ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ И ГОРЕНИЯ ИМ. В.В. ВОЕВОДСКОГО СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

ДМИТРИЕВ Артем Михайлович

КИНЕТИКА ГОРЕНИЯ МОДЕЛЬНЫХ БИОТОПЛИВ НА ОСНОВЕ СЛОЖНЫХ ЭТИЛОВЫХ ЭФИРОВ

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

> Диссертация на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук

> > Научный руководитель: кандидат физико-математических наук Князьков Денис Анатольевич

Новосибирск - 2020

оглавление

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ. СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ ЖИРНЫХ КИСЛОТ В КАЧЕСТВЕ ЖИДКОГО БИОТОПЛИВА. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ МЕХАНИЗМОВ ИХ ОКИСЛЕНИЯ11
1.1. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭФИРОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ В КАЧЕСТВЕ ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО БИОТОПЛИВА
1.3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛОВЫХ ЭФИРОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ
1.3.1. Химико-кинетические исследования малых ЭЭЖК как модельных компонентов биодизеля
1.3.2. Исследование кинетики окисления и горения тяжёлых ЭЭЖК и реальных компонентов биодизельного топлива
ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ
2.1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ ПОДХОД
2.1.2. Молекулярно-пучковая масс-спектрометрическая установка для исследования химической структуры пламён при атмосферном давлении32
2.1.3. Газовая хроматографическая установка для исследования химической структуры пламён при низком давлении40
2.1.3. Газовая хроматографическая установка для исследования химической структуры пламён при низком давлении40 2.1.4. Измерение температуры пламён
 2.1.3. Газовая хроматографическая установка для исследования химической структуры пламён при низком давлении
 2.1.3. Газовая хроматографическая установка для исследования химической структуры пламён при низком давлении
 2.1.3. Газовая хроматографическая установка для исследования химической структуры пламён при низком давлении
 2.1.3. Газовая хроматографическая установка для исследования химической структуры пламён при низком давлении
 2.1.3. Газовая хроматографическая установка для исследования химической структуры пламён при низком давлении
 2.1.3. Газовая хроматографическая установка для исследования химической структуры пламён при низком давлении
 2.1.3. Газовая хроматографическая установка для исследования химической структуры пламён при низком давлении
 2.1.3. Газовая хроматографическая установка для исследования химической структуры пламён при низком давлении
 2.1.3. Газовая хроматографическая установка для исследования химической структуры пламён при низком давлении
2.1.3. Газовая хроматографическая установка для исследования химической структуры пламён при низком давлении 40 2.1.4. Измерение температуры пламён 48 2.2. ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ 53 2.2.1. Теоретическая постановка задачи 53 2.2.2. Детальные механизмы, использованные в работе 56 2.2.3. Методы анализа механизмов 57 ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЛАМЁН ЭТИЛОВЫХ ЭФИРОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ 60 3.1. НОВЫЙ ДЕТАЛЬНЫЙ КИНЕТИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ ГОРЕНИЯ 97 ЭТИЛПЕНТАНОАТА 60 3.2.ХИМИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ПЛАМЁН СЛОЖНЫХ ЭТИЛОВЫХ ЭФИРОВ 63 3.2.1 Этилацетат 63 3.2.2 Этилбутаноат 70

3.3. АНАЛИЗ ДЕТАЛЬНЫХ МЕХАНИЗМОВ ГОРЕНИЯ ЭЭЖК	90
3.3.1. Анализ путей превращений исследованных эфиров в пламёнах	90
3.3.2. Расчёт скорости ламинарного горения пламени этилпентаноата	
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ	
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	
ПРИЛОЖЕНИЕ 1	
ПРИЛОЖЕНИЕ 2	
ПРИЛОЖЕНИЕ 3	

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

Непрерывно растущий спрос на энергоресурсы и борьба за экологическую безопасность энергетики заставляют исследователей во всём мире разрабатывать новые источники энергии и искать альтернативные ископаемым виды топлива. Особое внимание уделяется альтернативным видам топлива для транспорта, так как такие топлива должны соответствовать сразу множеству физических, химических и экономических факторов. При этом жидкое углеводородное топливо остаётся наилучшим решением, особенно для дальних перевозок, в виду своей высокой энергетической плотности [1]. В связи с этим, несмотря на бурное развитие электромобилестроения, двигатели внутреннего сгорания (ДВС) ещё долго будут оставаться основной движущей силой транспорта [2,3]. В таких условиях поиск экологически безопасных альтернативных видов топлива для ДВС является актуальной задачей, 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. 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 [4,5]. Однако химическая структура топлива определяет его параметры горения, которые в свою очередь определяют КПД устройства. В связи с этим оптимизация работы современных двигателей и других горелочных устройств как правило требует знаний о кинетике окисления используемой топливной смеси. Таким образом разработка предсказательных детальных механизмов горения новых видов топлив имеет серьёзное фундаментальное и практическое значение.

