

На правах рукописи

ДМИТРИЕВ Артем Михайлович

**КИНЕТИКА ГОРЕНИЯ МОДЕЛЬНЫХ БИОТОПЛИВ НА
ОСНОВЕ СЛОЖНЫХ ЭТИЛОВЫХ ЭФИРОВ**

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Новосибирск – 2020

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

Научный руководитель **Князьков Денис Анатольевич**
кандидат физико-математических наук, с.н.с.

Официальные оппоненты **Аязов Валерий Николаевич**
доктор физико-математических наук, директор Самарского филиала Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физического института им. П.Н. Лебедева Российской академии наук, г. Самара

Титова Наталия Сергеевна
кандидат физико-математических наук, начальник отдела «Физика неравновесных процессов и физико-химическая кинетика» отделения 600 Федерального государственного унитарного предприятия «Центральный институт авиационного моторостроения имени П.И. Баранова», г. Москва

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Объединенный институт высоких температур Российской академии наук, г. Москва

Защита диссертации состоится “03” марта 2021 года в 16-45 часов на заседании Диссертационного совета Д 003.014.02 при ФГБУН Институте химической кинетики и горения Сибирского отделения Российской академии наук (ИХКГ СО РАН) по адресу: 630090, Новосибирск, ул. Институтская, д. 3, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИХКГ СО РАН и на сайте <http://kinetics.nsc.ru>. Текст автореферата размещён на сайте Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования и науки Российской Федерации по адресу: <http://vak.minobrnauki.gov.ru>.

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах просим направлять по адресу: 630090, г. Новосибирск, Институтская, 3, ИХКГ СО РАН, учёному секретарю диссертационного совета Д 003.014.02; e-mail: ref_dissovet@kinetics.nsc.ru.

Автореферат разослан “ ” _____ 2021 года

Учёный секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



И. П. Поздняков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Последние десятилетия особое внимание уделяется проблеме поиска экологически безопасных альтернативных видов топлива для двигателей внутреннего сгорания (ДВС), решением которой занимаются во всех развитых странах мира. Одним из возможных решений данной проблемы является жидкое биотопливо на основе сложных метиловых (МЭЖК) или этиловых эфиров (ЭЭЖК) жирных кислот. Получают такие топлива путём переэтерификации триглицеридов со спиртами. Такие топлива являются возобновляемыми, так как производятся из биомассы, имеют достаточно высокую энергетическую плотность, практически не образуют сажу и полиароматические соединения при сгорании, а также считаются углерод-нейтральными. При этом подобное топливо обладает физическими характеристиками, близкими к обычному бензиновому или дизельному топливу, что позволяет использовать его либо в чистом виде, либо в смеси с традиционным топливом без существенной модификации двигателей.

На данный момент топлива на основе МЭЖК более широко представлены на рынке, чем смеси ЭЭЖК. Это связано в первую очередь с меньшей стоимостью метанола, используемого для переэтерификации. Однако в отличие от метанола, этанол значительно менее токсичный и менее летучий, что делает производство биотоплива более безопасным. При этом производство этанола из возобновляемых источников уже достаточно хорошо налажено и постоянно развивается в сторону удешевления. Использование биоэтанола делает биодизель полностью возобновляемым источником энергии. Кроме того, в ряде работ отмечаются более высокие топливные характеристики смесей ЭЭЖК в сравнении с МЭЖК. Всё это обуславливает возросший в последние годы интерес к топливам на основе ЭЭЖК.

Современное развитие ДВС идёт в первую очередь за счёт точных численных расчётов физико-химических процессов, происходящих в устройстве. В этой связи, для оптимизации работы современных двигателей и других горелочных устройств, как правило, требуется знание детального механизма окисления используемой топливной смеси. Таким образом, одной из ключевых

задач современной науки о горении является разработка предсказательных детальных механизмов горения новых видов топлив.

Как правило, реальные компоненты биотоплив на основе ЭЭЖК обладают довольно высоким молекулярным весом, что существенно затрудняет разработку и экспериментальную проверку детальных механизмов их горения. В связи с этим используется иерархический подход в разработке детальных механизмов, при котором экспериментально и теоретически исследуется кинетика горения более лёгких эфиров с последующим переходом к более тяжёлым гомологам. В связи с таким подходом, большинство работ, представленных в литературе, посвящены исследованию кинетики горения этиловых эфиров с алкильной цепью всего до трёх атомов углерода. Окисление же более тяжёлых этиловых эфиров исследовалось сравнительно мало.

Таким образом, экспериментальное и численное исследование кинетики горения C_6 - C_7 этиловых эфиров позволяет расширить доступную экспериментальную базу и сделать следующий шаг в построении предсказательных химико-кинетических механизмов окисления компонентов биодизельных топлив на основе ЭЭЖК.

Степень разработанности темы исследования

Данная работа посвящена экспериментальному и численному исследованию кинетики горения ЭЭЖК. Несмотря на то, что кинетика окисления МЭЖК очень активно исследуется последние 10-15 лет, особенности окисления этиловых эфиров изучены значительно хуже. Анализируя литературу, можно сделать вывод о достаточно хорошем понимании кинетики окисления и горения малых этиловых эфиров, таких как этилацетат и этилпропионат. Несмотря на то, что данные исследования заложили фундамент для разработки механизмов окисления ЭЭЖК, данные соединения являются лишь упрощёнными моделями реальных компонентов биотоплив и не представляют практического интереса. Более того, многими авторами отмечается некорректность использования эфиров со столь короткими алкильными цепями в качестве модельных биодизельных топлив. Исследования же более тяжёлых эфиров сопряжены с экспериментальными и расчётными сложностями, что, по-видимому, является основной причиной

крайне малого числа работ в данном направлении. В то же время информация, в первую очередь экспериментальная, об особенностях окисления этиловых эфиров с алкильной цепью больше трёх атомов углерода необходима для построения кинетических механизмов горения биотоплив, применяемых на практике. Ярким примером является этилпентаноат, который рассматривается как эффективная добавка к бензину и в то же время является хорошим модельным соединением для исследования кинетики окисления тяжёлых компонентов биодизеля. Учитывая всё вышесказанное, в качестве основных объектов исследований были выбраны пламёна этилацетата (ЭА), этилбутаноата (ЭБ) и этилпентаноата (ЭПе).

