

На правах рукописи



Герасимов Илья Евгеньевич

**ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИИ ГОРЕНИЯ БИОТОПЛИВ НА ОСНОВЕ
СЛОЖНЫХ МЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ**

Специальность 01.04.17 - химическая физика, горение и взрыв,
физика экстремальных состояний вещества

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Томск – 2015

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор
Коробейничев Олег Павлович

Официальные оппоненты: **Губернов Владимир Владимирович**
доктор физико-математических наук,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физический институт им. П.Н.Лебедева Российской
академии наук, ведущий научный сотрудник

Титова Наталия Сергеевна
кандидат физико-математических наук
Федеральное государственное унитарное предприятие
«Центральный институт авиационного моторостроения
имени П.И. Баранова», начальник отдела

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт энергетических проблем химической физики им.
В.Л. Тальрозе Российской академии наук

Защита состоится 23 декабря 2015 года в 10 часов на заседании диссертационного совета Д 212.269.13 в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, г. Томск, ул. Усова 7, 8 уч. корпус, ауд 217.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» и на сайте:
<http://portal.tpu.ru/council/2803/worklist> .

Автореферат разослан

“28” октября 2015 года

Учёный секретарь
диссертационного совета,
кандидат технических наук



Матвеев
Александр Сергеевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Интерес к химии горения сложных метиловых эфиров жирных кислот вызван тем, что они являются основными компонентами биодизельного топлива получаемого из растительных масел и животных жиров. Использование возобновляемых видов топлива в транспорте и энергетике позволяет снизить расходование нефти и уменьшить выбросы парниковых газов и других вредных веществ в атмосферу. Биодизельное топливо, получаемое путём переэтерификации растительных масел, представляет из себя смесь нескольких тяжёлых насыщенных и ненасыщенных метиловых эфиров, имеющих 15-20 атомов углерода в алкильной цепи. Главной особенностью этого топлива является близость его физических свойств, таких как плотность, вязкость и цетановое число, к характеристикам традиционных дизельных топлив, что позволяет использовать его как в виде отдельного топлива, так и в виде смесей с традиционным дизельным топливом без существенного модифицирования уже существующих двигателей. Кроме того установлено, что даже частичная замена минерального дизельного топлива на биодизельное топливо позволяет существенно уменьшить образование CO , SO_x и частиц сажи в двигателях внутреннего сгорания и других процессах горения.

Для оптимизации процессов горения биодизельных топлив и работы двигателей, рассчитанных на применение биодизельных топлив или их смесей с традиционными топливами, а также для других прикладных задач, как правило, требуется знание детальных механизмов горения используемых горючих. Таким образом, с точки зрения развития технологий применения биотоплив и разработки возобновляемых источников энергии, исследование детальной кинетики окисления основных компонентов биодизельного топлива является одной из важнейших фундаментальных задач современной науки о горении.

Для изучения химико-кинетических механизмов горения и оценки точности констант скорости реакций, входящих в эти механизмы, проводят сопоставления различных экспериментальных данных, таких как скорость распространения пламени, время задержки воспламенения и профили концентраций исходных веществ, промежуточных и конечных продуктов горения в пламени, с результатами моделирования на основе предполагаемых детальных механизмов химических реакций. Однако, тот факт, что компоненты биодизельных топлив и промежуточные продукты их горения обладают высоким молекулярным весом и сложной структурой, серьёзно затрудняет

исследование их горения большинством традиционных физико-химических методов. Кроме того, детальные механизмы химических реакций, описывающие горение компонентов биодизельного топлива, получаются чрезвычайно большими и требуют наличия существенных вычислительных мощностей для их использования.

В связи с этим, наиболее распространённой стратегией исследования горения компонентов биодизельных топлив стала разработка механизмов горения более лёгких метиловых эфиров вплоть до C_{11} , с последующим использованием полученных результатов для определения возможных путей реакций и оценки неизвестных констант скорости реакций в механизмах с участием более тяжёлых соединений. Основываясь на этом подходе, различными авторами были опубликованы работы по исследованию структуры пламён предельных и непредельных метиловых эфиров вплоть до четырёх атомов углерода в алкильной цепи. Окисление более тяжёлых метиловых эфиров ранее экспериментально исследовалось сравнительно мало и преимущественно в реакторах струйного перемешивания, где окисление протекает при более низких температурах.

В связи с тем, что наиболее хорошо испытанными на данный момент являются механизмы окисления метилбутаноата ($C_6H_{10}O_2$) и метилдеcanoата ($C_{11}H_{22}O_2$), экспериментальное и численное исследование горения C_6 - C_{11} метиловых эфиров позволяет заполнить недостающий пробел в изучении механизмов горения тяжёлых метиловых эфиров и способствует развитию химико-кинетических механизмов окисления компонентов биодизельных топлив.

Цели и задачи работы. Основными целями данной работы являются:

1. Получение новых экспериментальных данных по структуре пламён (профили концентрации соединений и температуры) и скорости горения предварительно перемешанных горючих смесей модельных компонентов биодизельных топлив на основе метиловых эфиров жирных кислот.

2. Разработка и развитие детальных механизмов химических реакций сложных метиловых эфиров.

Учитывая современное состояние исследований, посвящённых химии горения метиловых эфиров, в данной диссертационной работе решались следующие задачи:

- Установление химической структуры предварительно перемешанных пламён метилпентаноата и метилгексаноата, стабилизированных на плоской горелке при низком и атмосферном давлениях, методами молекулярно-пучковой масс-спектрометрии (МПМС).
- Экспериментальная проверка эффекта снижения образования прекурсоров сажи в пламёнах метиловых эфиров, по сравнению с другими углеводородными топливами.
- Измерение скорости свободного распространения предварительно перемешанных пламён смесей метилпентаноата с воздухом при атмосферном давлении.
- Моделирование всех экспериментально исследованных пламён метилпентаноата и метилгексаноата с использованием нового детального механизма химических реакций горения лёгких метиловых эфиров, разработанного совместно с профессором Ч.К. Вестбруком (Национальная лаборатория им. Лоурэнса, Ливермор, США) и проверка работоспособности предполагаемой схемы горения метиловых эфиров.
- Установление методом МПМС химической структуры предварительно перемешанного пламени метилдеканоата, стабилизированного на плоской горелке при атмосферном давлении, и сопоставление полученных результатов с результатами моделирования с использованием существующих детальных механизмов его горения.

Научная новизна. В данной работе впервые экспериментально и численно исследована химическая структура предварительно перемешанных пламён метилпентаноата, метилгексаноата и метилдеканоата при давлениях 1 атм и 20 торр и идентифицированы все основные стабильные промежуточные продукты их горения. Впервые проведено измерение скорости свободного распространения пламён предварительно перемешанных смесей метилпентаноата с воздухом при атмосферном давлении. Полученные результаты использованы для разработки и проверки нового детального механизма химических реакций горения лёгких метиловых эфиров.

Положения, выносимые на защиту.

- Экспериментальные данные по структуре пламён метилпентаноата, метилгексаноата и метилдеканоата при давлениях 20 торр и 1 атм.

- Результаты измерения скорости свободного распространения пламени предварительно перемешанных смесей метилпентаноата с воздухом.
- Эффект снижения образования прекурсоров сажи в пламенах исследованных метиловых эфиров, по сравнению с другими углеводородными топливами.
- Сопоставление результатов экспериментов с результатами численного моделирования с использованием существующих детальных механизмов химических реакций и численный анализ использованных механизмов.