Разработанность темы

Данная работа посвящена экспериментальному и численному исследованию кинетики горения этиловых эфиров жирных кислот. Несмотря на то, что кинетика окисления метиловых эфиров жирных кислот 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. Данные соединения наиболее часто являлись объектами экспериментальных и теоретических исследований, что позволило разработать детальные механизмы их окисления, обладающие приемлемой предсказательной способностью. 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 вышесказанное, в качестве основных объектов исследований были выбраны пламёна этилацетата, этилбутаноата и этилпентаноата.

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

Задачи работы были сформулированы следующим образом:

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 работы

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 и более лёгких эфиров.

Теоретическая и практическая значимость работы

Получены 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

B качестве основного экспериментального метода диссертации В использован метод анализа химического состава квазиодномерных ламинарных стабилизированных плоской горелке пламён, на 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 СНЕМКІМ и СНЕМКІМ-PRO. Расчёты проводились С **V**Чётом 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

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

Степень достоверности результатов проведённых исследований

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.

Личный вклад автора

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.

Апробация результатов

Результаты и материалы диссертации были представлены 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 Internation Seminar on Flame Structure (9ISFS), 2017, Новосибирск, Россия; 8th European Combustion Meeting, 2017, Дубровник, Хорватия; 11th Asia - Расific 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.

Публикации

По материалам диссертационной работы опубликовано 3 научных статьи в рецензируемых научных изданиях и получено свидетельство о государственной регистрации базы данных:

- Osipova, Ksenia N.; Dmitriev, Artem M.; Shmakov, Andrey G.; Korobeinichev, Oleg P.; Minaev, Sergey S.; Knyazkov, Denis A. Combustion of ethyl acetate: the experimental study of flame structure and validation of chemical kinetic mechanisms // Mendeleev communications. – 2019. – T. 29 – №6. – C. 690-692. DOI: 10.1016/j.mencom.2019.11.030;
- 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. T. 54, №2. C. 3-14. DOI: 10.1134/S0010508218020016;
- 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.– T. 215. – № 119115. DOI: 10.1016/j.energy.2020.119115;

 База данных химических реакций горения этилпентаноата: база данных 2020621112 Рос. Федерация. №2020620955; заявл. 22.06.2020; опубл. 02.07.2020.

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.

Благодарности

Автор работы выражает глубокую благодарность Д.А. Князькову и П.-А. Глоду за постановку задачи, научное руководство и помощь в работе над диссертацией; благодарит А.Г. Шмакова и К.Н. Осипову за помощь в подготовке и проведении экспериментов, Т.А. Большову и И.Е. Герасимова за помощь в разработке и анализе кинетических моделей, а также А.А. Палецкого, О.П. Коробейничева, коллектив лаборатории кинетики процессов горения ИХКГ СО РАН и коллектив Лаборатории реакций и инженерии процессов НЦНИ Франции (LRGP – CNRS/UMR 7274, France) за ценные замечания и обсуждение результатов.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ. СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ ЖИРНЫХ КИСЛОТ В КАЧЕСТВЕ ЖИДКОГО БИОТОПЛИВА. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ МЕХАНИЗМОВ ИХ ОКИСЛЕНИЯ

1.1. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭФИРОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ В КАЧЕСТВЕ ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО БИОТОПЛИВА