Цель работы – разработка детального кинетического механизма горения этиловых эфиров жирных кислот с алкильной цепью больше трёх атомов углерода.

Задачи:

1. Экспериментально изучить химическую структуру предварительно перемешанных пламён этилацетата, этилбутаноата и этилпентаноата, стабилизированных на плоской горелке при низком и атмосферном давлении. Установить, как изменяется состав продуктов горения в зависимости от условий эксперимента и длины алкильной цепи изучаемого эфира;
2. Провести анализ существующих кинетических моделей окисления сложных этиловых эфиров и на их основе разработать новый детальный кинетический механизм горения исследованных эфиров, используя современные литературные данные о кинетике окисления малых этиловых эфиров жирных кислот;
3. Провести численное моделирование химической структуры исследуемых пламён этиловых эфиров и установить преимущества и недостатки нового механизма перед другими в способности описывать полученные экспериментальные данные;
4. Провести численный анализ кинетических механизмов с целью определить причины расхождений расчётов с результатами проведённых экспериментов. Предложить возможные пути улучшения механизмов.

Научная новизна

В работе впервые получены данные по химической структуре предварительно перемешанных ламинарных пламён этилацетата, этилбутаноата и этилпентаноата при атмосферном давлении. Было показано, что представленные в литературе кинетические модели горения этих соединений недостаточно точно описывают новые экспериментальные данные. На основе современных исследований кинетики окисления этиловых эфиров был построен новый детальный механизм горения этилпентаноата, включающий в себя стадии окисления более лёгких этиловых эфиров.

Теоретическая и практическая значимость

Полученные экспериментальные данные по химической структуре пламён этиловых эфиров жирных кислот при атмосферном и субатмосферном давлении могут быть использованы для проверки кинетических механизмов окисления данных соединений. Предложенный в работе механизм горения этилпентаноата может быть использован для построения скелетного механизма горения этилпентаноата для практически важных расчётов, либо как субмеханизм в детальном механизме окисления более тяжёлых этиловых эфиров.

Методология и методы исследования

В качестве основного экспериментального метода в диссертации использован метод анализа химического состава квазиодномерных ламинарных пламён, стабилизированных на плоской горелке при атмосферном и субатмосферном давлении. Для измерения химического состава были применены методы газовой хроматографии и масс-спектрометрии с зондовым методом отбора пробы. Для численного моделирования исследуемых пламён и анализа детальных кинетических механизмов использованы пакеты программ CHEMKIN II и CHEMKIN-PRO. Расчёты проводились с учётом экспериментально измеренных температурных профилей пламён. Для моделирования использованы как представленные в литературе кинетические механизмы горения исследуемых веществ, так и механизм, разработанный в ходе работы.

Положения, выносимые на защиту

1. Результаты измерения химической и тепловой структуры предварительно перемешанных ламинарных пламён этилацетата, этилбутаноата и этилпентаноата при атмосферном и низком давлении.
2. Результаты численного моделирования химической структуры исследованных пламён.
3. Новый детальный кинетический механизм горения этилпентаноата и более лёгких этиловых эфиров.

Достоверность работы

Достоверность представленных в диссертационной работе результатов и заключений обусловлена использованием современных экспериментальных подходов и методов численного моделирования, воспроизводимостью полученных результатов и их согласием с современными теоретическими представлениями о химической кинетике процессов горения. Значимость обсуждений и выводов в работе была признана мировым научным сообществом, что подтверждается публикациями в рецензируемых международных журналах и высокими оценками на российских и международных конференциях.

Апробация работы

По материалам диссертационной работы опубликовано 3 научных статьи в рецензируемых научных изданиях и получено свидетельство о государственной регистрации базы данных. Ключевые результаты и материалы диссертации обсуждались на различных международных и российских конференциях: 36th International Symposium on Combustion, 2016, Сеул, Корея; 7th International Symposium on Nonequilibrium Processes, Plasma, Combustion and Atmospheric Phenomena (NEPCUP - 2016), 2016, Сочи, Россия; 9th International Seminar on Flame Structure (9ISFS), 2017, Новосибирск, Россия; 8th European Combustion Meeting, 2017, Дубровник, Хорватия; 11th Asia - Pacific Conference on Combustion (ASPACC 2017), 2017, Сидней, Австралия; International Conference on Combustion Physics and Chemistry, 2018, Самара, Россия; 11th International Conference on Chemical Kinetics, 2019, Орлеан, Франция.

Личный вклад соискателя

Автор принимал активное участие в постановке задач, планировании исследований, обсуждении результатов и подготовке публикаций по теме диссертационной работы. Все результаты, представленные в диссертации, получены лично автором, либо при его активном участии.

Структура и объём диссертации

Диссертация состоит из введения, трёх глав, результатов и выводов, списка цитируемой литературы, состоящего из 128 наименований, и трёх приложений. Работа изложена на 130 страницах машинописного текста, содержит 37 рисунков и 8 таблиц с учётом приложений.