Практическая ценность. Развитие механизмов горения метилпентаноата, метилгексаноата и метилдеканоата является одним из важных шагов в разработке и улучшении химико-кинетических механизмов компонентов современных биодизельных топлив в связи с тем, что механизмы горения этих топлив создаются на основе механизмов более лёгких эфиров. Полученные в работе результаты позволяют лучше понять химические процессы, протекающие при горении сложных метиловых эфиров, и обеспечивают возможность для апробации и испытания различных механизмов горения реальных и модельных биодизельных топлив.

Публикация и апробация работы. Результаты исследований опубликованы в 3 статьях в рецензируемых изданиях, 2 сборниках трудов и 10 тезисах докладов на международных и всероссийских конференциях. Результаты работы докладывались и обсуждались на 8-ой международной конференции им. В.В. Воеводского "Физика и химия элементарных химических процессов" (Новосибирск, 2012 г.), 34-ом международном симпозиуме по горению (Варшава, Польша, 2012 г.), 6-ой европейской конференции по горению (Лунд, Швеция, 2013 г.), 5-ой международной конференции-школе «Фундаментальные вопросы масс-спектрометрии и её аналитические применения» (Санкт-Петербург, 2013 г.), 2-ой международной конференции «Динамика и структура волн горения» (Владивосток, 2014 г.), 8-ом международном семинаре по структуре пламени (Берлин, Германия, 2014 г.), 3-ей международной конференции по горению и детонации «Мемориал Я.Б. Зельдовича» (Москва, 2014 г.).

Личный вклад соискателя. Экспериментальные результаты, представленные в диссертации, были получены и обработаны при

непосредственном участии автора диссертации. Автор диссертации самостоятельно провёл все численные расчёты, представленные в работе, а также принял ключевое участие в обсуждении результатов, формулировке выводов и подготовке публикаций по теме диссертационной работы.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 110 страницах и содержит 29 рисунков и 5 таблиц. Работа состоит из введения, четырёх глав, основных результатов и выводов и списка цитируемой литературы, состоящего из 154 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** отражена актуальность темы диссертационной работы, показана научная новизна и практическая ценность работы, а также сформулированы основные цели исследования.

В **первой главе** представлен литературный обзор, в котором описаны особенности использования биодизельных топлив и химической кинетики окисления и горения тяжёлых метиловых эфиров. В литературном обзоре также показаны основные этапы развития детальных механизмов химических реакций окисления различных модельных и реальных компонентов биодизельных топлив и современное состояние этих исследований. На основании литературного обзора сделан вывод о необходимости получения новых экспериментальных данных по структуре пламён метиловых эфиров, содержащих от 5 до 10 атомов углерода в алкильной цепи, а также сформулированы задачи данной диссертационной работы.

Вторая глава диссертации посвящена изложению методического подхода, использованного в работе.

В *первой части* этой главы приведены основные свойства исследованных веществ (таблица 1), схемы и технические характеристики использованных экспериментальных установок, условия проведения экспериментов и детальное описание методики обработки полученных результатов. Структура пламён, стабилизированных на плоских горелках, исследовалось при помощи метода зондовой молекулярно-пучковой масс-спектрометрии с низкими энергиями ионизации (9-18 эВ). Использование энергий ионизации близких к потенциалам ионизации веществ позволило почти полностью исключить фрагментацию при ионизации соединений и идентифицировать в масс-спектрах массовые пики большого количества промежуточных продуктов горения. При атмосферном давлении структура пламён изучалось на МПМС-установке с «мягкой»

ионизацией электронным ударом, находящейся в ИХКГ СО РАН, г. Новосибирск [1]. Пламёна при давлении 20 торр изучались с использованием МПМС-установки с фотоионизацией синхротронным излучением ультрафиолетового диапазона в Национальной лаборатории им. Лоурэнса, г. Беркли, США [2]. Для более точной идентификации измеренных массовых пиков проводился хромато-масс-спектрометрический анализ состава проб, которые были получены из пламён, исследованных при атмосферном давлении. Калибровки полученных сигналов проводились с использованием результатов, полученных при измерении масс-спектров калибровочных смесей, с помощью расчёта материального баланса для основных продуктов горения и при помощи метода отношений сечений ионизаций. Измерение температуры в пламёнах при атмосферном давлении проводилось при помощи Pt/PtRh10% микротермопар, а в пламёнах при давлении 20 торр с помощью метода лазерно-индуцированной флуоресценции радикалов ОН. Скорость свободного распространения пламён предварительно перемешанных смесей метилпентаноата с воздухом измерялась при помощи метода горелки Махе-Хебра и метода теневой фотографии.

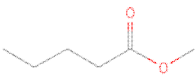
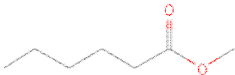
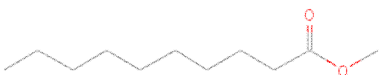
Название	Химическая структура	Молекулярный вес, а.е.м.	Температура кипения, °С
Метилпентаноат		116.16	128
Метилгексаноат		130.18	151
Метилдеcanoат		186.29	224

Таблица 1. Горючие вещества, исследованные в работе.

Во второй части второй главы описан метод моделирования структуры предварительно перемешанных пламён, исследованных в данной работе, которое проводилось при помощи программы Cosilab. В этой части главы приведена постановка задачи в данной программе и информация о детальных механизмах химических реакций, использованных для моделирования экспериментально исследованных пламён. Кроме того, в этом разделе приведена информация о методе построения нового механизма горения метилпентаноата и метилгексаноата, разработанного и опубликованного совместно с профессором Ч.К. Вестбруком [3]. Для моделирования пламён

метилпентаноата также был использован механизм, предоставленный Г. Даймой [4], а для моделирования пламени метилдеcanoата было выбрано два механизма горения из работ [5, 6].

В третьей главе, состоящей из трёх частей, приведены все экспериментальные результаты, полученные в данной работе, и проведено сопоставление экспериментальных результатов с результатами численного моделирования, а также сравнение между результатами моделирования, полученными с использованием различных механизмов химических реакций.

В первой части данной главы представлены результаты исследования структуры двух пламён метилпентаноата (с коэффициентами избытка горючего - $\varphi=1.0$ и 1.5) и одного пламени метилдеcanoата ($\varphi=1.0$), стабилизированных при атмосферном давлении. В пламёнах метилпентаноата были измерены профили молярных долей следующих стабильных соединений и промежуточных частиц: H_2 , CH_3 , CH_4 , H_2O , C_2H_2 , C_2H_4 , CO , O_2 , C_3H_4 , CO_2 , C_4H_6 , C_4H_8 , н-бутанола (C_4H_8O), метилпропеноата ($C_4H_6O_2$), метилпропаноата ($C_4H_8O_2$), метил-3-бутеноата ($C_5H_8O_2$) и метилпентаноата ($C_6H_{12}O_2$). На рисунках 1 и 2 представлена основная часть профилей молярных долей, измеренных в исследованных пламёнах метилпентаноата экспериментально и рассчитанных при помощи численного моделирования с использованием двух механизмов химических реакций [3, 4]. Оба детальных механизма показали несколько заниженные значения молярных долей CO и недостаточно точно воспроизвели профили молярных долей некоторых промежуточных соединений, а значения

