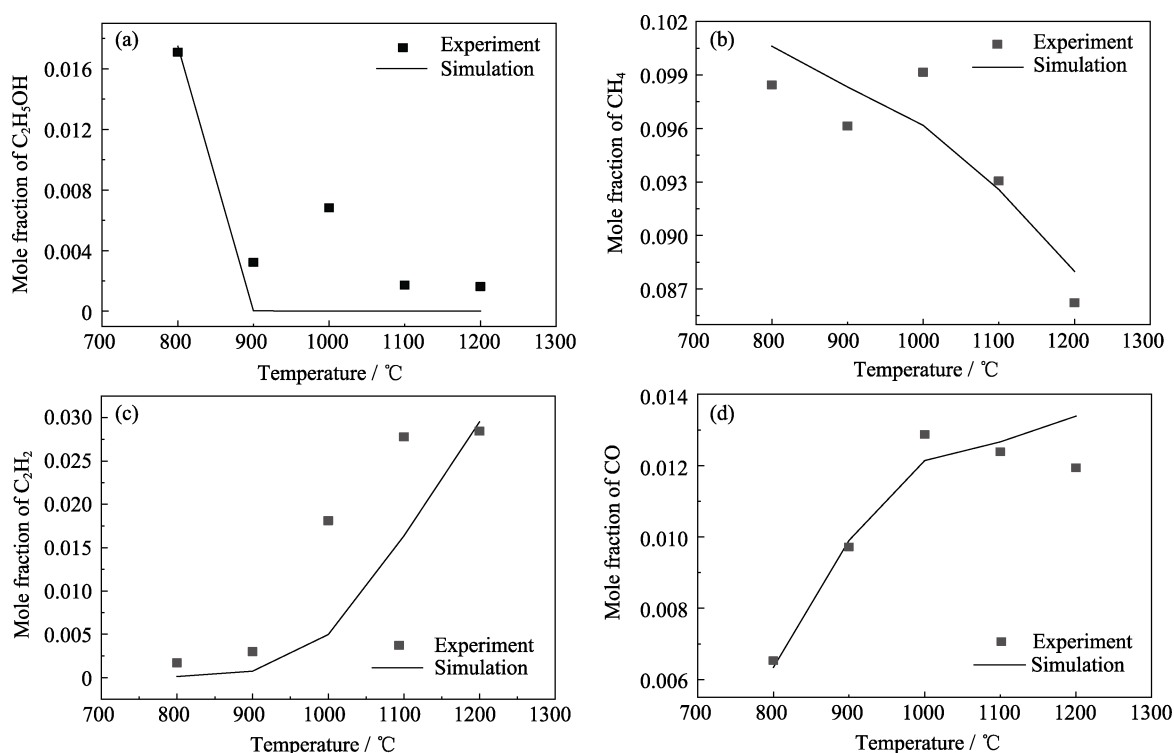
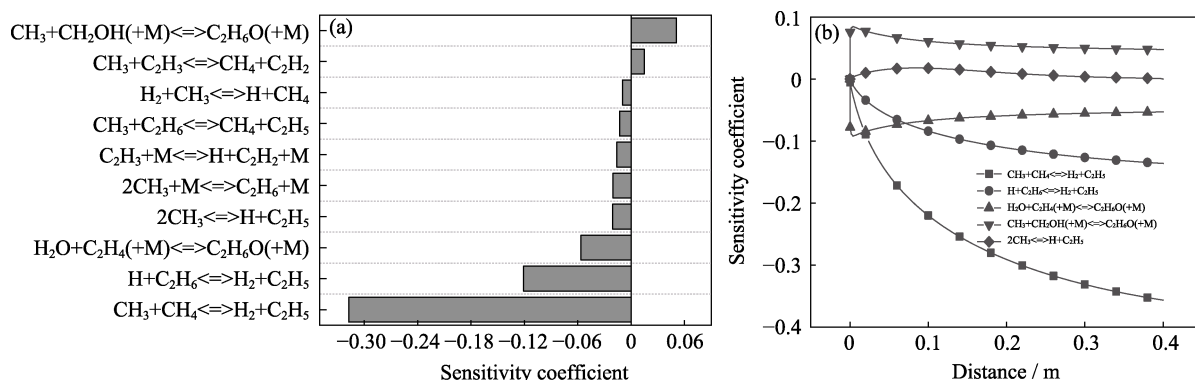


图 1 $\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{Ar}$ 体系热解实验与模拟对比

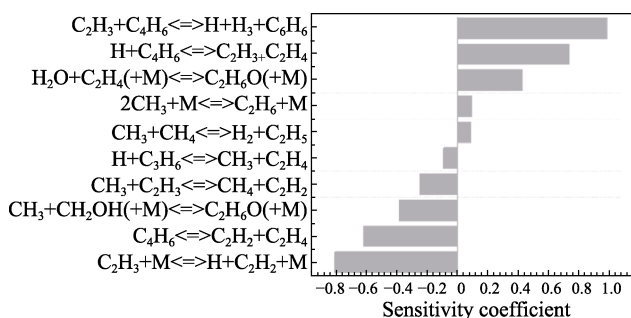
Fig. 1 Comparison of pyrolysis experimental data with simulations of $\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{Ar}$ system
(a) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; (b) CH_4 ; (c) C_2H_2 ; (d) CO

图 2 CH_4 的灵敏度分析Fig. 2 Sensitivity coefficient analysis of CH_4

(a) Sensitivity bar graph; (b) Sensitivity curve

个反应作图, 得到 CH_4 的灵敏度系数变化图(图 2(b)), 随着反应器长度增加, 五个反应的 SC 也在变化, $\text{CH}_3 + \text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_5$ 变化最为明显。文献[28]关于以 CH_4 作为前驱体的热解研究发现, 主要中间物质 C_2H_2 、 C_2H_4 、 C_6H_6 在热解炭形成过程中起着重要作用。而在本热解研究中, C_6H_6 对热解的影响很小, 这可能是因为本研究考虑的大于 C_6 的物质和反应很少, 也有可能是因为乙醇的热解中间产物对 C_6H_6 的形成产生了影响。图 3 为 C_6H_6 的灵敏度系数条形图, 可以发现正值 SC 和负值 SC 相当, 说明促进 C_6H_6 形成和消耗的反应一样多, 在形成和消耗的反应之间存在一种平衡。