Соответствие специальности 01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

Диссертационная работа соответствует п. 1 "экспериментальные методы исследования химической структуры и динамики химических превращений», п. 6 «строение, структура и реакционная способность интермедиатов химических реакций» и п. 7 «закономерности и механизмы распространения, структура, параметры и устойчивость волн горения; связь химической и физической природы веществ и систем с их термохимическими параметрами, характеристиками термического разложения и горения» паспорта специальности 01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Первая глава посвящена литературному обзору, который состоит из трёх частей. В *разделе 1.1.* приведена основная информация об использовании смесей эфиров жирных кислот в качестве биотоплива. Приводится подробная информация о разных поколениях биотоплив, о методах их получения, обсуждаются различия метиловых (МЭЖК) и этиловых (ЭЭЖК) эфиров жирных кислот, а также приведены общие плюсы и минусы практического применения подобных видов топлив. В *разделе 1.2.* обсуждаются особенности окисления и горения сложных эфиров жирных кислот. В данном разделе приводятся основные классы реакций, протекающих при высокотемпературном окислении сложных эфиров, и обсуждаются стандартные подходы к изучению кинетики горения сложных эфиров. *Раздел 1.3.* посвящён обзору

представленных в литературе исследований окисления и горения ЭЭЖК. Особое внимание уделено обсуждению экспериментальных исследований окисления лёгких ЭЭЖК, отмечается особый интерес к изучению кинетики окисления и горения этилпентаноата. Обсуждается роль шестицентрового мономолекулярного распада на скорость деструкции этиловых эфиров (Рисунок 1). В разделе также обсуждаются немногие кинетические исследования окисления этиловых эфиров с алкильной цепью больше пяти атомов углерода.

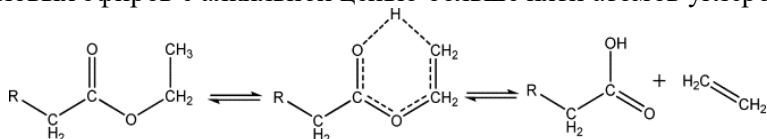


Рисунок 1. Шестицентровый мономолекулярный распад сложного этилового эфира.

Вторая глава посвящена подробному описанию экспериментальных и численных методов, использованных в работе. *Раздел 2.1.* описывает детали проведённых экспериментов при атмосферном давлении и давлении 50 Торр и соответствующих экспериментальных установок. Сначала в *разделе* приводятся физические характеристики исследованных в работе эфиров (Таблица 1).

Таблица 1.
Физические свойства эфиров, использованных в работе.

Физические свойства	Этилацетат	Этилбутаноат	Этилпентаноат
Формула	$C_4H_8O_2$	$C_6H_{12}O_2$	$C_7H_{14}O_2$
Молярная масса, г/моль	88,1	116,2	130,2
Плотность (25 °C), кг/м ³	902	875	875
Температура кипения, °C	77	120	144-145

Далее описаны технические аспекты методов молекулярно-пучковой масс-спектрометрии и газовой хроматографии в применении к исследованию химической структуры пламён смесей эфир/ O_2 /Ag при атмосферном и низком давлении соответственно. Всего было исследовано семь пламён. Обсуждаются особенности измерений, методы калибровки и обработки данных, а также погрешности проведённых измерений. Затем обсуждается микротермопарный метод измерения

температуры в пламёнах при атмосферном и низком давлении, конструкции термопар и точность метода, в частности, обсуждаются способы коррекции измерений для учёта радиационных потерь.

В *разделе 2.2.* обсуждаются численные методы моделирования процессов горения, обсуждается математическая модель квазиодномерного ламинарного пламени, использованная в работе для численного моделирования химической структуры исследованных пламён. Приводится общее техническое описание кинетических механизмов и подробное обсуждение детальных механизмов окисления эфиров, представленных в литературе и использованных в данной работе [1,2]. В последней части *раздела* описаны основные методы численного анализа кинетических механизмов.

Третья глава диссертации посвящена результатам экспериментального исследования и численного моделирования пламён исследуемых ЭЭЖК. В *разделе 3.1.* подробно описан новый механизм горения этилпентаноата, разработанный в данной работе [3]. Данный механизм разработан на основе современного механизма окисления лёгких ЭЭЖК, к которому были добавлены стадии окисления ЭБ и ЭПе, взятые из модели Дэйма [1] для окисления этилпентаноата, но с изменёнными константами скорости реакции. В разделе описан процесс построения нового механизма, а также приведены ключевые реакции и соответствующие им константы скорости, модифицированные в новом механизме. Внимание уделено реакциям отрыва атома Н от молекулы эфира в этильной группе (положения *E* и *M* на Рисунке 2) и от атома углерода в положении 2, так как эфирная группа влияет на энергию связи С-Н. Обсуждаются ключевые отличия нового механизма от модели Дэйма [1] для окисления этилпентаноата, представленной в литературе.

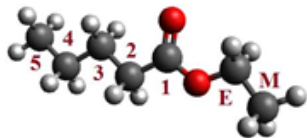


Рисунок 2. Структура
этилпентаноата
с
маркировкой атомов углерода.

В *разделе 3.2.* приводятся все экспериментальные результаты, полученные в работе, а также сопоставление полученных данных с результатами численного моделирования на основе разных детальных механизмов. В первой

части *раздела* представлены результаты измерений структуры пламён этилацетата при атмосферном давлении: околостехиометрического ($\phi=1,1$) и богатого ($\phi=1,7$). Были измерены профили температуры и профили мольной доли реагентов, стабильных и промежуточных продуктов. Структура данных пламён была численно рассчитана на основе трёх моделей: механизма Дэйма [1], механизма Ахмеда [2] и механизма Сан [4], на основе которого разработан новый механизм горения ЭПе в данной работе. Как и ожидалось, все три механизма дали схожие предсказания мольной доли реагентов и стабильных продуктов, хорошо согласующиеся с результатами измерений.

На Рисунке 3 приведены измеренные и численно рассчитанные профили мольной доли промежуточных соединений в пламёнах ЭА.