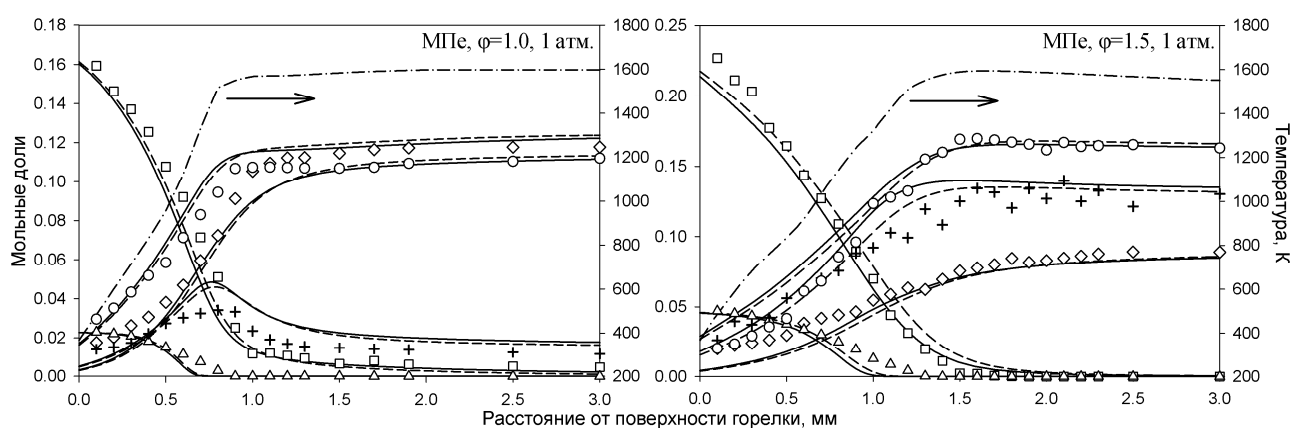


Рисунок 1. Профили температуры и молярных долей основных стабильных продуктов и реагентов в пламёнах метилпентаноата при давлении 1 атм. Символы – эксперимент: $\circ$ – H_2O , $\diamond$ – CO_2 , $\square$ – O_2 , $+$ – CO , Δ – МПе; сплошные линии – моделирование с механизмом [3], пунктирные линии – моделирование с механизмом [4], штрихпунктирные линии – температура.

мольных долей н-бутанала и метилпропаноата оказались занижены в моделировании более чем на порядок. В целом, с учётом того, что погрешность измерения большинства промежуточных продуктов горения методом МПМС составляет $\pm 50\%$, оба механизма достаточно хорошо воспроизвели структуру исследованных пламён. Также было замечено, что значения мольной доли этилена, пропина, бутадиена и метилпропеноата, рассчитанные с использованием различных механизмов, отличаются по абсолютной величине примерно в 2 раза, из чего можно сделать вывод, что, хотя общая схема превращения метилпентаноата в механизмах [3] и [4] совпадает, соотношения между отдельными путями превращения в них различаются.

В пламени метилдеcanoата достоверно идентифицировать и измерить

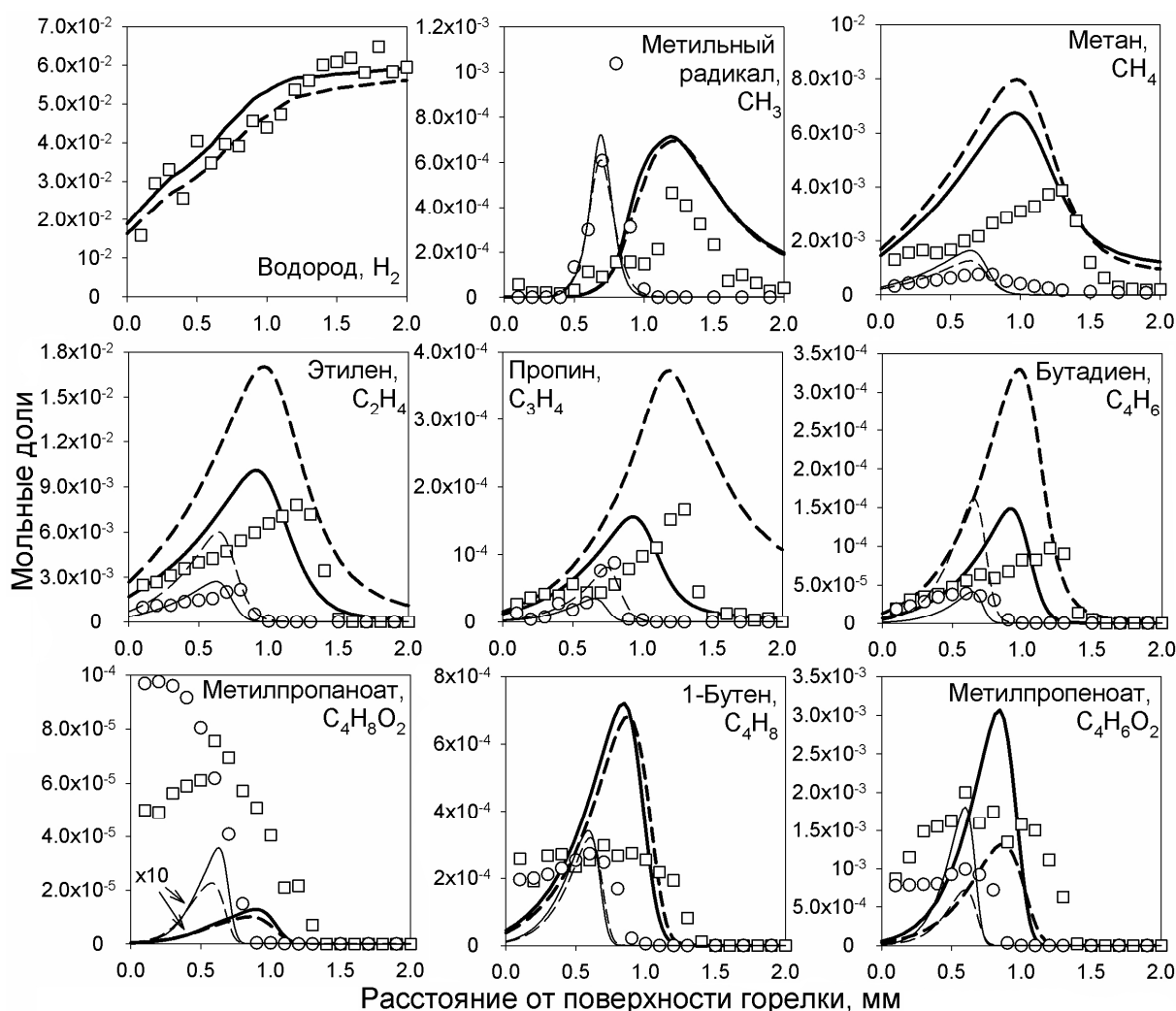


Рисунок 2. Профили мольной доли промежуточных продуктов горения, идентифицированных в пламёнах метилпентаноата при давлении 1 атм. Символы – эксперимент, линии – моделирование (сплошные – механизм [3], пунктирные – механизм [4]). Круги и тонкие линии - $\phi=1.0$, квадраты и толстые линии - $\phi=1.5$.

профили мольных долей удалось лишь для ограниченного числа соединений: CH_3 , CH_4 , H_2O , C_2H_2 , C_2H_4 , CO , O_2 , CO_2 и метилдеcanoата ($\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_2$). Однако дополнительный качественный анализ продуктов горения метилдеcanoата при помощи метода хромато-масс-спектрометрии показал, что в пламени присутствуют также следующие соединения: бутadiен, изобутен, 1-бутен, изопентен, пентадиен, 1-пентен, 1-гексен, 1-гептен, 1-октен, 1-нонен, метилпропеноат, метилпропаноат, метил-3-бутеноат, метил-4-пентеноат, метил-5-гексеноат, метил-6-гептеноат, метил-7-октеноат и метил-8-ноненоат. Данный состав продуктов горения хорошо согласуется с результатами моделирования с использованием обоих механизмов горения метилдеcanoата [5, 6], и позволяет сделать заключение, что схема высокотемпературного окисления метилдеcanoата, предложенная в литературе, достоверна.