С точки зрения физических свойств (плотность, температура кипения, вязкость и прочие) жидкие биотоплива на основе сложных эфиров можно условно разделить на два класса. Лёгкие эфиры жирных кислот рассматриваются как топливные добавки бензину. позволяющие потребление к уменьшить традиционного нефтяного бензина. Здесь под словом «лёгкие» подразумеваются смеси таких эфиров, физические характеристики которых близки к бензиновым фракциям нефти. Как правило это сложные эфиры, содержащие не более семи атомов углерода. При этом в ряде работ отмечается, что добавление сложных эфиров повышает октановое число топливной смеси [1–3]. Смеси более тяжёлых эфиров близки по своим физическим свойствам к дизельным фракциям нефти [4-7], поэтому смеси тяжёлых эфиров жирных кислот называют биодизелем. Биодизель С этанолом является наиболее распространённым наряду альтернативным жидким топливом для ДВС, которое уже представлено на топливном рынке и активно используется в ряде стран [8,9]. В частности, существуют технологические стандарты биодизельного топлива и его смесей с традиционным топливом в Европейском Союзе (EN 14214), США (D6751-02, D6751-08), Канаде (CAN/CGSB-3.524). На данный момент, основной проблемой внедрения подобных видов топлива остаётся бо́льшая стоимость производства по сравнению с традиционным бензином и дизелем [10]. Тем не менее, во многих странах существуют государственные программы по развитию биотопливной промышленности, что стимулирует развитие новых экономически выгодных технологий производства биотоплива из самых разных видов сырья [11-14].

Само по себе биодизельное топливо представляет собой смесь сложных эфиров жирных кислот, которую чаще всего получают В реакции переэтерификации жиров (триглицеридов) с лёгкими спиртами [15,16]. Как правило, для этих целей используются наиболее дешёвые и доступные в промышленном масштабе спирты, такие как метанол (CH₃OH) и этанол (C₂H₅OH). При этом в ходе переэтерификации с метанолом образуются сложные метиловые эфиры жирных кислот (МЭЖК), а в ходе реакции с этанолом образуются сложные этиловые эфиры жирных кислот (ЭЭЖК). Побочным же продуктом переэтерификации является глицерин, который и сам по себе является полезным продуктом. Общая схема реакции приведена на Рисунке 1.1.



Рисунок 1.1. Реакция переэтерификации жира со спиртом. Является основным промышленным методом получения сложных эфиров жирных кислот.

Выбор между метанолом и этанолом определяется рядом факторов, так как оба спирта имеют свои преимущества и недостатки. Метанол имеет более высокую в сравнении с этанолом реакционную способность в процессе переэтерификации. Также метанол легче удаляется при очистке конечного продукта [17]. В промышленности метанол в основном получают из синтез-газа, что делает его достаточно дешёвым. Последний фактор является решающим в выборе спирта для промышленного производства биодизеля на данный момент. Однако такое топливо не является полностью возобновляемым, так как метанол для его создания получается из невозобновляемых источников (природный газ и уголь). Также существенными недостатками метанола являются его высокая токсичность и коррозионное воздействие на металлы. В отличие от метанола, этанол значительно менее токсичный, что делает производство более безопасным. При этом производство этанола из возобновляемых источников уже достаточно хорошо налажено и постоянно развивается в сторону удешевления [18–20]. Использование биоэтанола делает биодизель полностью возобновляемым источником энергии. К преимуществам этанола также относят более высокий выход реакции по массовому отношению ЭЭЖК/триглицерид и лучшую растворимость жиров в этаноле [21–23]. К тому же во многих работах отмечается, что биодизель на основе ЭЭЖК имеет лучшие топливные характеристики, чем смесь МЭЖК [24–26], что также является аргументом в пользу применения этанола для переэтерификации. Основным недостатком этанола остаётся его бо́льшая стоимость по сравнению с метанолом. Надо отметить, что использование метанола и этанола одновременно также рассматривается как эффективный подход [17,27].

В качестве исходного сырья может выступать практически любая биомасса с высоким содержанием жиров. Основными требованиями являются низкая цена и большие объёмы производства. В последнее десятилетие было предложено огромное количество возможных видов сырья для производства биодизеля, что с одной стороны расширило возможности производства биотоплива, а с другой – усложнило техническую проверку и стандартизацию этих топлив. На данный момент основными источниками жиров являются различные масличные культуры, из которых можно получить растительное масло для дальнейшей переэтерификации [5,28]. Более 350 видов культур было предложено в качестве потенциального сырья для производства биодизеля [4]. Однако в последние годы активно развиваются технологии получения биотоплив и из других видов сырья. Рассмотрим более подробно классификацию и виды сырья для биодизельной промышленности.

В литературе принято классифицировать биодизель по поколениям в зависимости от исходного сырья, однако количество поколений в разных источниках варьируется от трёх [29] до четырёх [30] или пяти [31]. Наиболее логичным представляется рассмотрение четырёх поколений биодизельных топлив по классификации из работы [30].