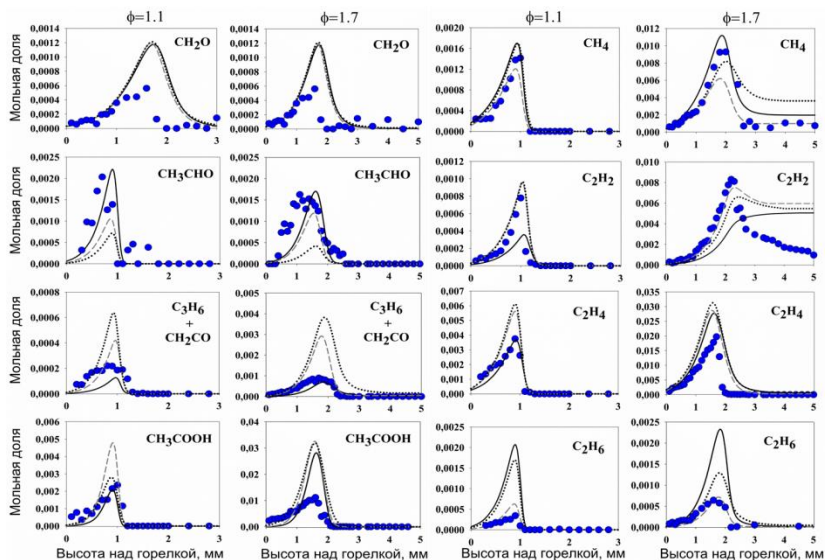


Рисунок 3. Профили мольной доли промежуточных углеводородных продуктов в околостехиометрическом и богатом пламени этилацетата при атмосферном давлении. Точки: экспериментальные данные; сплошные линии: механизм Дэйма; пунктирные линии: механизм Ахмеда; штриховые линии: механизм Сан.

Из представленного сравнение экспериментальных данных с результатами моделирования по трём кинетическим механизмам можно говорить о несколько более точном описании кинетики образования лёгких C_1 - C_2 углеводородов моделью Сан. Эта модель хорошо описала профили метана (CH_4), ацетилена (C_2H_2), этилена (C_2H_4) и этана (C_2H_6) в околостехиомерическом пламени. В богатом пламени модель Сан была менее точна, но в целом описала эксперимент с удовлетворительной точностью. При этом все три модели предсказывают некорректные профили мольной доли метана и ацетилена в богатом пламени.

Кинетика образования окисгенированных соединений более точно описывается механизмом Дэйма, который точнее других моделей описал профили ацетальдегида (CH_3CHO), суммарной доли пропена и кетена ($C_3H_6 + CH_2CO$, не разделены в эксперименте) и уксусной кислоты (CH_3COOH). Другие механизмы показали удовлетворительную, но более низкую точность описания. Механизм Ахмеда показал результаты, схожие с механизмом Сан. При этом он несколько хуже описал профиль мольной доли этана, но более точно описал максимальную мольную долю уксусной кислоты в околостехиометрическом пламени.

В следующей части обсуждаются результаты измерений и моделирования химической структуры пламён этилбутаноата. Для моделирования использовался механизм Дэйма и новый механизм. Как и в случае ЭА, наблюдается хорошее согласие между результатами моделирования и экспериментальными данными для профилей мольной доли реагентов и стабильных продуктов. Незначительное расхождение между расчётом и экспериментом наблюдается в случае профилей мольной доли монооксида углерода (CO). Это связано с экспериментальной погрешностью при разделении вкладов CO и этилена C_2H_4 в массовый пик $m/z=28$.

На Рисунке 4 представлены профили мольной доли промежуточных углеводородных продуктов в пламёнах этилбутаноата. Здесь и далее точки – экспериментальные данные; чёрные сплошные линии – механизм Дэйма; красные штриховые линии – новый механизм.

Из рисунка видно, что экспериментальные данные наилучшим образом описываются новой моделью, в то время как модель Дэйма даёт менее точные предсказания. Наиболее заметно

расхождение расчётов по модели Дэйма и экспериментальных данных для метана, ацетилена, этана, аллена и пропина (C_3H_4 , не разделены в эксперименте), бутилена (C_4H_8). Причём расхождения наблюдаются как в стехиометрическом, так и в богатом пламени.

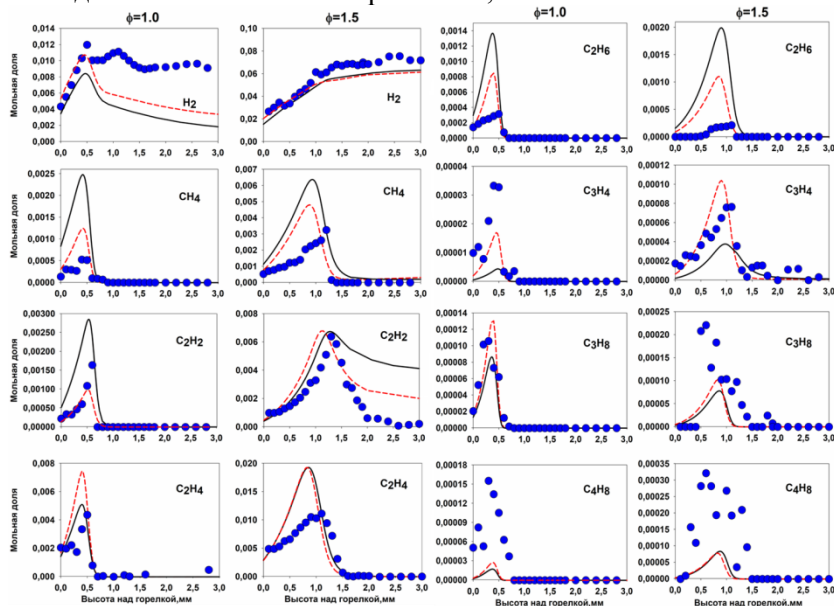


Рисунок 4. Профили мольной доли промежуточных углеводородных продуктов в стехиометрическом и богатом пламени этилбутаноата при атмосферном давлении.

Новая модель, напротив, хорошо описывает экспериментальные профили практически всех измеренных соединений в обоих пламёнах. Неудовлетворительное описание экспериментальных данных наблюдается только в случае этана и пропана в богатом пламени и в случае бутилена, которого в расчётах оказывается в 3-5 раз меньше, чем в эксперименте.