Во второй части третьей главы диссертации представлена структура пламён двух пламён метилпентаноата ($\varphi=1.0$ и 1.5) и двух пламён метилгексаноата ($\varphi=1.0$ и 1.3), стабилизированных при давлении 20 торр. В этих пламёнах были экспериментально измерены профили мольных долей следующих соединений: H_2 , CH_3 , CH_4 , H_2O , C_2H_2 , C_2H_4 , CO , H_2CO , CH_3OH , O_2 , C_3H_4 , CH_2CO , C_3H_6 , CH_3CHO , C_3H_8 , CO_2 , C_4H_4 , C_4H_6 , C_4H_8 , C_5H_{10} , ацетона ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$), пропиленоксида ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$), н-бутанала ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$), метилпропеноата ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$), метилпропаноата ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$), метил-3-бутеноата ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$), метилпентаноата ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$) и метилгексаноата ($\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$). Часть профилей, полученных в пламёнах метилпентаноата при низком давлении, приведена на

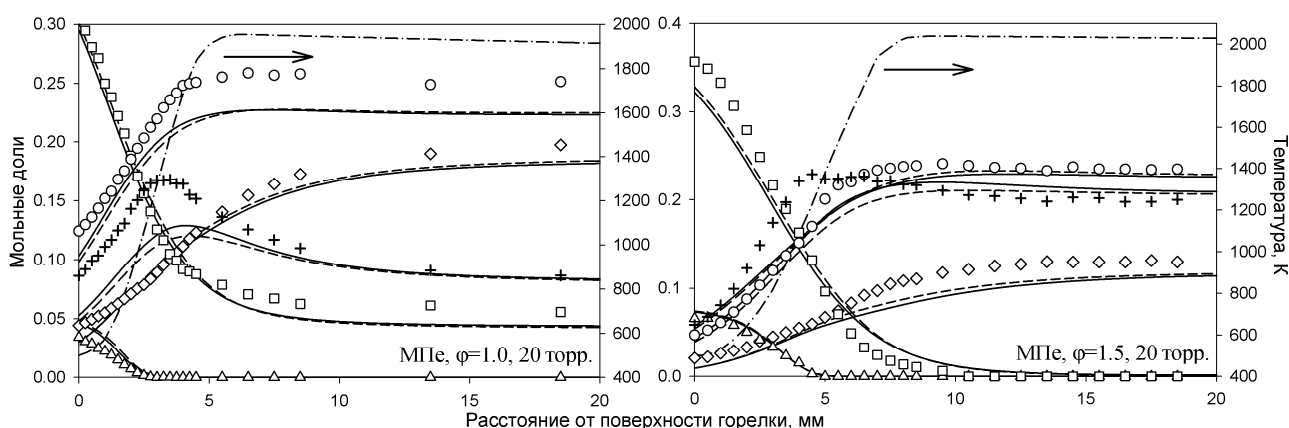


Рисунок 3. Профили температуры и мольных долей основных стабильных продуктов и реагентов в пламёнах метилпентаноата при давлении 20 торр. Символы – эксперимент: $\circ$ – H_2O , $\diamond$ – CO_2 , $\square$ – O_2 , $+$ – CO , Δ – МПе; сплошные линии – моделирование с механизмом [3], пунктирные линии – моделирование с механизмом [4], штрихпунктирные линии – температура.

рисунках 3 и 4. Оба детальных механизма при моделировании очень хорошо воспроизводят профили мольных долей большинства C_1 - C_3 интермедиатов и несколько хуже значения мольных долей более тяжёлых промежуточных продуктов. Тем не менее, величина мольных долей CO в зоне пламени оказалась занижена примерно на 20%, в результатах моделирования с обоими механизмами. Кроме того, в отличие от пламён при атмосферном давлении профили метилпропаноата и бутанола оказались в хорошем согласии с экспериментом. Из этого можно сделать заключение, что для реакций определяющих расходование и образование этих веществ зависимости констант скорости от давления заданы в детальных механизмах недостаточно точно. Также использованные механизмы химических реакций оказались неспособны описать профили нескольких идентифицированных в пламёнах соединений: винилацетилена, ацетона и пропиленоксида, однако в целом, не смотря на некоторые расхождения в профилях отдельных соединений, можно сказать, что оба механизма удовлетворительно согласуются с экспериментом. Дополнительно необходимо отметить, что как и в пламёнах при атмосферном давлении концентрации нескольких важных промежуточных продуктов отличаются примерно в 2 раза в результатах моделирования с использованием различных механизмов. Причины данного расхождения в результатах моделирования с использованием механизмов [3] и [4] обсуждаются далее в четвёртой главе.

Моделирование структуры пламён метилгексаноата при давлении 20 торр проводилось только с использованием механизма [3]. Результаты численного расчёта также показали достаточно хорошее согласие с экспериментальными результатами, а расхождения между экспериментом и моделированием наблюдались преимущественно для тех же соединений, что и в случае пламён метилпентаноата.

Отдельно необходимо отметить, что во всех исследованных пламёнах, и в частности в пламёнах смесей с избытком горючего, как при низком, так и при атмосферном давлении, не удалось измерить профили основных предшественников сажи, таких как пропаргильный радикал (C_3H_3), бензол (C_6H_6) и диацетилен (C_4H_2). Однако ранее при исследовании пламён различных углеводородных топлив с использованием того же экспериментального оборудования эти соединения были успешно идентифицированы и измерены. Из этого следует, что концентрации прекурсоров сажи в исследованных

пламёнах были очень малы и они находились за пределом детектирования МПМС-установок. Таким образом, можно сделать вывод, что образование сажи в пламёнах метиловых эфиров происходит существенно меньше, чем в