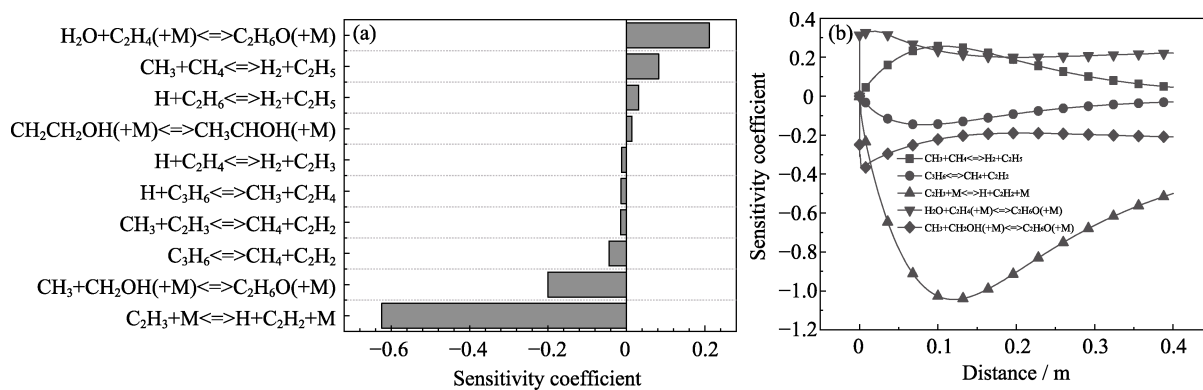
图 4(a) 是乙醇的灵敏度系数条形图, 有四个 SC 为正值的反应抑制乙醇的分解, 其中包括 SC 最大的反应 $\text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4 (+\text{M}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_6\text{O} (+\text{M})$, 该反应对抑制乙醇热解起主要作用, 同时促进了甲烷的分解。除了这四个 SC 为正值的反应之外, 其他反应的 SC 都为负值, 反应 $\text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{OH} (+\text{M}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_6\text{O} (+\text{M})$ 和 $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{M} \rightleftharpoons \text{H} + \text{C}_2\text{H}_2 + \text{M}$ 主要促进了乙醇的分解, 这与甲烷灵敏度分析结果一致。 CH_3 与 CH_2OH 的反应虽然促进了乙醇的分解但是抑制了甲烷的热解。选择图 4(a) 中 SC 值较大的前五个反应, 得到乙醇的 SC 随反应器长度的变化图(图 4(b))。值得注意的是,

图 3 C_6H_6 的灵敏度分析Fig. 3 Sensitivity coefficient analysis of C_6H_6

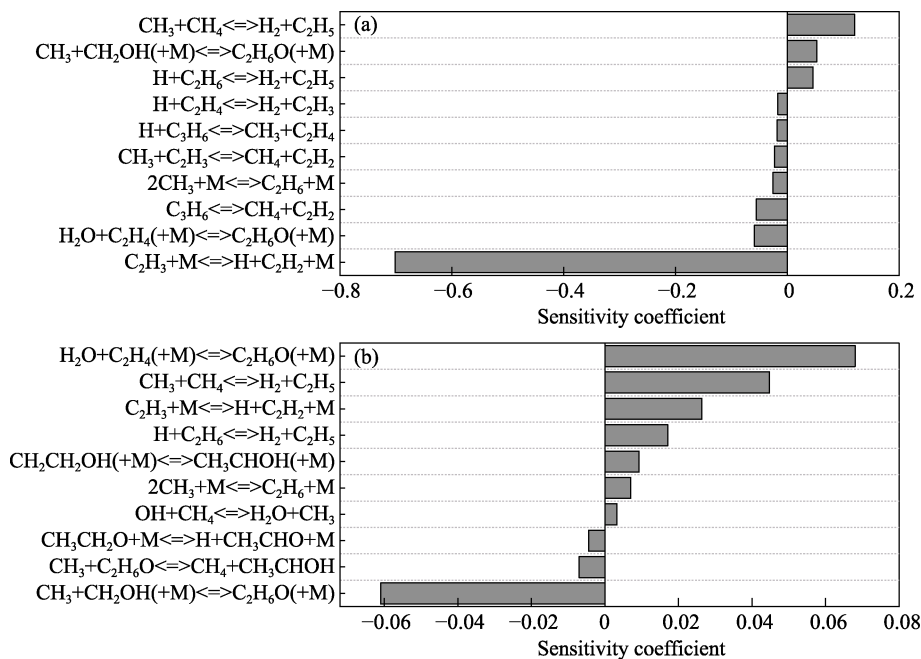
$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{M} \rightleftharpoons \text{H} + \text{C}_2\text{H}_2 + \text{M}$ 反应的 SC 变化幅度最大, 在距离反应器入口 0.1 m 处, 该反应的 SC 达到最小值, 随后 SC 又逐渐增大。