В первую очередь выделяют биодизель из съедобного и несъедобного растительного сырья, так называемое первое и второе поколение биодизеля. Съедобные культуры, такие как соя, подсолнух, рапс, арахис и прочие, содержат много растительного масла и выращиваются в большом количестве во множестве стран. Аграрное производство этих растений хорошо налажено, поэтому именно съедобные масличные культуры были в первую очередь предложены в качестве исходного сырья для биодизеля. Однако использование съедобных растений для производства топлива связано с рядом серьёзных проблем. В первую очередь это нехватка пахотных земель, высокая стоимость производства и конфликт с пищевой промышленностью. Более того использование съедобных культур несостоятельно в длительной перспективе, так как возрастающие топливные запросы не будут покрыты производством сырья [32,33]. В виду озвученных проблем внимание исследователей и производителей переключилось на несъедобные масличные культуры, такие как масличная пальма, ятрофа, каранджа и многие другие [34]. Как правило, технические масличные культуры менее требовательны к аграрным технологиям и качеству почвы, поэтому могут выращиваться в более сложных условиях и с меньшими затратами. Использование несъедобных культур позволяет адаптировать производство биомассы под географические особенности региона, что значительно повышает доступность и привлекательность биодизеля. Другим экономическую важнейшим преимуществом данного сырья является более низкое содержание серы и ароматических веществ, что значительно повышает качество получаемого топлива. Основными недостатками остаются необходимость сбора сырья с больших территорий и недостаточная развитость технологий переработки различных видов культур [34].

Помимо растительных культур в качестве сырья для биодизеля могут выступать побочные продукты пищевой промышленности, такие как говяжий, рыбий или птичий жир, свиное сало, использованное масло для жарки [35,36]. Эту группу биотопливного сырья выделяют в третье поколение биодизелей, но иногда относят и ко второму поколению. Подобные жиры производятся в большом количестве круглый год, не требуют специального производства и отдельных территорий, к тому же использование такого сырья помогает решать проблему утилизации отходов. Так как 70-80% стоимости производства биодизеля определяется стоимостью сырья [37], использование отходов может существенно удешевить цену конечного продукта. Отмечается, что для некоторых стран с засушливым климатом переработка жиросодержащих отходов выгоднее, чем выращивание специальных культур [31]. Использование жиросодержащих пищевых отходов рассматривается рядом специалистов как наиболее выгодная стратегия производства биотоплив на данный момент [38,39]. Ключевыми же недостатками такого сырья являются пищевые примеси и высокое содержание воды, что уменьшает полезный выход продукта при переэтерификации. В связи с этим сырьё из отходов требует серьёзной предварительной очистки, что усложняет производство и в конечном итоге сказывается на стоимости биотоплива [4,39,40].

По мнению многих учёных наиболее перспективным сырьём ДЛЯ производства биодизеля являются микроводоросли, которые называют биодизелем четвёртого поколения [41–44]. Микроводоросли насчитывают десятки тысяч естественных и искусственно выведенных видов. В процессе фотосинтеза они поглощают углекислый газ и солнечный свет, наращивая свою биомассу, причём эффективность этого процесса значительно превышает аналогичную у наземных растений. Микроводоросли могут быть использованы в сухом виде в качестве биотоплива напрямую, либо могут быть конвертированы в сырьё для различных видов биотоплива, включая триглицериды [45]. Некоторые виды микроводорослей могут производить или запасать жиры в своих клетках в количестве до 70% от своего сухого веса. Для сравнения, у обычных растений эта величина составляет порядка 5% [46]. В ходе механической или химической обработки триглицериды могут быть экстрагированы из микроводорослей [47]. Большой выход на единицу массы, быстрый рост и относительно небольшие производства делают микроводоросли потенциально наиболее площади эффективным и устойчивым сырьём для биотопливной промышленности в длительной перспективе. Несмотря на уже существующие стартапы по производству биотоплив из микроводорослей крупномасштабное производство

15

пока не представляется рентабельным из-за ряда серьёзных технологических проблем [48]. Ключевыми проблемами являются нехватка солнечного света и углекислого газа при выращивании водорослей в больших сосудах. Из-за этого выход полезного продукта существенно падает. Также микроводоросли требуют фосфорных, азотных и других неорганических добавок для активного роста, что вкупе с энергозатратами на полный цикл производства топлива делает данный подход довольно дорогим в крупных масштабах [49]. Тем не менее, развитие биоинженерных технологий и новые подходы к организации промышленного производства оставляют микроводоросли в списке наиболее перспективных биоэнергоресурсов на ближайшее будущее [50].