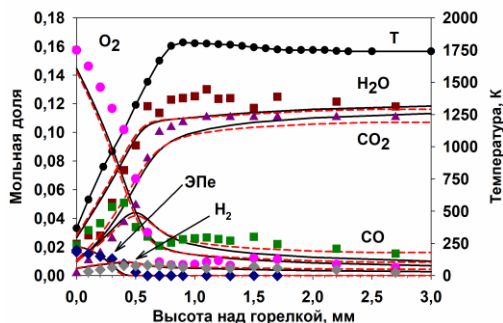
Как и в богатом пламени ЭА, согласно расчётам, мольная доля ацетилена в богатом пламени ЭБ не зануляется в конечной зоне пламени. При этом эксперимент с хорошей точностью даёт околонулевую концентрацию ацетилена в этой зоне. Однако можно заметить, что новая модель предсказывает в два раза меньшую мольную долю C_2H_2 в зоне продуктов горения, чем модель Дэйма. Стоит также отметить, что модель Дэйма несколько точнее описала

профиль мольной доли этилена в стехиометрическом пламени, как и в пламени ЭА.

Профили мольной доли кислородсодержащих соединений в пламёнах ЭБ были описаны моделями примерно с одинаковой удовлетворительной точностью. Лишь в стехиометрическом пламени мольная доля масляной кислоты (C_3H_7COOH) была несколько точнее описана моделью Дэйма. Тем не менее, можно сделать общее заключение, что новая модель заметно лучше описывает химическую структуру пламён этилбутаноата как в стехиометрических условиях, так и в условиях избытка топлива.

Далее по тексту обсуждаются результаты изучения пламён этилпентаноата при атмосферном и пониженном давлении (50 Торр). Как отмечалось во введении, эти результаты представляют наибольший интерес в работе. На Рисунке 5 приведены профили реагентов и основных продуктов, а также профиль температуры в стехиометрическом пламени ЭПе при атмосферном давлении. Здесь наблюдается хорошее согласие расчётов с экспериментом, как и в пламёнах более лёгких эфиров.

Рисунок 5. Профиль температуры и мольной доли реагентов и основных продуктов в стехиометрическом пламени этилпентаноата при атмосферном давлении.



Благодаря молекулярно-пучковой системе отбора пробы удалось измерить профили мольной доли основных радикалов в данном пламени (Рисунок 6). Как видно, предсказания моделей отличаются незначительно и находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными, учитывая относительно высокую погрешность измерений мольной доли радикалов.

Результаты для промежуточных соединений приведены на Рисунке 7. Новая модель оказалась более точной в описании профилей мольной доли ацетилена, этана и пропана (C_3H_8), и менее точной в случае валериановой кислоты (C_4H_9COOH).

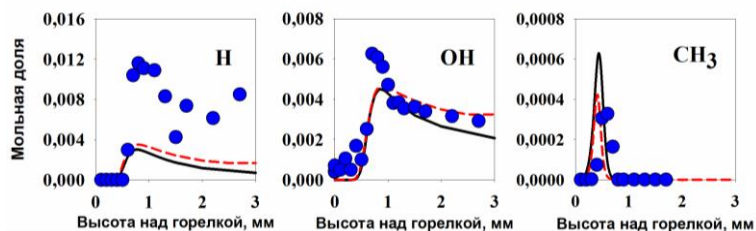


Рисунок 6. Профили мольной доли радикалов в стехиометрическом пламени ЭПе при атмосферном давлении.

Согласно новому механизму, максимальная мольная доля кислоты оказывается почти в три раза ниже, чем экспериментальная. В свою очередь, модель Дэйма немного более точно предсказала максимум мольной доли кислоты, но тоже занижила её более чем в полтора раза. Похожее занижение мольной доли кислоты при расчётах наблюдалось и в пламени ЭБ, который близок по молекулярной массе к ЭПе. Данный факт ещё раз указывает на необходимость анализа первичных путей деструкции более тяжёлых ЭЭЖК по мономолекулярному и радикальным путям.

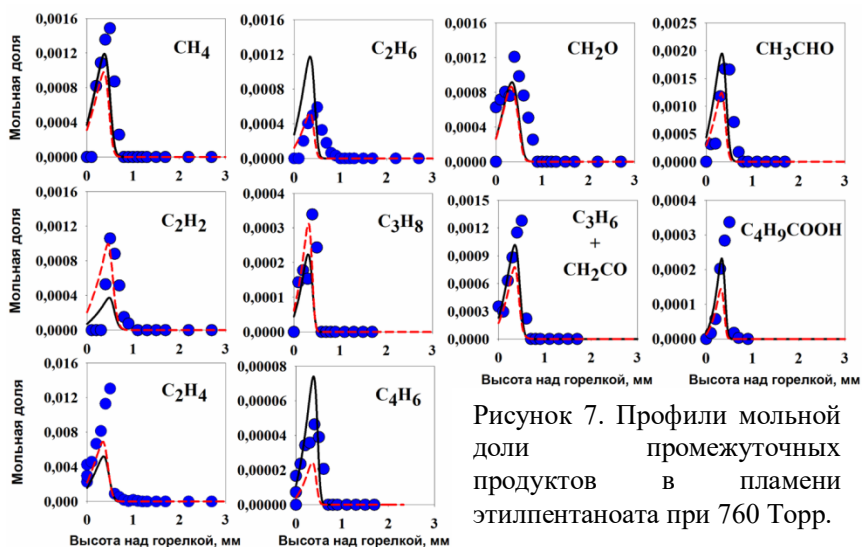


Рисунок 7. Профили мольной доли промежуточных продуктов в пламени этилпентаноата при 760 Торр.

В свою очередь, модель Дэйма несколько точнее предсказала максимум мольной доли кислоты, но тоже занизила её более чем в полтора раза. Похожее занижение мольной доли кислоты при расчётах наблюдалось и в пламени ЭБ, который близок по молекулярной массе к ЭПе. Данный факт ещё раз указывает на необходимость анализа первичных путей деструкции более тяжёлых ЭЭЖК по мономолекулярному и радикальным путям.