碳/碳复合材料致密化包括两个过程: 均相热解和非均相表面沉积。本工作主要研究气相热解机制。为了得到表面反应速率方程, Li 等^[9]对 CH_4 、 C_2H_4 、 C_2H_2 、 C_3H_6 、 C_6H_6 匹配参考数据得到速率常数比值, 实际上这种方法不是很准确。正确的做法应该是根据实验或者过渡态理论等得到速率常数与温度的关系, 通过阿伦尼乌斯方程拟合得到表面速率方程, 这样得到的结果更科学。基于过渡态理论, 采用量子化学方法进一步研究表面反应。 C_2H_4 、 C_2H_2 、 C_6H_6 是甲烷热解过程中形成的主要中间物质, 在热解炭沉积中起着重要作用, 对其进行灵敏度分析来确定特定化学反应对 C_2H_4 和 C_2H_2 物质形成或消耗的影响。图 5(a) 为 C_2H_4 的 SC 条形图, 反应的 SC 正值越大, 其对形成 C_2H_4 的贡献越大, 有三个 SC 为正值的反应对 C_2H_4 的形成起着重要作用, 分别是 $\text{CH}_3 + \text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{OH} (+\text{M}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_6\text{O} (+\text{M})$, $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_6 \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_5$ 。而 SC 为负值的反应中只有一个对 C_2H_4 的消耗起着关键性作用: $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{M} \rightleftharpoons \text{H} + \text{C}_2\text{H}_2 + \text{M}$ 。图 5(b) 为 C_2H_2 的 SC 条形图, 有 7 个 SC 为正值的反应促进 C_2H_2 的生成, 其中 $\text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4 (+\text{M}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_6\text{O} (+\text{M})$ 反应的 SC 值最大, 约为 0.07, 表明该反应显著影响 C_2H_2 的形成。对比 SC 为正值的反应, C_2 物质居多, 比如 C_2H_4 、 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 、 C_2H_5 、 C_2H_3 、 C_2H_6 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 CH_3CHOH , 这些物质主导的反应影响着 C_2H_2 的形成。在 SC 为负值的反应中, $\text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{OH} (+\text{M}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_6\text{O} (+\text{M})$ 反应明显促进了 C_2H_2 的消耗。

反应器路径图可以显示物质以及连接这些物质的反应路径, 连接路径的宽度与该路径对该物质净生产率的相对贡献有关。具有最小生产率的路径线

图 4 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的灵敏度分析Fig. 4 Sensitivity coefficient analysis of $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

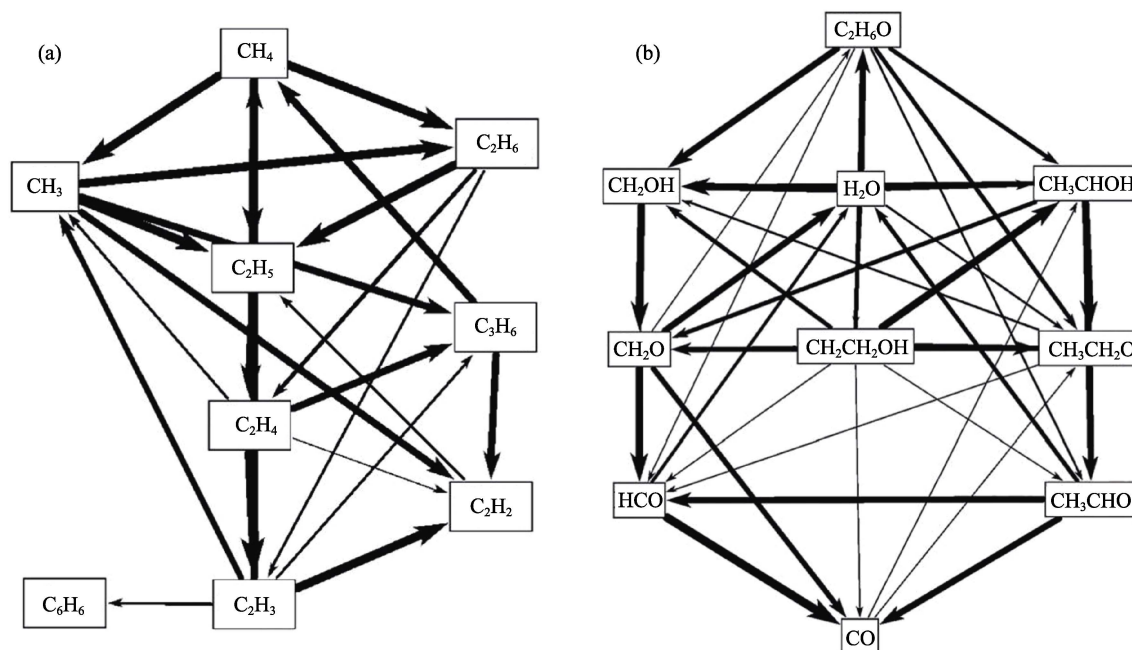
(a) Sensitivity bar graph; (b) Sensitivity curve

图 5 C_2H_4 (a) 和 C_2H_2 (b) 的灵敏度分析Fig. 5 Sensitivity coefficient analysis of C_2H_4 (a) and C_2H_2 (b)

宽为 1, 而最大生产率经过了最大允许线宽的比例缩放。中间线的粗细是根据对数刻度确定的。图 6(a) 为甲烷的热解反应路径, 温度为 1373 K, 压力为 10 kPa, 滞留时间小于 1 s。图 S1 为主要碳氢物质的绝对产率图, 图中已删除产率较低的反应。图 S1(a) 的 CH_4 绝对产率图显示, 消耗 CH_4 主要通过和 H 和 C_2H_3 分别反应生成 CH_3 、 C_2H_4 、 H_2 , 随着 CH_4 被消耗, H 和 H_2 的产量逐渐增大, 反应 $\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_2$ 又促进了甲烷生成。从图 S1(b) 看出, 形成 C_3H_6 的路径主要有 CH_3 和 C_2H_4 之间的反应, 而消耗 C_3H_6 的路径则完全由反应 $\text{C}_3\text{H}_6 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_2$ 主导。根据图 S1(c) 的 C_2H_6 绝对产率图可知, CH_3 与 CH_4 反应是形成 C_2H_6 的唯一路径, C_2H_6 分解产物包括 C_2H_5 、 CH_3 、 CH_4 。从图 S1(d) 看出, C_2H_5 分解是形

成 C_2H_4 的唯一路径, 消耗 C_2H_4 的主导反应是 $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_3$ 。从 C_2H_2 的绝对产率图(图 S1(e)) 可以看出, C_2H_2 没有消耗, 形成 C_2H_2 的主导反应是 $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{M} \rightleftharpoons \text{H} + \text{C}_2\text{H}_2 + \text{M}$ 。