Исходное сырьё и его доступность во многом определяют стоимость конечного биотоплива, поэтому поиск новых источников сырья не прекращается. Параллельно с появлением новых видов сырья развиваются технологии его переработки и получения конечно продукта. Особое внимание уделяется поиску катализаторов и оптимизации условий для переработки различных видов сырья [51–53]. При этом стоит понимать, что классификация биодизелей по поколениям не означает, что биодизель третьего поколения будет выгоднее и лучше биодизеля второго поколения. Более того комбинированное производство биодизелей разных поколений может быть эффективной стратегией в перспективе [54].

Основываясь на литературном обзоре, независимо от вида исходного сырья и спирта для переэтерификации можно выделить общие преимущества и недостатки биодизельного топлива.

Преимущества биодизеля:

- Биодизель является возобновляемым, нетоксичным, экологически чистым топливом;
- Биодизель не содержит серы, и в сравнении с традиционным дизелем образует меньше выбросов СО, полиароматических и углеводородных соединений, практически не образует сажу;

16

- Использование биодизеля снижает чистые выбросы углекислого газа в течение жизненного цикла примерно на 80% по сравнению с обычным дизельным топливом;
- Биодизель является биоразлагаемым топливом, поэтому его утечка не представляет серьёзной экологической опасности;
- Производство биодизеля хорошо локализуется, каждая страна имеет возможность производить биодизельное топливо в качестве топлива местного производства из различного сырья;
- Биодизели имеют более высокое цетановое число, чем обычный дизель, что увеличивает эффективность работы двигателя;
- Биодизель обладает дополнительными смазывающими свойствами, что уменьшает износ двигателя;
- Использование биодизеля не требует существенной модификации двигателя.

Недостатки биодизеля:

- Производство биодизеля дороже, чем производство топлива из ископаемых источников;
- Биодизель имеет чуть более низкую плотность энергии, чем дизельное топливо, что приводит к увеличению потребления топлива примерно на 2– 10%;
- Биодизель имеет более высокую вязкость, температуру помутнения и температуру застывания, чем традиционный дизель, что усложняет холодный старт;
- Ряд исследований указывает на несколько более высокие выбросы NO_x в сравнении с обычным дизелем;
- Биодизель может менять свои свойства при длительном хранении и разлагаться при отсутствии стабилизаторов.

1.2. ОСОБЕННОСТИ ОКИСЛЕНИЯ И ГОРЕНИЯ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

Биодизельное топливо представляет собой смесь сложных эфиров жирных кислот с длинными алкильными цепями. Характерный набор жирных кислот, чаще всего встречаемых при производстве биодизеля, приведён в Таблице 1.

	Число	
Название жирной	насыщенных и	Yumuuockaa cmpukmuna
кислоты	ненасыщенных	лимическия структури
	связей	
Лауриновая	(12:0)	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOH
Миристиновая	(14:0)	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH
Пальмитиновая	(16:0)	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH
Стеариновая	(18:0)	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH
Олеиновая	(18:1)	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH
Линолевая	(18:2)	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH
Линоленовая	(18:3)	CH ₃ CH ₂ CH=CHCH ₂ CH=CHCH ₂ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH
Арахиновая	(20:0)	CH ₃ (CH ₂) ₁₈ COOH
Бегеновая	(22:0)	CH ₃ (CH ₂) ₂₀ COOH
Эруковая	(22:1)	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₁₁ COOH
Лигноцериновая	(24:0)	CH ₃ (CH ₂) ₂₂ COOH

Таблица 1. Химическая структура типичных жирных кислот для производства биодизеля [4,55].

После переэтерификации данных кислот с метанолом или этанолом образуются соответствующие МЭЖК и ЭЭЖК. Химическая кинетика окисления и горения сложных эфиров до недавнего времени не представляла особого интереса, так как эфиры не являются основными компонентами традиционных углеводородных топлив. Однако с развитием биотопливной промышленности химия окисления простых и сложных эфиров стала изучаться более широко и подробно, так как практическое применение новых классов соединений потребовало глубокого понимания химии превращений данных веществ как в чистом виде, так и в смесях с традиционным топливом.

Экспериментальные и численные исследования кинетики окисления и горения реальных компонентов биодизеля крайне сложны из-за большого размера молекул. Для решения этой проблемы используется иерархический подход, при котором построение кинетического механизма окисления тяжёлого соединения основывается на субмеханизмах превращений более лёгких компонентов. Таким образом, исследования химии окисления более коротких модельных молекул даёт информацию об основных классах реакций, характерных для реального топлива, а также позволяет описать кинетику промежуточных стадий окисления тяжёлых топлив.