Измерения при низком давлении (50 Торр) позволили расширить общий набор экспериментальных данных по распределению промежуточных продуктов в пламени ЭПе для проверки новой модели. За счёт понижения давления достигалась более широкая зона горения, а использование газового хроматографа позволило измерить большее количество соединений, чем в атмосферном пламени ЭПе.

На Рисунке 8 приведены соответствующие результаты, полученные для промежуточных соединений в стехиометрическом пламени ЭПе при низком давлении.

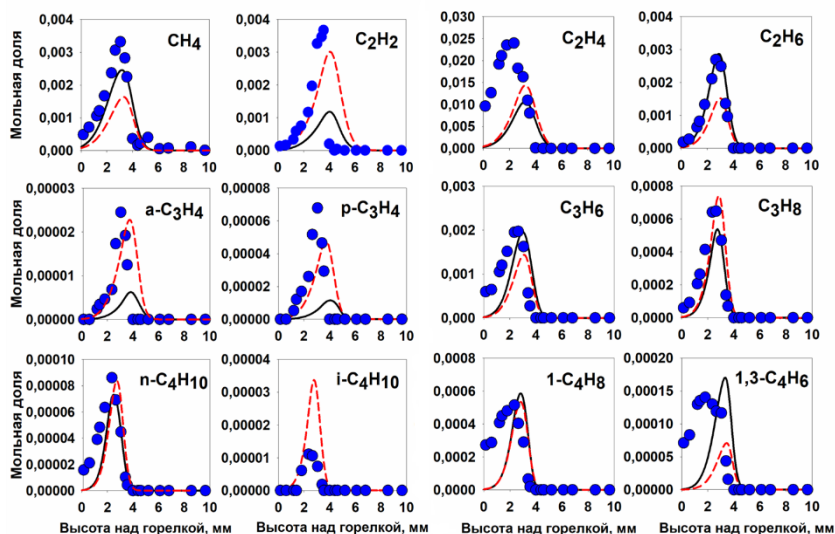


Рисунок 8. Профили мольной доли промежуточных продуктов в стехиометрическом пламени этилпентаноата при 50 Торр.

Обе модели показали разную предсказательную точность для отдельных соединений: новая модель дала более точное описание профилей ацетилена, аллена ($a\text{-C}_3\text{H}_4$) и пропина ($p\text{-C}_3\text{H}_4$),

но оказалась чуть менее точной, при описании профилей метана и этана. Также новая модель более точно описала профиль мольной доли ацетальдегида, который является характерным интермедиатом при горении этиловых эфиров, но заметно переоценила максимальную долю этилакрилата ($C_5H_8O_2$), который является одним из продуктов распада первичных топливных радикалов.

В *разделе 3.3.* приводится подробное обсуждение использованных механизмов на основе интегрального анализа путей превращения топлива в пламени. Механизмы обсуждаются в контексте точности описания экспериментальных данных, представленных в предыдущем *разделе 3.2.* Особое внимание уделено обсуждению нового механизма, предложенного в диссертации. Для всех пламён, исследованных в работе, был проведён анализ первичных путей деструкции топлива по каждой из использованных моделей. Проведённый анализ позволил сделать конкретные выводы о преимуществах и недостатках рассматриваемых механизмов и выделить реакционные пути, кинетические параметры которых требуют уточнения.

Из анализа путей деструкции ЭА было определено, что реакции изомеризации первичных топливных радикалов играют существенную роль в перераспределении путей расходования эфиров. Так же отмечен переизбыток производства уксусной кислоты из топливных радикалов ЭА в механизме Сан. Анализ путей превращений в пламёнах ЭБ показал, что уточнение химии образования и расходования метильного радикала может значительно улучшить описание концентрации лёгких углеводородов. В целом, основные особенности нового механизма, отражает анализ путей в пламёнах ЭПе (Рисунок 9).

На рисунке приведены первичные реакционные пути превращения исходной молекулы ЭПе, а также приведены процентные вклады скорости каждого конкретного пути в полную скорость расходования соответствующего соединения согласно модели Дэйма и новому механизму. Пример прочтения: из представленной схемы следует, что согласно модели Дэйма 9,43% этилпентаноата расходуется в реакции мономолекулярного распада с образованием этилена и валериановой кислоты. В новом механизме вклад данной реакции в расходование ЭПе составляет 5,03%.

В данной работе ЭПе имеет самую длинную алкильную цепь, а значит, наибольшее количество позиций для радикальной атаки с отрывом атома водорода. Таким образом, большая часть ЭПе в стехиометрическом пламени расходуется в реакциях отщепления атома Н основными радикалами пламени (Н, ОН, О и CH_3).

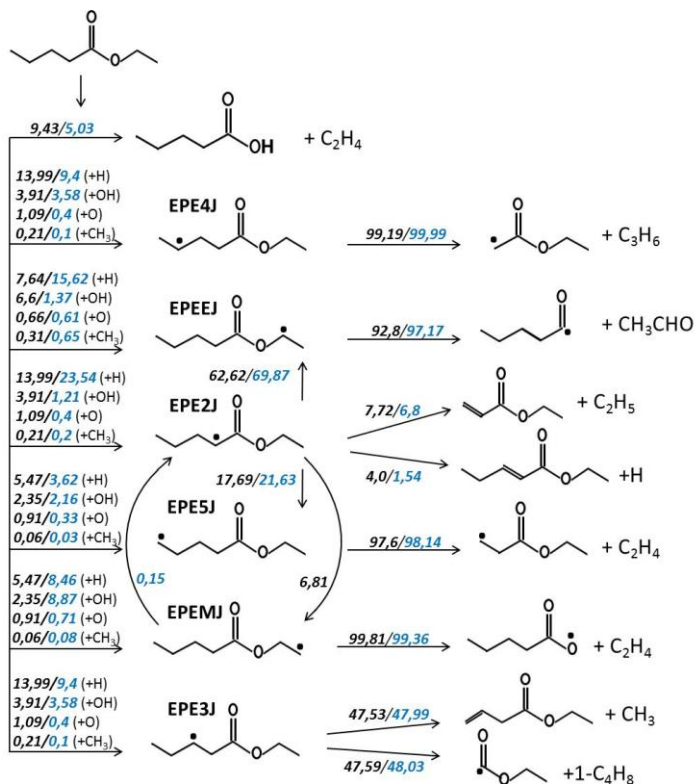


Рисунок 9. Схема основных путей окисления этилпентаноата в стехиометрическом пламени при атмосферном давлении. Чёрные значения: процентный вклад в общее расходование компонента согласно механизму Дэйма; синие значения: в соответствии с новой моделью.