图 6(b) 为乙醇的热解反应路径, 由于碳氢物质已在甲烷热解反应路径图中分析过, 这里通过设置元素过滤, 只展示重要含氧物质的路径图。图 S2 为含氧物质绝对产率图。图 S2(a) 显示, 乙醇主要热解产物为 CH_3 和 CH_2OH 两种物质, 乙醇的形成由 H_2O 和 C_2H_4 与第三体分子碰撞得到。 CH_2OH 的绝对产率图(图 S2(b)) 表明, 形成 CH_2OH 的反应主要有四个, OH 所在的两个反应占主要部分, 因此 OH 对形成 CH_2OH 起关键作用, CH_2OH 的分解物质只有 CH_2O 和 H 。由图 S2(c) 分析可知, CH_2O 的主要消耗

图 6 $\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{Ar}$ 混合物热解路径图Fig. 6 Thermal decomposition path diagrams of $\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{Ar}$ mixture
(a) CH_4 pyrolysis pathway diagram; (b) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ pyrolysis pathway diagram

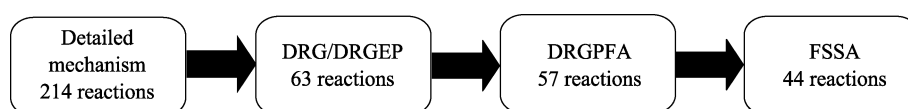
反应是 $\text{H} + \text{CH}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{HCO}$, 还有一小部分 CH_2O 分解成 HCO 和 CH_4 , CH_2O 的形成主要由 CH_2OH 分解得到。由图 S2(d)分析得出, H_2O 的分解产物为 OH 和 H_2 , 有两个反应形成 H_2O , 分别是 $\text{OH} + \text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3$, $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_3$, 可见 OH 是形成 H_2O 的主要中间物质。由图 S2(e)分析可知, 形成 CH_3CHO 的主要路径是 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ 与第三体分子的反应, CH_3CHO 的分解产物有 HCO 、 CH_3 、 H_2 、 CO 、 CH_4 等, 其中 HCO 和 CH_3 产物占比较大。由图 S2(f)分析得出, HCO 的分解产物主要有 CO 和 H 两种物质。从图 S2(g)得到, CO 没有分解产物, 形成 CO 的主要反应是 $\text{HCO} + \text{M} \rightleftharpoons \text{H} + \text{CO} + \text{M}$ 。

2.3 反应机制简化

在分析反应堆模型时, 详细化学机制可以提供更准确的结果, 但这种机制的计算复杂度较高, 常常需要大量的计算资源。尤其是在 CFD 模拟中, 涉及流体流动、传热和质量传递等多个过程, 而且网格的分辨率对计算结果的准确性和计算效率影响很大。虽然较精细的网格可以提供更准确的结果, 但同时也延长了计算时间, 增大了计算难度。因此, 简

化反应模型十分必要, 简化机制应不影响主要物质和反应。本研究采用 DRG、DRGEP、DRGPFA 和 FSSA 四种算法简化详细机制, 其中 DRG 和 DRGEP 算法计算速率快、成本低, 因此是优先使用且可迭代的简化方法; DRGPFA 计算成本稍高于前两种, 一般放在其之后; FSSA 是非常有效的算法, 但极其耗时, 所以用于最后简化机制。以 RMG 生成的 31 个核心物质, 214 个核心反应的详细动力学反应机制为起点, 选择滞留时间、温度、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、 CH_4 四种参数为机制简化的“目标参数”, 设置上述四种参数的绝对容差为 1×10^{-6} , 相对容差为 10%。经前述灵敏度分析和路径分析, 得到详细动力学机制中作为“骨架”的物质, 例如 C_2H_2 、 C_2H_4 、 CH_4 、 C_2H_6 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、 C_3H_6 、 CH_3 、 C_2H_3 、 C_2H_5 、 CH_2OH 、 CH_3CHO 、 H_2 、 CO 、 H_2O 、 HCO 。经过计算最后简化得到 18 种物质和 44 个反应, 简化详情如图 7 所示, 简化机制如表 S1 所示。

图 8 对比了在温度 1373 K、压力 10 kPa 条件下的详细机制与简化机制, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、 CH_4 、 C_2H_4 、 C_2H_2 是对热解反应和碳沉积较重要的四种物质, 实线代

图 7 $\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{Ar}$ 详细机制的简化详情Fig. 7 Simplified details of the detailed mechanism of $\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{Ar}$