Реакционные пути, по которым окисляется молекула, определяются её строением и внешними условиями. Благодаря длинным алкильным группам сложные эфиры жирных кислот при окислении вступают в те же цепочки превращений, что и нормальные углеводороды той же длины [56]. В процессе горения в основном это реакции отрыва атома водорода при атаке молекулы свободным радикалом. При этом химия окисления углеводородов на данный момент изучена достаточно глубоко, поэтому для описания данного класса реакций окисления эфиров можно использовать существующие кинетические схемы окисления углеводородов [57,58].

Другой класс реакций окисления эфиров обусловлен наличием эфирной группы, которая содержит два атома кислорода. Данный класс реакций изучен значительно хуже, поэтому кинетика превращений эфирной группы представляет наибольший интерес при исследовании химии окисления сложных эфиров. Важно отметить, что наличие атомов кислорода в эфирной группе изменяет энергию связей соседних С-С и С-Н групп. Такой индуктивный эффект может влиять на протекание реакций по α и β углеродам алкильной группы, в частности, менять энергию активации реакции отрыва атома водорода [59]. Для получения сведений кинетике данного класса реакций необходимы систематические 0 экспериментальные и теоретические исследования. Как правило, в качестве

19

объектов используют лёгкие эфиры с алкильной цепью до трёх атомов углерода, так как они достаточно простые и наиболее удобные в экспериментальной работе. При этом предполагается, что длина алкильной цепи эфира существенно не влияет на протекание реакций со стороны эфирной группы.

Однако во многих работах отмечается, что лёгкие эфиры с короткой алкильной группой плохо подходят в качестве модельных суррогатов реального биодизеля [60–63], так как они обладают значительно более высокой реакционной способностью и не проявляют отрицательного температурного коэффициента, характерного для более тяжёлых эфиров. В связи с этим востребованными являются исследования кинетики окисления и горения сложных эфиров с более длинной алкильной группой.

1.3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛОВЫХ ЭФИРОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

1.3.1. Химико-кинетические исследования малых ЭЭЖК как модельных компонентов биодизеля

В начале данного раздела важно отметить, что в литературе представлено большое количество технических и моторных испытаний различных биодизельных топлив и их компонентов. Как правило, данные работы имеют чисто описательный характер и не углубляются в физикохимию процесса. Поэтому в данном обзоре будут обсуждаться только работы, посвящённые исследованию химической кинетики процессов окисления сложных этиловых эфиров.

В силу своей распространённости и прикладного значения метиловые эфиры исследовались значительно интенсивнее, чем аналогичные этиловые эфиры. Однако возросший интерес к биотопливу на основе ЭЭЖК мотивировал исследователей к более подробному изучению кинетики окисления и горения сложных этиловых эфиров. Также определённый интерес к химии окисления ЭЭЖК возник с чисто академической точки зрения. Связано это с тем, что в отличие от МЭЖК, для ЭЭЖК характерна реакция мономолекулярного распада через шестицентровый промежуточный цикл с образованием этилена и соответствующей карбоновой кислоты (Рисунок 1.2). Образование цикла обуславливается взаимодействием концевого атома водорода с атомом кислорода в эфирной группе за счёт деформации этильной группы. Причём в случае метиловых эфиров такое взаимодействие затруднено из-за слишком «короткой» метильной группы. Реакция шестицентрового мономолекулярного распада является отличительной чертой ЭЭЖК. Так как распад может происходить при более низких температурах, чем радикальное инициирование, реакционная способность этиловых эфиров может быть выше, чем у аналогичных метиловых эфиров.



Рисунок 1.2. Мономолекулярный распад сложного этилового эфира через промежуточный шестицентровый комплекс [64].

Этот реакционный путь был введён Меткалфом и соавторами [65,66] в их механизме окисления небольших эфиров с общей брутто-формулой C₅H₁₀O₂. Данная группа исследовала окисление метилбутаноата (МБ) и этилпропаноата (ЭП) в серии высокотемпературных экспериментов в ударной трубе и реакторе идеального смешения. Для описания полученных экспериментальных данных, авторы предложили детальную кинетическую модель окисления ЭП и МБ. При этом эксперименты показали, что ЭП имеет более короткое время задержки воспламенения, чем изомерный МБ, что связано было связано авторами с шестицентровым мономолекулярным распадом ЭП в низкотемпературной зоне. Аки-Кумге и Бергторсон [67] подтвердили данную тенденцию. В своей работе они исследовали поведение различных метиловых и этиловых эфиров в ударной трубе, а также проводили численное моделирование. Авторами проанализированы эффекты изомерии и влияние разных алкильных групп на время задержки воспламенения эфиров. Как и в работе Меткалфа, наблюдалось более быстрое