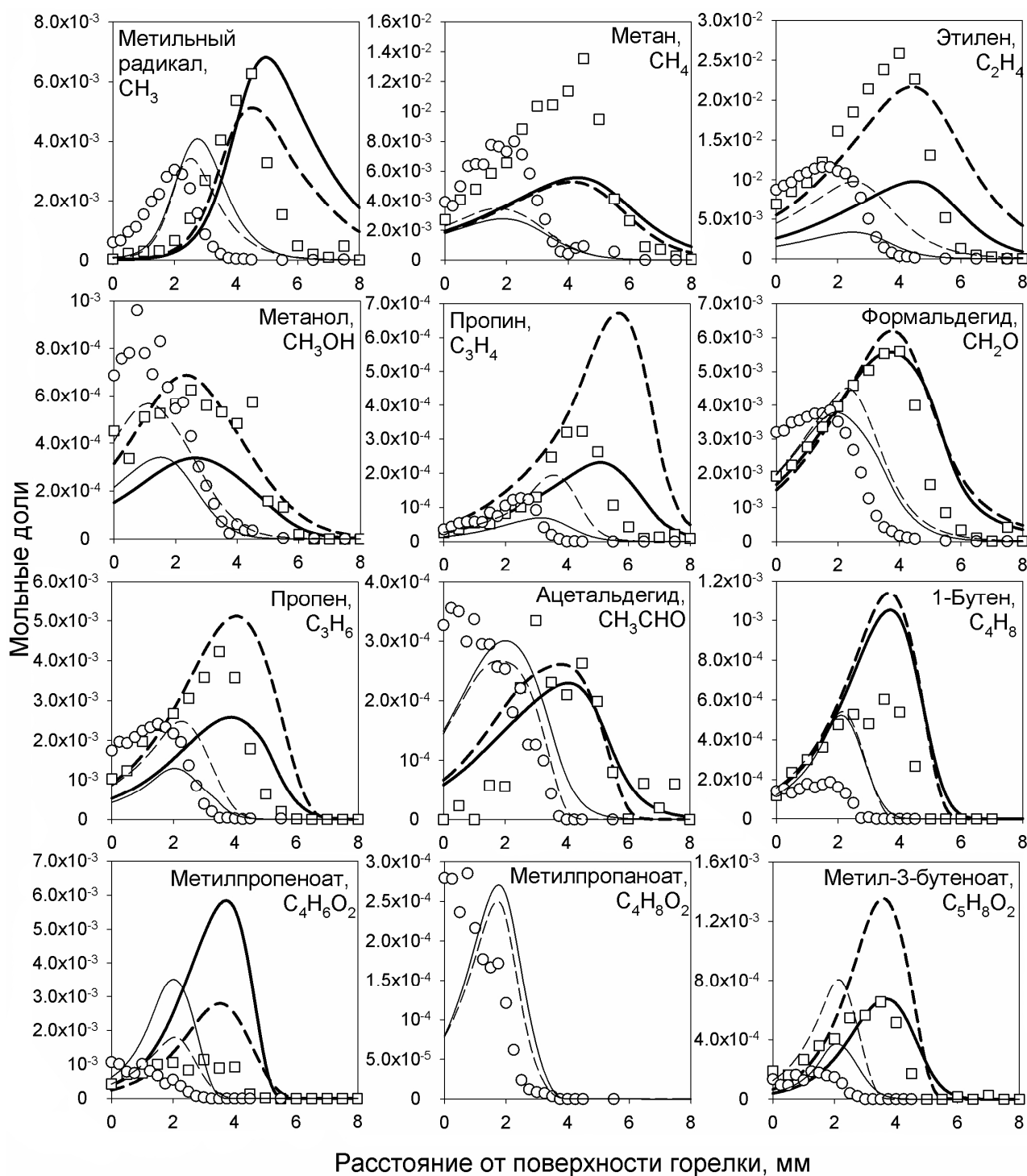
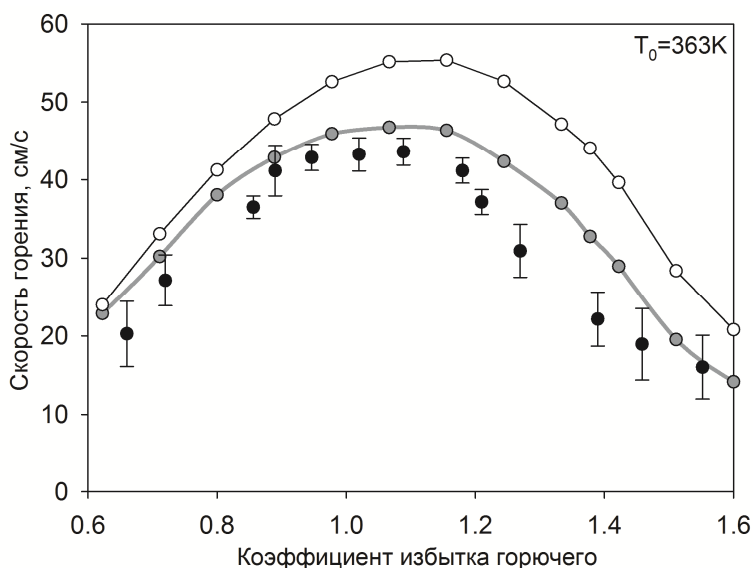


Рисунок 4. Профили мольной доли промежуточных продуктов горения, идентифицированных в пламёнах метилпентаноата при давлении 20 торр. Символы – эксперимент, линии – моделирование (сплошные – механизм [3], пунктирные – механизм [4]). Круги и тонкие линии - $\phi=1.0$, квадраты и толстые линии - $\phi=1.5$.

пламёнах углеводородных топлив.

В *третьей части* третьей главы представлены результаты измерения скорости свободного распространения пламён предварительно перемешанных смесей метилпентаноата с воздухом (рисунок 5). Измерения были проведены для смесей во всём диапазоне коэффициента избытка горючего (ϕ), в котором удалось достичь стабильного горения пламени. На рисунке 5 видно, что результаты расчётов для обоих механизмов оказались существенно завышенными по сравнению с результатами эксперимента, и наибольшая ошибка наблюдается для богатых пламён в диапазоне $1.2 < \phi < 1.5$. Результаты расчёта с использованием механизма [4] превышают экспериментально измеренные значения не более чем на 30%, а результаты моделирования с механизмом [3] расходятся с результатами экспериментов в области богатых пламён почти в 2 раза. Поскольку в области бедных пламён ($\phi < 0.8$) результаты расчётов для двух механизмов оказались достаточно близки между собой, можно предположить, что разница в предсказаниях этих двух механизмов должна быть вызвана непосредственно различиями в химии горения метилпентаноата и промежуточных продуктов его окисления.

Рисунок 5. Скорость свободного распространения пламён предварительно перемешанных смесей метилпентаноата с воздухом. Чёрные точки – эксперимент, белые точки – моделирование с механизмом [3], серые точки – моделирование с механизмом [4].