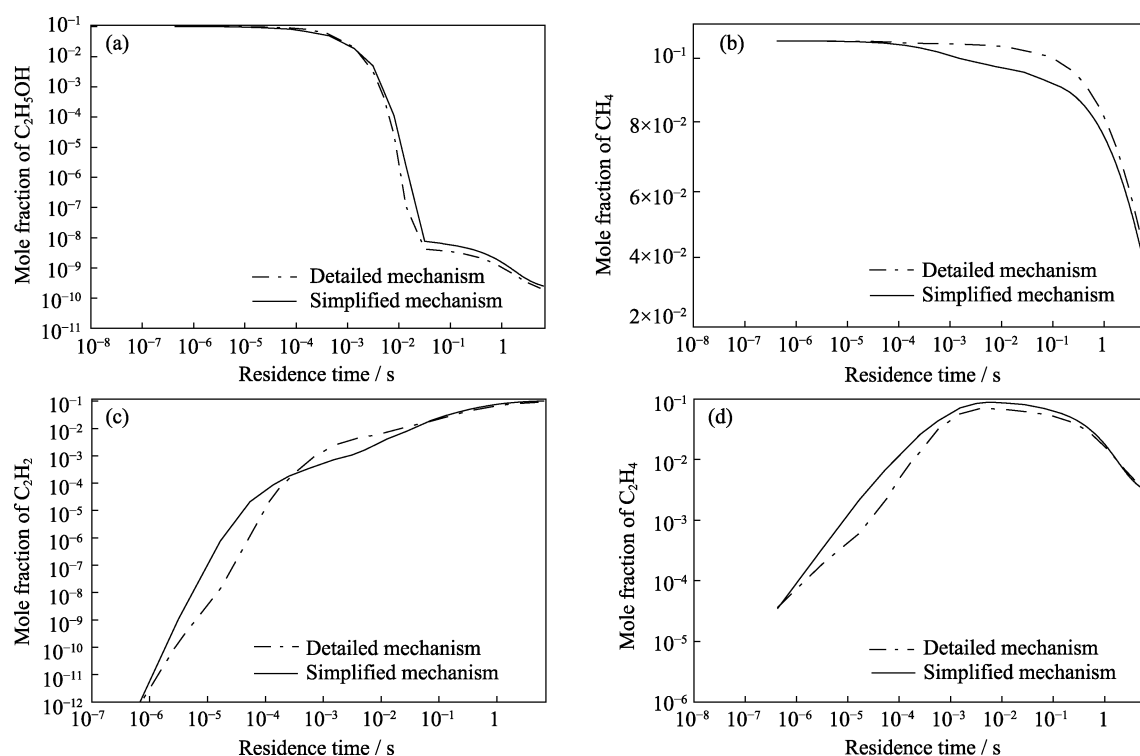


图 8 简化机制与详细机制对比

Fig. 8 Comparison between simplified mechanism and detailed mechanism

(a) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; (b) CH_4 ; (c) C_2H_2 ; (d) C_2H_4

表简化机制, 虚线代表详细机制, 为了使数据更加可观, 对横纵坐标取对数。从图中可以看出, 主要物质的详细机制和简化机制之间差异很小, 表明简化机制在保留关键信息的同时减少了计算复杂程度, 简化机制可以有效提高计算效率, 同时保持对动力学行为预测的合理准确性。

3 结论

1) 利用开源软件 RMG v3.0 构建了 $\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{Ar}$ 体系详细的气相热解动力学机制, 包括 31 个核心物质和 214 个核心反应, 并对 RMG 关于甲烷和乙醇热解的反应库进行了补充。

2) 对 $\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{Ar}$ 体系进行了热解实验和气相物质测试, 并在相同条件下, 基于 RMG 的生成机制进行了气相动力学模拟, 发现本研究的生成机制可以合理预测重要物质形成和消耗的趋势。

3) 对详细动力学机制进行了灵敏度分析, 得到影响关键物质的反应, 发现热解体系中 CH_4 和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的热解产物相互影响。通过反应路径分析获取了详细机制中不同物质之间的关系图, 并判断出详细动力学机制中不可或缺的一些物质。对灵敏度分析和反应路径分析得到的重要物质进行机制简化, 最终得到 18 种物质和 44 个反应的简化动力学机制。

4) 在相同条件下, 对详细机制和简化机制进行了动力学模拟对比, 模拟结果显示, 简化机制在保留了关键物质的同时, 提高了计算效率, 为进一步 CFD 研究和应用提供了更为便利的基础。

CVI 工艺包括均相和非均相反应, 气相反应的研究在于反应机制的详细和准确程度, 气相反应库的建立还需扩展。本课题后续将对表面动力学开展相关研究。

补充材料

本文相关补充材料可登录 <https://doi.org/10.15541/jim20240158> 查看。

参考文献:

- [1] CHEN S, QIU X, ZHANG B, *et al.* Advances in antioxidation coating materials for carbon/carbon composites. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, **886**: 161143.
- [2] JIN X, FAN X, LU C, *et al.* Advances in oxidation and ablation resistance of high and ultra-high temperature ceramics modified or coated carbon/carbon composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, **38**(1): 1.
- [3] FU Q, ZHANG P, ZHUANG L, *et al.* Micro/nano multiscale reinforcing strategies toward extreme high-temperature applications: take carbon/carbon composites and their coatings as the examples. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, **96**: 31.
- [4] BHONG M, KHAN T K H, DEVADE K, *et al.* Review of