воспламенение изомерных этиловых эфиров. Гомологическая последовательность из трёх небольших этиловых эфиров, этилформиата (ЭФ), этилацетата (ЭА) и этилпропаноата (ЭП), была исследована в работе Рэн и соавторов [68]. Используя инфракрасную лазерную спектроскопию, они отслеживали изменение во времени концентрации молекул H₂O, CO₂ и CO за отражёнными ударными волнами. Экспериментальные результаты показали значительное различие в скорости пиролиза трёх эфиров. Для моделирования экспериментальных результатов авторы использовали усовершенствованный механизм Меткалфа [66]. Они отметили удовлетворительное согласие модели с данными, наблюдаемыми в экспериментах с ЭФ и ЭА, и плохое согласие предсказаний модели с экспериментами по ЭП. В работе [69] было проведено сравнительное исследование двух более тяжёлых эфиров, метилбутаноата и этилбутаноата (ЭБ). Были проведены эксперименты в ударной трубе и в реакторе идеального смешения. Эксперименты вновь показали, что этиловый эфир немного более реакционноспособный, метиловый. Учитывая полученные чем экспериментальные результаты, была предложена новая кинетическая модель. На основе анализа путей производства и анализа чувствительности авторы предположили, что разница в реакционной способности между МБ и ЭБ обусловлена более лёгкой инициацией ЭТИЛОВОГО эфира, включающей образование атомов Н. При этом авторы подчёркивают разные пути разложения метилового и этилового эфира. Однако результаты экспериментов с реактором идеального смешения были неудовлетворительно воспроизведены предложенным В работе механизмом. В заключении авторы отмечают необходимость дополнительных исследований сложных эфиров в реакторах различного типа. В работе Беннаджи и соавторов [70] были получены новые экспериментальные данные по окислению ЭБ в проточном реакторе. С помощью газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ/МС) были идентифицированы И измерены профили концентрации реагентов, стабильных промежуточных и конечных продуктов. Благодаря полученным данным авторам удалось улучшить и подтвердить вышеупомянутый механизм [69].

Скорость ламинарного горения топлива является одним из важнейших глобальных параметров, но только несколько работ освещают эту тему в случае ЭЭЖК. Скорости ламинарного горения пламён смесей воздуха с небольшими эфирами были измерены Вангом и соавторами в работе [71]. Семь метиловых и этиловых эфиров, включая этилформиат (ЭФ), этилацетат (ЭА) и этилпропионат (ЭП), были исследованы в пламёнах методом трассерной визуализации (PIV) в противоточной горелке. Скорости были измерены в широком диапазоне коэффициентов избытка горючего, при атмосферном давлении и повышенных температурах свежей смеси. Помимо этого, авторы провели численное моделирование экспериментальных данных на основе нескольких механизмов. Расчётные скорости оказались завышены по сравнению с экспериментом практически для всех соединений. Проанализировав кинетические схемы, авторы пришли к выводу о необходимости более точного определения констант скорости реакций первичной деструкции эфиров, в частности, реакций распада топливных радикалов. В работе Дэйма и соавторов [72] измерялись скорости ламинарного горения смесей нескольких этиловых эфиров с воздухом в сферической камере. В работе были измерены скорости распространения пламени при различных начальных температурах, коэффициентах избытка горючего и давлениях. Для описания полученных результатов был предложен новый кинетический механизм, получен сокращением детального который был механизма окисления этилпентаноата [73], разработанного этой же группой. В результате было достигнуто хорошее согласие между экспериментальными значениями скорости горения и модельными предсказаниями для всех эфиров. Для проверки нового механизма авторы провели моделирование представленных в литературе экспериментальных данных по задержкам воспламенения И окислению исследованных эфиров в реакторе идеального смешения. При этом предложенный механизм вполне удовлетворительно описал большинство экспериментальных данных. В том же году была опубликована работа [73], посвящённая исследованию более тяжёлого эфира, этилпентаноата (ЭПе). Как и в предыдущей работе, авторы измерили скорости горения смесей ЭПе/воздух в сферической бомбе в широком диапазоне давлений и коэффициентов избытка горючего. Также были проведены

эксперименты по измерению профилей концентрации стабильных компонентов в реакторе идеального смешения при давлении 10 атм и различных соотношениях топлива и окислителя. В работе был предложен детальный кинетический ЭПе, который был проверен полученных механизм окисления на экспериментальных данных. Сравнение предсказаний модели С предсказательную экспериментальными результатами хорошую показало способность данной кинетической схемы в исследованном диапазоне условий и параметров.