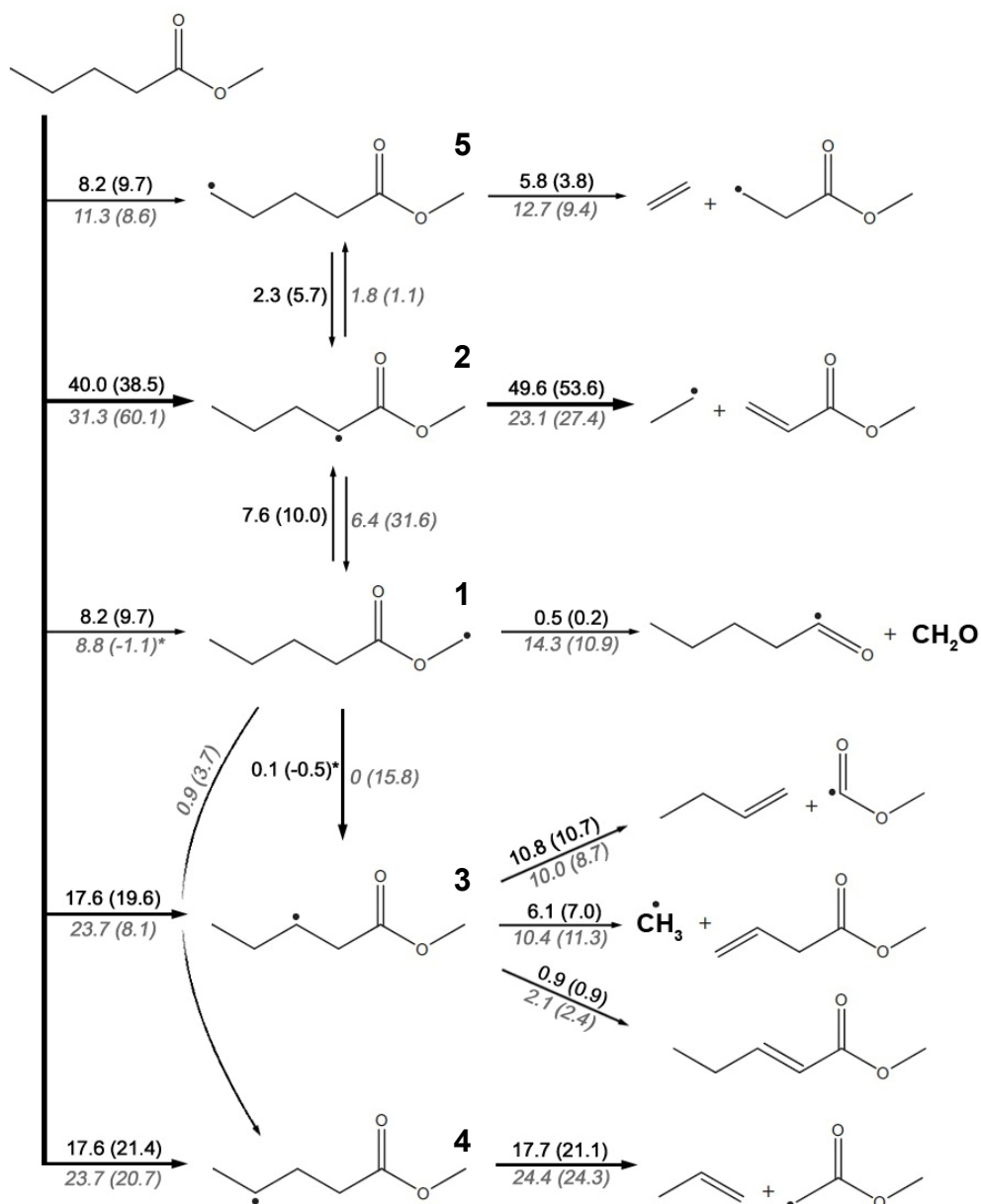


В **четвёртой** главе диссертации, состоящей из двух частей, проведён численный анализ использованных механизмов химических реакций, продемонстрированы основные различия между этими механизмами и предложены пути для их дальнейшего усовершенствования.

В *первой части* этой главы проведён расчёт первичных путей окисления метиловых эфиров (метилпентаноата, метилдеcanoата и метилгексаноата) в исследованных пламёнах. Для этого были вычислены интегральные скорости

всех реакций протекающих в пламёнах, аналогично тому, как это было сделано в работе [7]. После этого полученные значения нормировались на сумму интегральных скоростей расходования исходного горючего соединения во всех реакциях, что позволило вычислить мольную долю исходного горючего, преобразовавшуюся по каждому из возможных путей реакций.

На основании этой информации были построены 3 схемы (одна из них представлена на рисунке 6), в которых определены первичные стадии



* в этом случае реакция протекает в противоположном направлении

Рисунок 6. Схема первичных этапов превращения метилпентаноата и его радикалов в стехиометрических пламёнах при давлении 1 атм., и при давлении 20 торр (числа в скобках). Числа обозначают процент от молярной доли исходного топлива, чёрные – расчёт с механизмом [3], серые – расчёт с механизмом [4].

превращений исследованных метиловых эфиров в пламёнах и образующиеся при этом промежуточные продукты. Расчёт показал, что основными путями расходования исследуемых эфиров в пламёнах являются реакции с атомами и радикалами с отрывом атома водорода и последующим распадом образовавшихся радикалов по β -связи. Кроме того, большим значением в этом процессе обладают реакции изомеризации первичных радикалов, образующихся из исходных эфиров. Реакции мономолекулярного распада исследованных топлив составили не более 2% от всего расходования исходных горючих. Тот факт, что все основные промежуточные продукты, предсказываемые численным моделированием, были идентифицированы в эксперименте, позволил сделать заключение, что данная кинетическая схема высокотемпературного окисления метиловых эфиров корректна для всех исследованных соединений.

Как видно из рисунка 6, оба механизма [3] и [4] предсказывают одни и те же пути превращения метилпентаноата, и основной причиной различий в результатах моделирования его пламён с использованием этих механизмов является различное соотношение в скоростях образования первичных радикалов (обозначены цифрами от '1' до '5'), которые, распадаясь, дают различные промежуточные продукты. В механизме [3] существенная часть радикалов '1' и '5' превращается в радикал '2', что, впоследствии, ведёт к образованию большого количества метилпропеноата. В механизме [4] некоторые реакции метилпентаноата и реакции изомеризации его радикалов заданы другим образом, что обеспечивает иное распределение между этими путями превращения. В частности, вследствие более высокой стабильности радикала '2', образование метилпропеноата происходит примерно в два раза медленнее, чем в случае механизма [3], что и является причиной различий в величинах максимумов концентраций метилпропеноата в предсказаниях двух механизмов (см. рисунки 2 и 4). Разница в соотношении этих путей превращения аналогичным образом влияет и на соотношения концентраций других тяжёлых интермедиатов, таких как аллен, пропин, пропен, кетен, пропан и метил-3-бутеноат, наблюдаемые в результатах моделирования структуры пламён метилпентаноата с использованием этих двух механизмов.

Во *второй части* четвёртой главы представлен анализ чувствительности скорости распространения пламени смеси метилпентаноата с воздухом к константам скорости реакций механизмов [3] и [4] рассчитанный для пламени с

коэффициентом избытка горючего $\phi = 1.24$, в котором расхождение моделирования и эксперимента оказалось максимальным (см. рисунок 5). На рисунке 7 приведены элементарные химические реакции с участием метиловых эфиров и их радикалов, имеющие наибольшие величины коэффициентов чувствительности. Из анализа коэффициентов чувствительности следует, что одной из главных причин большого завышения скорости распространения пламён метилпентаноата с воздухом при её расчете с помощью механизма [3] является высокая скорость образования частицы '2' (см. рисунок 6). Продуктами её распада являются C_2H_5 и метилпропеноат, которые обладают высокой реакционной способностью в пламени, и существенно влияют на скорость распространения пламени. Кроме того, было установлено, что в механизме [3] реакция мономолекулярного распада метилпропеноата (R1) имеет завышенное значение константы скорости.

На рисунке 7 также видно, что реакции отрыва атома водорода от молекулы метилпентаноата, ведущие к образованию частиц '3' и '4', имеют