- composite materials and applications. *Materials Today: Proceedings*, 2023, DOI: 10.1016/j.matpr.2023.10.026.
- [5] MANAWI Y M, IHSANULLAH, SAMARA A, *et al.* A review of carbon nanomaterials' synthesis *via* the chemical vapor deposition (CVD) method. *Materials*, 2018, **11**(5): 822.
- [6] ZHENG L, WANG Y, QIN J, *et al.* Scalable manufacturing of carbon nanotubes on continuous carbon fibers surface from chemical vapor deposition. *Vacuum*, 2018, **152**: 84.
- [7] SHAH K A, TALI B A. Synthesis of carbon nanotubes by catalytic chemical vapour deposition: a review on carbon sources, catalysts and substrates. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2016, **41**: 67.
- [8] WEI X, CHENG L, ZHANG L, *et al.* Numerical simulation of effect of methyltrichlorosilane flux on isothermal chemical vapor infiltration process of C/SiC composites. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, **89**(9): 2762.
- [9] LI H, LI A, BAI R, *et al.* Numerical simulation of chemical vapor infiltration of propylene into C/C composites with reduced multi-step kinetic models. *Carbon*, 2005, **43**(14): 2937.
- [10] KIM H G, JI W, KWON H J, *et al.* Full-scale multi-physics numerical analysis of an isothermal chemical vapor infiltration process for manufacturing C/C composites. *Carbon*, 2021, **172**: 174.
- [11] REN B, ZHANG S, HE L, *et al.* Effect of oxygen and hydrogen on microstructure of pyrolytic carbon deposited from thermal decomposition of methane and ethanol. *Journal of Solid State Chemistry*, 2018, **261**: 86.
- [12] REN J, LI K, ZHANG S, *et al.* Preparation of carbon/carbon composite by pyrolysis of ethanol and methane. *Materials & Design*, 2015, **65**: 174.
- [13] LI A, ZHANG S, REZNIK B, *et al.* Chemistry and kinetics of chemical vapor deposition of pyrolytic carbon from ethanol. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2011, **33**(2): 1843.
- [14] LI A, ZHANG S, REZNIK B, *et al.* Synthesis of pyrolytic carbon composites using ethanol as precursor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2010, **49**(21): 10421.
- [15] MARINOV N M. A detailed chemical kinetic model for high temperature ethanol oxidation. *International Journal of Chemical Kinetics*, 1999, **31**(3): 183.
- [16] MINAKOV A V, SIMUNIN M M, RYZHKOV I I. Modelling of ethanol pyrolysis in a commercial CVD reactor for growing carbon layers on alumina substrates. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2019, **145**: 118764.
- [17] HU C, LI H, ZHANG S, *et al.* A molecular-level analysis of gas-phase reactions in chemical vapor deposition of carbon from methane using a detailed kinetic model. *Journal of Materials Science*, 2016, **51**(8): 38976.
- [18] SHINDE V M, PRADEEP P. Detailed gas-phase kinetics and reduced reaction mechanism for methane pyrolysis involved in CVD/CVI processes. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2021, **154**: 104998.
- [19] GAO C W, ALLEN J W, GREEN W H, *et al.* Reaction mechanism generator: automatic construction of chemical kinetic mechanisms. *Computer Physics Communications*, 2016, **203**: 212.
- [20] CURTISS C F, HIRSCHFELDER J O. Integration of stiff equations. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 1952, **38**(3): 235.
- [21] BENSON S W, BUSS J H. Additivity rules for the estimation of molecular properties. Thermodynamic properties. *Journal of Chemical Physics*, 1958, **29**(3): 546.
- [22] BENSON S W. Thermochemical kinetics: methods for the estimation of thermochemical data and rate parameters. New York: John Wiley and Sons, 1976.
- [23] HASHEMI H, CHRISTENSEN J M, GLARBORG P. High-pressure pyrolysis and oxidation of ethanol. *Fuel*, 2018, **218**: 247.
- [24] SUSNOW R G, DEAN A M, GREEN W H, *et al.* Rate-based construction of kinetic models for complex systems. *Journal of Physical Chemistry A*, 1997, **101**(20): 3731.
- [25] LIU M, GRINBERG D A, JOHNSON M S, *et al.* Reaction mechanism generator v3.0: advances in automatic mechanism generation. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 2021, **61**(6): 2686.
- [26] HUANG Q, CHEN Y, BAO Z, *et al.* PFR model for high-pressure reaction flow of fuel. *Combustion Science and Technology*, 2022, **194**(11): 2268.
- [27] GUPTA A, NIGAM S, SHINDE V M. Gas-phase kinetic of boron carbide chemical vapor deposition using $\text{BCl}_3 + \text{CH}_4 + \text{H}_2$ mixture. *Journal of the American Ceramic Society*, 2022, **105**(6): 3885.
- [28] BRÜGGERT M, HU Z, HÜTTINGER K J. Chemistry and kinetics of chemical vapor deposition of pyrocarbon: VI. influence of temperature using methane as a carbon source. *Carbon*, 1999, **37**(12): 2021.

补充材料:

CH₄+C₂H₅OH+Ar 体系热解的气相动力学研究

马永杰¹, 刘永胜¹, 关 康², 曾庆丰³

(1. 西北工业大学 超高温结构复合材料重点实验室, 西安 710072; 2. 华南理工大学 材料科学与工程学院, 广州, 510640; 3. 天目山实验室 高性能航空材料与先进制造中心, 杭州 311115)

表 S1 CH₄+C₂H₅OH+Ar 体系热解的简化反应机制
Table S1 Simplified pyrolysis mechanism of CH₄+C₂H₅OH+Ar system