При разработке нового механизма были учтены результаты последних исследований [4–6] кинетики отрыва атома водорода в эфирной группе ЭЭЖК (позиции E и M, Рисунок 2). Отрыв Н от

молекулы ЭПе в этих позициях ведёт к образованию топливных радикалов ЕРЕЕJ и ЕРЕМJ. Из анализа следует, что использование уточнённых констант скорости в новом механизме заметно повлияло на суммарный вклад реакций отщепления водорода в позициях *E* и *M*: 15,9% (*E*) и 8% (*M*) в механизме Дэйма, против 17,7% (*E*) и 15,5% (*M*) в новом механизме. Как видно, сильно изменился вклад реакций по положению *M*, который в новом механизме не совпадает со вкладом реакций по положению 5, в отличие от механизма Дэйма.

В модели Дэйма суммарный вклад реакций отрыва Н в позициях 2, 3 и 4 одинаковый (20,3%), так как для этих реакций во всех положениях использованы одинаковые константы скорости. Однако, как уже обсуждалось в *разделе 3.1.*, в новом механизме использованы уточнённые константы скорости отрыва Н в позиции 2. Благодаря этому, суммарный вклад реакций образования ЕРЕ2J в новом механизме оказался выше, чем вклад реакций, приводящих к образованию ЕРЕ3J и ЕРЕ4J: 26,7% (2) против 13,4% (3 и 4). Дальнейший распад радикала ЕРЕ2J приводит к образованию этилакрилата ($C_5H_8O_2$), который удалось измерить при низком давлении. По-видимому, увеличение вклада реакций образования ЕРЕ2J объясняет завышение профиля мольной доли этилакрилата в расчётах с новым механизмом. Это указывает на необходимость точных квантовохимических расчётов констант скорости отрыва водорода от молекулы ЭПе по положению 2.

Интегральный анализ путей превращения ЭПе в пламени при 760 Торр в целом продемонстрировал аналогичные тенденции распределения вкладов реакций отрыва Н для обоих механизмов. Это вполне закономерно, так как константы скорости данных реакций не зависят от давления. При этом вклад мономолекулярного разложения ЭПе в механизме Дэйма несколько увеличился по сравнению с пламенем при 50 Торр, а в новом механизме, наоборот, несколько уменьшился. Тем не менее, вклад мономолекулярного распада топлива в атмосферном пламени также довольно низкий по сравнению с радикальным отщеплением Н в любом из положений.

Таким образом, использование уточнённых констант скорости реакций радикального отрыва Н в позициях 2 и *M* заметно повлияло на вклад этих реакций в полное расходование ЭПе по

сравнению с механизмом Дэйма. Кроме того, из анализа видно, что изменение давления наибольшим образом сказывается на реакциях изомеризации (1)-(3), которые играют значительную роль в перераспределении путей расходования топлива и, как следствие, влияют на результирующий состав более коротких промежуточных соединений. Более точное описание профилей мольной доли лёгких углеводородов новой моделью, по-видимому, связано с более точной кинетикой окисления C_0 - C_4 соединений, заложенной в механизм Сан. При этом этилен формируется значительно раньше и в больших количествах, чем большинство коротких углеводородов. Таким образом, недостаточно точное описание вкладов путей первичной деструкции молекулы ЭПе может быть причиной неточностей в описании профилей мольной доли этилена.

В последней части *раздела 3.3.* приведён расчёт ламинарной скорости горения смеси ЭПе/воздух на основе нового механизма (Рисунок 9). Результаты расчётов (красные линии) сравниваются с моделированием по механизму Дэйма (чёрные линии) и с экспериментальными данными (точки),

представленными в работе [1]. Как видно из рисунка, новая модель отлично описывает имеющиеся экспериментальные данные в широком диапазоне коэффициентов избытка горючего и давлений, что ещё раз указывает на состоятельность новой модели.

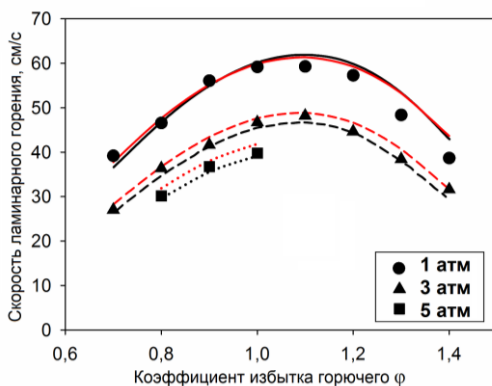


Рисунок 9. Ламинарные скорости горения смесей ЭПе/воздух.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Экспериментально измерены профили мольной доли реагентов, основных и промежуточных продуктов горения в ламинарных предварительно перемешанных пламёнах этилацетата,

этилбутаноата и этилпентаноата при атмосферном и низком давлении.

2. На основе современных данных по кинетике окисления лёгких этиловых эфиров разработан новый детальный кинетический механизм горения этилпентаноата, включающий в себя реакции окисления более лёгких этиловых эфиров (этилбутаноата, этилпропаноата, этилацетата и этилформиата).
3. Проведено численное моделирование химической структуры исследованных пламён. Показано, что новый механизм удовлетворительно описывает полученные экспериментальные данные, в частности, более точно предсказывает профили мольной доли лёгких углеводородов по сравнению с представленной в литературе моделью.
4. Показано, что новый механизм хорошо описывает экспериментальные данные по скорости ламинарного горения смесей этилпентаноата с воздухом в широком диапазоне коэффициентов избытка горючего и давлений.
5. Установлено, что использование новых констант скорости реакций отрыва атома водорода значительно изменило распределение первичных путей окисления этилпентаноата и этилбутаноата, что позволило улучшить предсказательную способность модели.