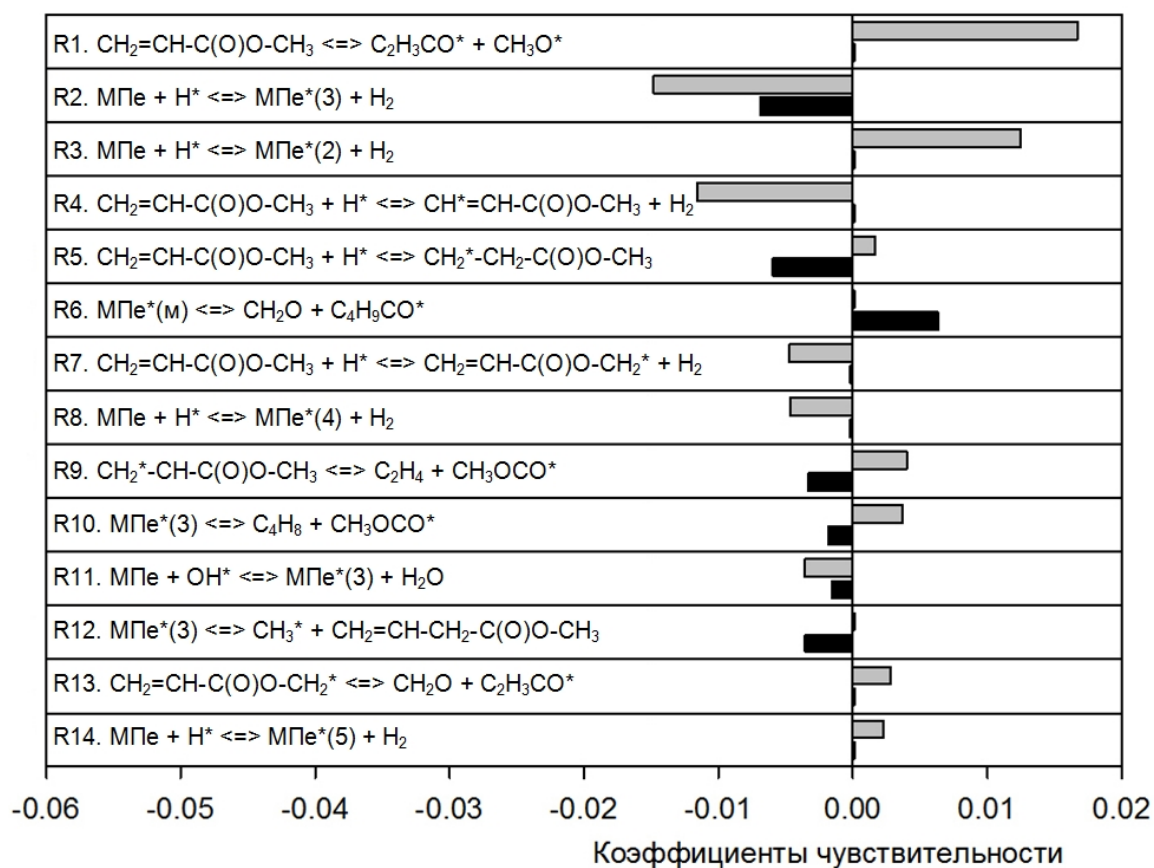


Рисунок 7. Коэффициенты чувствительности скорости горения пламени смеси метилпентаноата с воздухом ($\phi=1.24$) к константам скоростей основных реакций с участием метиловых эфиров. Серые - механизм [3], чёрные – механизм [4].

отрицательную чувствительность (реакции R2, R8, R11), т.е. при увеличении скоростей этих реакций скорость распространения пламени будет уменьшаться. Это можно объяснить тем, что продукты, образующиеся из радикалов '3' и '4', стабильнее продуктов, образующихся при распаде других радикалов метилпентаноата (см. рисунок 6), и с меньшей вероятностью участвуют в реакциях, ведущих к увеличению количества радикалов в пламени.

Учитывая то, что концентрация метилпропеноата существенно завышена в результатах моделирования структуры пламени при помощи механизма [3], а концентрации пропена и некоторых других соединений занижены, можно предположить, что для улучшения согласия между экспериментом и моделированием, в механизме [3] необходимо увеличить скорости образования радикалов '4' и '1' и продуктов их распада, а также радикала '3' и некоторых наименее активных продуктов его распада, например метилпентеноата. Для этого необходимо провести более точные измерения и/или квантово-химических расчёт констант скорости реакций метилпентаноата с атомами и радикалами, а также констант скорости реакций изомеризации его первичных радикалов. Поскольку при создании механизма реакции метилгексаноата оценивались также как и реакции метилпентаноата, аналогичные модификации необходимо внести в механизм химических реакций и для реакций метилгексаноата.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии и моделирования установлена химическая структура стехиометрических и богатых плоских предварительно перемешанных пламен модельных компонентов биодизельных топлив на основе метиловых эфиров жирных кислот: метилпентаноата, метилгексаноата и метилдеcanoата, при давлениях 20 торр и 1 атм. Впервые идентифицированы основные промежуточные продукты горения исследованных метиловых эфиров и подтверждена корректность предложенного в литературе механизма первичных стадий высокотемпературного окисления сложных метиловых эфиров жирных кислот среднего и тяжёлого молекулярного веса.
2. Измерены скорости свободного распространения пламени предварительно перемешанных смесей метилпентаноата с воздухом в широком диапазоне значений коэффициента избытка горючего смесей (от $\phi = 0.66$ до $\phi = 1.55$).

3. Установлено, что при горении модельных биодизельных топлив в диапазоне давлений от 20 торр до 1 атм образование прекурсоров сажи происходит значительно слабее, чем при горении ископаемых углеводородных топлив. Полученные данные подтверждают гипотезу о том, что использование биодизельного топлива уменьшает образование частиц сажи в процессах горения, по сравнению с традиционными дизельными топливами.
4. Проведено моделирование структуры предварительно перемешанного пламени метилдеcanoата при давлении 1 атм с использованием существующих детальных механизмов химических реакций его окисления и показано что эти механизмы удовлетворительно описывают структуру его пламени.
5. Проведена проверка нового детального механизма химических реакций окисления метилпентаноата и метилгексаноата, разработанного совместно с профессором Ч.К. Вестбруком на основе механизмов окисления нормальных углеводородов и метилбутаноата с использованием структурных аналогий для оценки неизвестных констант скорости реакций. На основе этого механизма установлена схема путей превращений метилпентаноата и метилгексаноата в промежуточные продукты их окисления. Показано, что новый механизм не достаточно точен в предсказании концентраций отдельных промежуточных продуктов горения и скорости свободного распространения пламени метилпентаноата.
6. При помощи численных методов анализа путей превращения соединений и коэффициентов чувствительности к константам скорости реакций показано, что для достижения лучшего согласия между результатами эксперимента и численного моделирования необходимо изменить соотношение между различными возможными путями превращения метилпентаноата и метилгексаноата в пламенах. Для этого требуется проведение более точных измерений и/или квантово-химических расчётов констант скорости реакций метилпентаноата и метилдеcanoата с атомами и радикалами, а также констант скорости реакций изомеризации первичных радикалов этих веществ.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

Статьи в рецензируемых изданиях:

1. Korobeinichev O.P. An experimental and kinetic modeling study of premixed laminar flames of methyl pentanoate and methyl hexanoate / O.P. Korobeinichev,

I.E. Gerasimov, D.A. Knyazkov, A.G. Shmakov, T.A. Bolshova, N. Hansen, C.K. Westbrook, G. Dayma, B. Yang // Zeitschrift für Physikalische Chemie. - 2015. - V. 229. - № 5. P. 759-780.

2. Герасимов И.Е. Экспериментальное и численное исследование структуры пламени предварительно перемешанной смеси метилдеcanoат/кислород/аргон / И.Е. Герасимов, Д.А. Князьков, А.М. Дмитриев, Л.В. Куйбида, А.Г. Шмаков, О.П. Коробейничев // Физика горения и взрыва. - 2015. - Т. 51. - № 3. С. 3-11.
3. Герасимов И.Е. Исследование структуры пламени метилпентаноата методами молекулярно-пучковой масс-спектрометрии и численного моделирования / И.Е. Герасимов, Д.А. Князьков, А.Г. Шмаков, О.П. Коробейничев, Н. Хансен, Ч.К. Вестбрук // Вестник Новосибирского государственного университета. Серия: Физика. - 2014. - Т. 9. - № 3. С. 49-62.