No.	Reaction	*A	<i>n</i>	<i>E</i> /(kJ·mol ⁻¹)
1	C ₂ H ₄ +M<=>H+C ₂ H ₃ +M	3.98×10 ¹⁷	0	411.144
2	H+C ₂ H ₄ <=>H ₂ +C ₂ H ₃	1.32×10 ⁷	2.5	47.168
3	H+H+M<=>H ₂ +M	1.0	0	0
4	CH ₄ +M<=>H+CH ₃ +M	1.0×10 ¹⁷	0	359.232
5	CH ₃ +C ₂ H ₄ <=>CH ₄ +C ₂ H ₃	5.0×10 ¹²	0	54.428
6	H ₂ +CH ₃ <=>H+CH ₄	2.75×10 ⁴	2.5	39.435
7	2CH ₃ +M<=>C ₂ H ₆ +M	3.08×10 ⁴¹	-7.0	11.568
8	CH ₃ +CH ₄ <=>H+C ₂ H ₆	8.0×10 ¹³	2.0	167.472
9	C ₂ H ₅ <=>H+C ₂ H ₄	2.04×10 ¹⁵	0	144.713
10	C ₂ H ₆ <=>H+C ₂ H ₅	2.08×10 ³⁸	-7.1	445.928
11	2CH ₃ <=>H+C ₂ H ₅	3.01×10 ¹³	0	56.576
12	CH ₃ +CH ₄ <=>H ₂ +C ₂ H ₅	1.0×10 ¹³	0	96.296
13	H+C ₂ H ₅ <=>H ₂ +C ₂ H ₄	2.0×10 ¹²	0	0
14	2C ₂ H ₄ <=>C ₂ H ₃ +C ₂ H ₅	1.82×10 ¹⁴	0	270.183
15	C ₂ H ₃ +C ₂ H ₆ <=>C ₂ H ₄ +C ₂ H ₅	1.08×10 ⁻³	4.5	14.653
16	H+C ₂ H ₆ <=>H ₂ +C ₂ H ₅	5.4×10 ²	3.5	21.813
17	CH ₃ +C ₂ H ₆ <=>CH ₄ +C ₂ H ₅	5.5×10 ⁻¹	4.0	37.757
18	H+C ₃ H ₆ <=>CH ₃ +C ₂ H ₄	3.4×10 ¹³	0	14.650
19	C ₃ H ₆ <=>CH ₃ +C ₂ H ₃	2.5×10 ¹⁴	0	417.378
20	C ₂ H ₄ +M<=>H ₂ +C ₂ H ₂ +M	8.0×10 ¹²	0.4	371.641
21	H+C ₂ H ₃ <=>H ₂ +C ₂ H ₂	3.0×10 ¹³	0	0
22	C ₃ H ₆ <=>CH ₄ +C ₂ H ₂	1.8×10 ¹²	0	293.076
23	C ₂ H ₃ +M<=>H+C ₂ H ₂ +M	7.94×10 ¹⁴	0	130.088
24	2H+H ₂ <=>2H ₂	9.0×10 ¹⁶	-0.6	0
25	CH ₃ +C ₂ H ₃ <=>CH ₄ +C ₂ H ₂	2.0×10 ¹³	0	0
26	2H+H ₂ O<=>H ₂ +H ₂ O	6.0×10 ¹⁹	-1.25	0
27	H ₂ O+C ₂ H ₄ (+M)<=>C ₂ H ₅ OH(+M)	1.0×100	0	0
28	2C ₂ H ₅ <=>C ₂ H ₄ +C ₂ H ₆	6.9×10 ¹³	-0.35	0
29	2C ₂ H ₃ <=>C ₂ H ₂ +C ₂ H ₄	2.9597×10 ¹³	-0.312	0
30	CH ₃ +C ₂ H ₅ <=>CH ₄ +C ₂ H ₄	6.57×10 ¹⁴	-0.68	0
31	C ₂ H ₃ +C ₂ H ₅ <=>C ₂ H ₂ +C ₂ H ₆	2.1064×10 ¹³	-0.251	0
32	CH ₃ +CH ₂ OH(+M)<=>C ₂ H ₅ OH(+M)	1.0	0	0
33	CH ₃ +CH ₂ OH(+M)<=>H ₂ O+C ₂ H ₄ (+M)	1.0	0	0
34	C ₂ H ₅ OH(+M)<=>H ₂ +CH ₃ CHO(+M)	7.24×10 ¹¹	0.095	381.028
35	HCO+CH ₃ (+M)<=>CH ₃ CHO(+M)	1.0	0	0
36	H+HCO<=>H ₂ +CO	7.34×10 ¹³	0	0
37	HCO+CH ₃ <=>CO+CH ₄	2.648×10 ¹³	0	0
38	H ₂ O+HCO<=>H+H ₂ O+CO	1.5×10 ¹⁸	-1.0	71.176
39	H+CH ₃ CHO<=>H ₂ +CO+CH ₃	2.05×10 ⁹	1.16	10.069

续表 S1

No.	Reaction	*A	n	E/(kJ·mol ⁻¹)
40	CH ₃ +CH ₃ CHO<=>CO+CH ₃ +CH ₄	2.72×10 ⁶	1.77	24.786
41	HCO+M<=>CO+H+M	1.87×10 ¹⁷	-1.0	71.176
42	CH ₃ CHO(+M)<=>CO+CH ₄ (+M)	1.0	0	0
43	HCO+C ₂ H ₃ <=>CO+C ₂ H ₄	9.033×10 ¹³	0	0
44	HCO+C ₂ H ₅ <=>CO+C ₂ H ₆	4.3×10 ¹³	0	0

*The unit of A is s⁻¹ for unimolecular reactions, cm³/(mol·s) for bimolecular reactions, and cm⁶/(mol²·s) for triolecular reactions.