Публикации автора по теме диссертации

1. Osipova K.N., Dmitriev A.M., Shmakov A.G., Korobeinichev O.P., Minaev S.S., Knyazkov D.A. Combustion of ethyl acetate: the experimental study of flame structure and validation of chemical kinetic mechanisms // *Mendelev communications*. – 2019. – Т. 29 – №6. – С. 690-692. DOI: 10.1016/j.mencom.2019.11.030;
2. A.M. Dmitriev, K.N. Osipova, D.A. Knyazkova, I.E. Gerasimov, A.G. Shmakov, O.P. Korobeinichev. Comparative Analysis of the Chemical Structure of Ethyl Butanoate and Methyl Pentanoate Flames // *Combustion, Explosion, and Shock Waves*. – 2018. – Т. 54, №2. – С. 3-14. DOI: 10.1134/S0010508218020016;
3. A.M. Dmitriev, K.N. Osipova, A.G. Shmakov, T.A. Bolshova, D.A. Knyazkov, P.A. Glaude. Laminar flame structure of ethyl pentanoate at low and atmospheric-pressure: Experimental and kinetic modeling study // *Energy*. – 2021. – Т. 215. – № 119115. DOI: 10.1016/j.energy.2020.119115.
4. База данных химических реакций горения этилпентаноата: база данных 2020621112 Рос. Федерация. №2020620955; заявл. 22.06.2020; опубли. 02.07.2020.

Тезисы докладов автора по теме диссертации

1. Shmakov A.G. Experimental and modeling study of premixed flames of ethyl acetate, ethyl butanoate and methyl propanoate at atmospheric pressure / Shmakov A.G., Osipova

- K.N., Knyazkov D.A., Gerasimov I.E., Dmitriev A.M., Korobeinichev O.P. // 36th International Symposium on Combustion, July 31 - August 5 2016, (*Seoul, Korea*)
2. Shmakov A.G. Structure of premixed flames of ethyl acetate, ethyl butanoate and methyl propanoate at atmospheric pressure / Shmakov A.G., Osipova K.N., Knyazkov D.A., Gerasimov I.E., Dmitriev A.M., Korobeinichev O.P. // 7th International Symposium on Nonequilibrium Processes, Plasma, Combustion and Atmospheric Phenomena (NEPCUP-2016), October 2-7 2016, (*Sochi, Russia*)
3. Dmitriev A.M. MBMS and numerical study of premixed flames fueled with two C₇H₁₄O₂ esters at 1 atm / Dmitriev A.M., Osipova K.N., Knyazkov D.A., Shmakov A.G., Korobeinichev O.P. // 9th International Seminar on Flame Structure, 10-14 July, 2017, (*Novosibirsk, Russia*)
4. Dmitriev A.M. Experimental and Modeling Study of Premixed Flames of Ethyl Pentanoate and Methyl Hexanoate at Atmospheric Pressure / Dmitriev A.M., Knyazkov D.A., Osipova K.N., Shmakov A.G., Korobeinichev O.P. // 8th European Combustion Meeting, 18-21 April 2017, (*Dubrovnik, Croatia*)
5. Osipova K.N. An Experimental and Numerical Study of C₄H₈O₂ Esters Combustion Chemistry / Osipova K.N., Knyazkov D.A., Gerasimov I.E., Dmitriev A.M., Shmakov A.G., Korobeinichev O.P. // 11th Asia-Pacific Conference on Combustion (ASPACC 2017), 10-14 December 2017, (*Sydney, Australia*)
6. Shmakov A.G. An experimental and numerical study of combustion chemistry of fatty acids esters / Shmakov A.G., Osipova K.N., Knyazkov D.A., Gerasimov I.E., Dmitriev A.M., Bolshova T.A., Korobeinichev O.P. // International Conference on Combustion Physics and Chemistry, 24-28 July 2018, (*Samara, Russia*)
7. Dmitriev A.M. Experimental and numerical investigation of the chemical flame structure of ethyl pentanoate / Osipova K.N., Bolshova T.A., Knyazkov D.A., Glaude P.A. // 11th International Conference on Chemical Kinetics, 23–27 June 2019, (*Orléans, France*)

Литература

1. Dayma G. et al. Experimental and Detailed Kinetic Modeling Study of Ethyl Pentanoate (Ethyl Valerate) Oxidation in a Jet Stirred Reactor and Laminar Burning Velocities in a Spherical Combustion Chamber // *Energy Fuels*. – 2012. – Vol. 26, № 8. – P. 4735–4748.
2. Ahmed A. et al. Small ester combustion chemistry: Computational kinetics and experimental study of methyl acetate and ethyl acetate // *Proceedings of the Combustion Institute*. 2018.
3. Dmitriev A.M. et al. Laminar flame structure of ethyl pentanoate at low and atmospheric-pressure: Experimental and kinetic modeling study // *Energy*. – 2021. – Vol. 215. – P. 119115.
4. Sun W. et al. Experimental and modeling efforts towards a better understanding of the high-temperature combustion kinetics of C₃C₅ ethyl esters // *Combustion and Flame*. – 2017. – Vol. 185. – P. 173–187.
5. Wang Q.-D. et al. Theoretical and kinetic study of the hydrogen atom abstraction reactions of ethyl esters with hydrogen radicals // *Chemical Physics Letters*. 2014. – Vol. 616–617. – P. 109–114.

6. Mendes J., Zhou C.-W., Curran H.J. Theoretical Study of the Rate Constants for the Hydrogen Atom Abstraction Reactions of Esters with $\bullet\text{OH}$ Radicals // J. Phys. Chem. A. – 2014. – Vol. 118, № 27. – P. 4889–4899.