Статьи и тезисы в сборниках трудов конференций:

4. Gerasimov I.E. The Kinetics and the Mechanism of Methyl Pentanoate Combustion at Atmospheric Pressure Studied by MBMS and Numerical Simulations / I.E. Gerasimov, D.A. Knyazkov, A.G. Shmakov, T.A. Bolshova, S.A. Yakimov, O.P. Korobeinichev, C.K. Westbrook // VIII International Voevodsky Conference "Physics and Chemistry of Elementary Chemical Processes". - Novosibirsk, 15-19 July, 2012.
5. Gerasimov I.E. Experimental and chemical kinetic simulation study of structure and burning velocity of methyl pentanoate flames at atmospheric pressure / I.E. Gerasimov, D.A. Knyazkov, A.G. Shmakov, T.A. Bolshova, S.A. Yakimov, O.P. Korobeinichev, N. Hansen, C.K. Westbrook // 34th International symposium on Combustion. - Warsaw, Poland, 29 July - 3 August, 2012.
6. Korobeinichev O. Study of Premixed Methyl Pentanoate Flame Using MBMS Mass Spectrometry with Synchrotrone Photoionization and soft Electron-Impact Ionization as well as Computer Simulation / O. Korobeinichev, S. Yakimov, D. Knyazkov, A. Shmakov, T. Bolshova, I. Gerasimov, N. Hansen, C. Westbrook, G. Dayma // 6th European Combustion Meeting. - Lund, Sweden, 25-28 June, 2013.
7. Korobeinichev O.P. Study of premixed methyl pentanoate flame using MBMS mass spectrometry with synchrotrone photoionization as well as computer simulation / O.P. Korobeinichev, S.A. Yakimov, D.A. Knyazkov, A.G. Shmakov, T.A. Bolshova, I.E. Gerasimov, N. Hansen, C.K. Westbrook, G. Dayma // 6th European Combustion Meeting. - Lund, Sweden, 25-28 June, 2013.

8. Герасимов И.Е. Исследование химии горения метилпентаноата и метилдеcanoата при атмосферном давлении методами молекулярно-пучковой масс-спектрометрии и численного моделирования / И.Е. Герасимов, Д.А. Князьков, Т.А. Большова, А.Г. Шмаков, О.П. Коробейничев, Л.В. Куйбида, Ч. Вестбрук, Г. Даяма // 5-ая Международная конференция-школа «Фундаментальные вопросы масс-спектрометрии и её аналитические применения». - Санкт-Петербург, 14-18 июля, 2013.
9. Коробейничев О.П. Применение масс-спектрометрии для исследования горения газов и конденсированных систем / О.П. Коробейничев, А.Г. Шмаков, А.А. Палецкий, И.Е. Герасимов, М.Б. Гончикжапов // 5-ая Международная конференция-школа «Фундаментальные вопросы масс-спектрометрии и её аналитические применения». - Санкт-Петербург, 14-18 июля, 2013.
10. Шмаков А.Г. Экспериментальное исследование и компьютерное моделирование химической кинетики окисления биотоплив на основе метиловых эфиров при низком давлении методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии с фотоионизацией синхротронным излучением / А.Г. Шмаков, О.П. Коробейничев, Д.А. Князьков, И.Е. Герасимов, Т.А. Большова, С.А. Якимов, Л.В. Куйбида, А.Д. Николенко, В.Ф. Пиндюрин, Н. Хансен, Ч.К. Вестбрук, Г. Даяма // 5-ая Международная конференция-школа «Фундаментальные вопросы масс-спектрометрии и её аналитические применения». - Санкт-Петербург, 14-18 июля, 2013.
11. Gerasimov I.E. Experimental and modeling study of premixed flames structure of C5 and C6 alkanoic acid methyl esters / I.E. Gerasimov, D.A. Knyazkov, A.G. Shmakov, T.A. Bolshova, O.P. Korobeinichev, N. Hansen, C.K. Westbrook // Dynamics and Structure of Combustion Waves: 2nd International Conference. - Vladivostok, 23-27 July, 2014.
12. Dmitriev A.M. Experimental and numerical study of structure of a premixed flame of methyl decanoate / A.M. Dmitriev, I.E. Gerasimov, D.A. Knyazkov, L.V. Kuibida, A.G. Shmakov, O.P. Korobeinichev // 8th International Seminar on Flame Structure. - Berlin, Germany, 21-24 September, 2014.
13. Korobeinichev O.P. Premixed Laminar Flames of Methyl Hexanoate: An Experimental and Kinetic Modeling Study / O.P. Korobeinichev, D.A. Knyazkov, A.G. Shmakov, T.A. Bolshova, I.E. Gerasimov, V.M. Shvartsberg, N. Hansen, C.K. Westbrook, G. Dayma, B. Yang // 8th International Seminar on Flame Structure. - Berlin, Germany, 21-24 September, 2014.

14. Shmakov A.G. Experimental and Modeling Study of Premixed Methyl Pentanoate Flames Stabilized at Atmospheric and Low-Pressure Conditions / A.G. Shmakov, I.E. Gerasimov, D.A. Knyazkov, T.A. Bolshova, V.M. Shvartsberg, O.P. Korobeinichev, N. Hansen, C.K. Westbrook // 8th International Seminar on Flame Structure. - Berlin, Germany, 21-24 September, 2014.
15. Korobeinichev O.P. Study of Premixed Methyl Pentanoate Flames Structure Stabilized on Flat Burner at Atmospheric and Low-Pressure Conditions / O.P. Korobeinichev, C.K. Westbrook, A.G. Shmakov, I.E. Gerasimov, D.A. Knyazkov, T.A. Bolshova, V.M. Shvartsberg, N. Hansen // Zel'dovich Memorial: Accomplishments in the combustion science in the last decade. - Moscow, Russia, 27-31 October, 2014.

Литература

1. Korobeinichev O.P. Destruction chemistry of dimethyl methylphosphonate in $H_2/O_2/Ar$ flame studied by molecular beam mass spectrometry / O.P. Korobeinichev, S.B. Ilyin, V.V. Mokrushin, A.G. Shmakov // Combustion Science and Technology. - V. 116-117. - № 1-6. - 1996. - P. 51-67.
2. Cool T.A. Photoionization mass spectrometer for studies of flame chemistry with a synchrotron light source / T.A. Cool, A. McIlroy, F. Qi, P.R. Westmoreland, L. Poisson, D.S. Peterka, M. Ahmed // Review Of Scientific Instruments. - V. 76. - № 9. - 2005. - 094102.
3. Korobeinichev O.P. An experimental and kinetic modeling study of premixed laminar flames of methyl pentanoate and methyl hexanoate / O.P. Korobeinichev, I.E. Gerasimov, D.A. Knyazkov, A.G. Shmakov, T.A. Bolshova, N. Hansen, C.K. Westbrook, G. Dayma, B. Yang // Zeitschrift für Physikalische Chemie. - V. 229. - № 5. - 2015. - P. 759-780.
4. Dayma G. Experimental and modeling study of methyl pentanoate oxidation / G. Dayma, C. Togbé, P. Dagaut // CM0901 3rd Annual Meeting, General Meeting in Nancy: Sept 15-17, 2011.
5. Sarathy S.M. An experimental and kinetic modeling study of methyl decanoate combustion / S.M. Sarathy, M.J. Thomson, W.J. Pitz, T. Lu // Proceedings of the Combustion Institute. - V. 33. - 2011. - P. 399-405.
6. Diévert P. A kinetic model for methyl decanoate combustion / P. Diévert, S.H. Won, S. Dooley, F.L. Dryer, Y. Ju // Combustion and Flame. - V. 159. - № 5. - 2012. - P. 1793-1805.
7. Metcalfe W. A jet-stirred reactor and kinetic modeling study of ethyl propanoate oxidation / W. Metcalfe, P. Togbé, P. Dagaut, H.J. Curran, J.M. Simmie // Combustion and Flame. - V. 156. - № 1. - 2009. - P. 250-260.