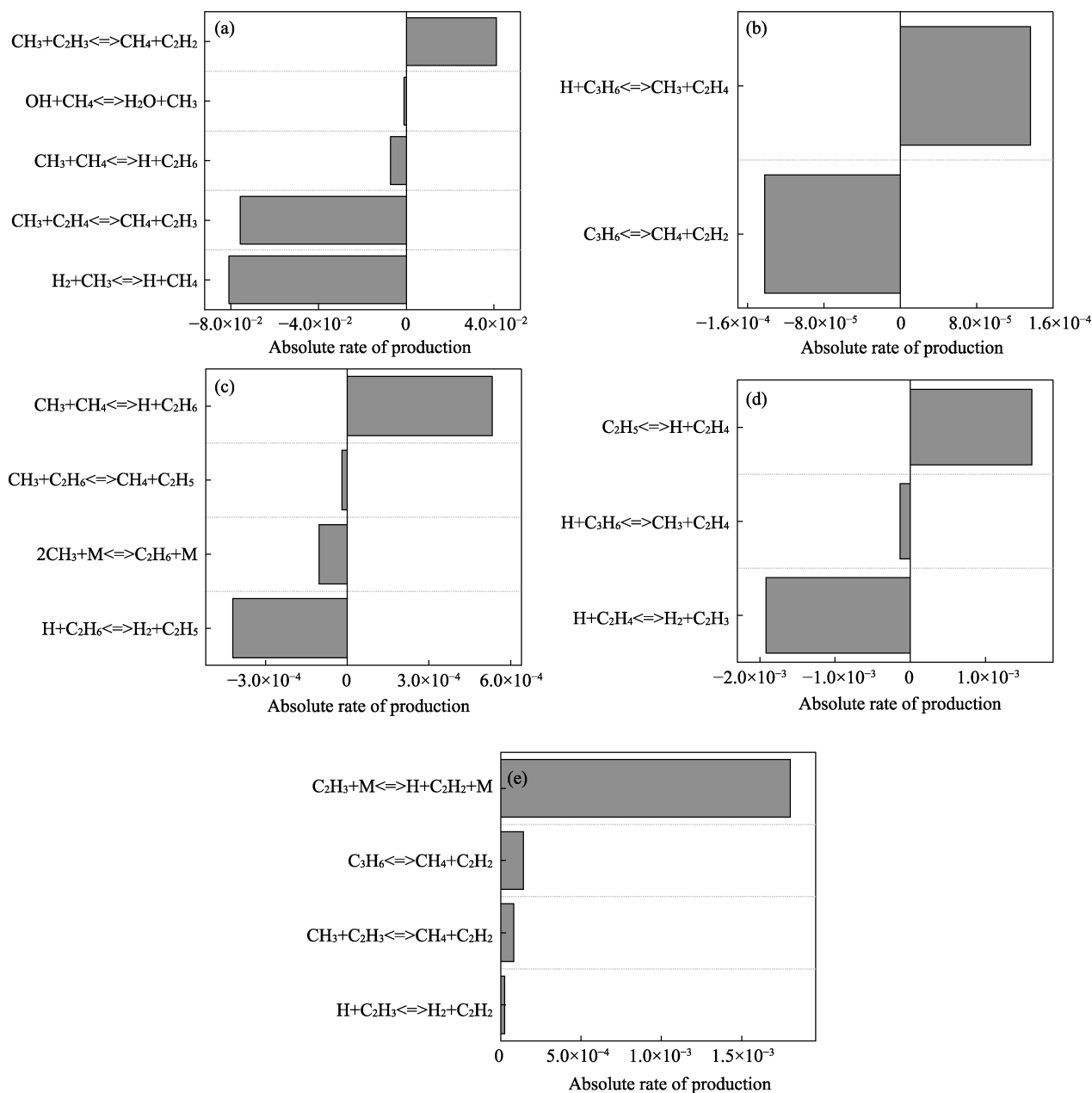


图 S1 碳氢物质的绝对产率

Fig. S1 Absolute rate of production of hydrocarbon substances
(a) CH₄; (b) C₃H₆; (c) C₂H₆; (d) C₂H₄; (e) C₂H₂

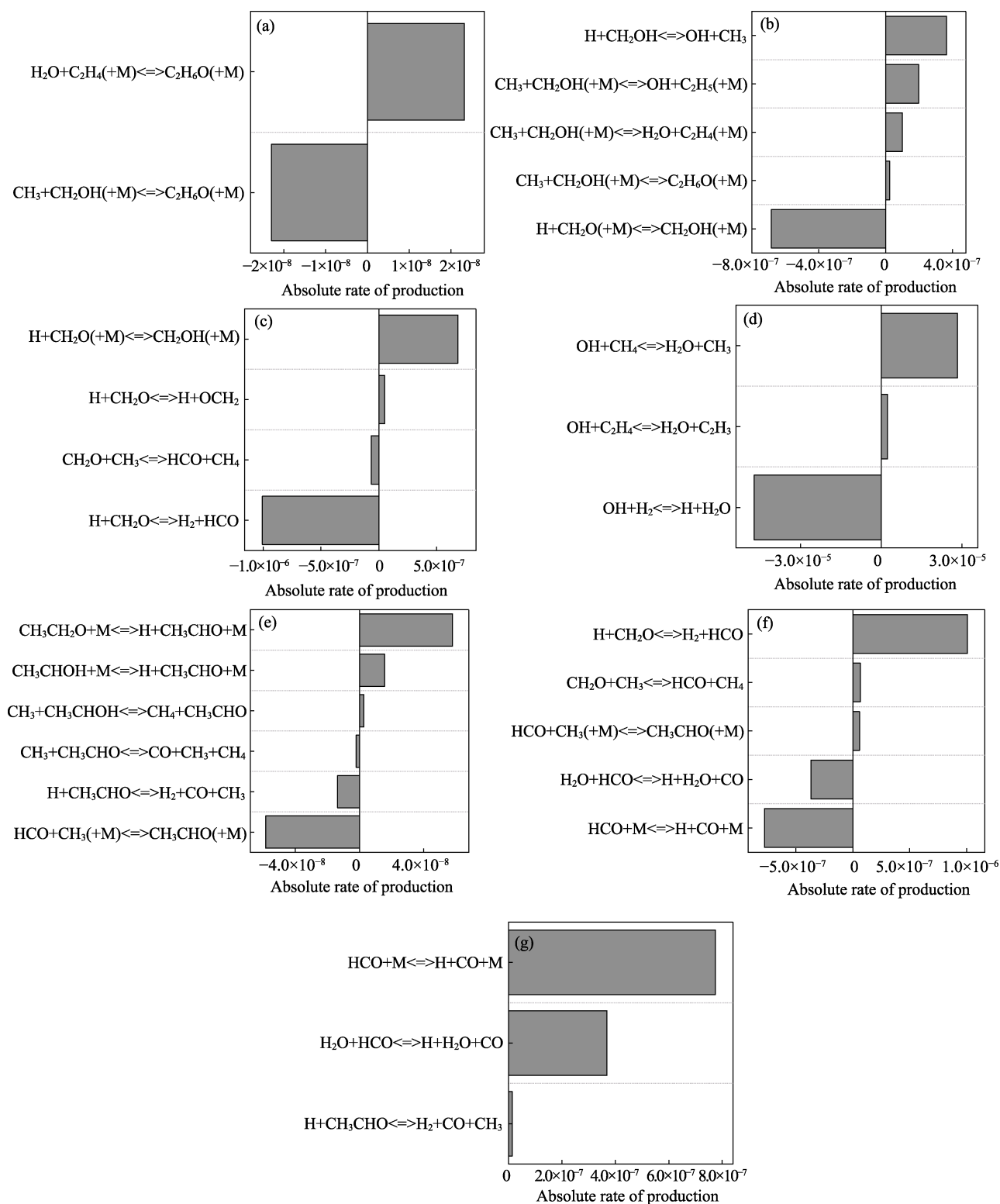


图 S2 含氧物质的绝对产率

Fig. S2 Absolute rate of production of oxygen-containing substances

(a) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; (b) CH_2OH ; (c) CH_2O ; (d) H_2O ; (e) CH_3CHO ; (f) HCO ; (g) CO