Экспериментальные измерения распределения концентрации соединений в пламени (т.е. химическая структура пламени) при различных условиях дают важную информацию о механизме окисления конкретного топлива. Кроме того, измерения химической структуры пламён позволяют более детально проверять кинетические модели в отличие от глобальных параметров (скорость горения, время задержки воспламенения). Гасно и соавторы [74] провели первое экспериментальное исследование химического состава пламени с добавкой этилового эфира. Используя газовую хроматографию (ГХ) и ГХ/МС в сочетании с микрозондовым пробоотбором, они измерили профили мольной доли реагентов и стабильных продуктов в пламени смеси ЭА(2%)/СН₄/O₂/N₂ при низком давлении. Полученные данные сравнивались с предварительно исследованным пламенем смеси CH₄/O₂/N₂. Анализируя результаты измерений в пламёнах, авторы отметили дополнительное образование кислородсодержащих И С2-углеводородов В пламёнах с добавкой эфира. В своей следующей работе, основываясь на экспериментальных результатах, авторы предложили кинетический механизм окисления ЭА в пламени [61]. Другое исследование влияния добавки этилового эфира на химию горения метано-воздушного пламени было проведено Шварцем и соавторами [75]. Пять изомерных эфиров с общей формулой C₅H₁₀O₂, включая ЭП, были исследованы в качестве добавки (0,5%) в ламинарном диффузионном пламени смеси CH₄/O₂/N₂/Ar при атмосферном давлении. Авторы провели сравнительный анализ основных компонентов пламён и их мольных долей, полученных методом масс-спектрометрии (МС). В результате была отмечена роль который мономолекулярного распада, был определён основным путём

разложения ЭП в пламени. Это приводило к меньшему образованию прекурсоров сажи в сравнении с другими эфирами и к образованию большого количества оксигенатов. Оссвальд и соавторы [62] измеряли мольные доли основных и промежуточных соединений в предварительно перемешанных ламинарных пламёнах метилацетата (МА) и этилформиата. Пламёна стабилизировались на плоской горелке при низком давлении, а для определения химического состава использовался метод масс-спектрометрии с молекулярно-пучковым отбором пробы (МПМС) и фотоионизацией вакуумным ультрафиолетом. Анализируя пути первичной деструкции эфиров, авторы заключили, что МА в основном распадается с образованием формальдегида, тогда как ЭФ приводит к существенно более высоким концентрациям ацетальдегида. Используя данные эксперименты, Вестбрук с соавторами [63] разработал новый кинетический механизм окисления малых эфиров. Чтобы проверить и улучшить предложенный механизм, эта же группа исследователей провела эксперимент по измерению химической структуры пламён трёх изомерных эфиров с общей формулы C₅H₁₀O₂: ЭП, МБ и метилизобутаноат [76]. Используя фотоионизационную масс-спектрометрию, они измерили профили мольной доли стабильных компонентов и нескольких промежуточных соединений в ламинарных предварительно перемешанных пламёнах при низком давлении. Полученные результаты позволили уточнить пути деструкции данных соединений и расширить разработанный ранее механизм [63]. В качестве продолжения данных работ авторы провели исследование химической структуры пламён трёх ненасыщенных эфиров с общей формулой С₅H₈O₂, включая этилпропеноат (ЭПЕ) [77]. Главной целью исследования было расширение и проверка разрабатываемого механизма, а также определение влияния двойной связи в топливе на кинетику горения эфиров жирных кислот. Экспериментальному исследованию и кинетическому моделированию горения малых ЭЭЖК была посвящена работа Сан и соавторов [78]. С помощью фотоионизационной МПМС-установки были измерены профили мольной доли различных соединений в богатых предварительно перемешанных пламёнах ЭФ, ЭА и ЭП, стабилизированных при 30 Торр. Авторами была предложена новая кинетическая модель горения малых ЭЭЖК на основе квантово-химических

расчётов констант скорости реакций первичных путей деструкции эфиров. [73] Механизм окисления этилпентаноата был проверен на новых экспериментальных данных Князьковым и соавторами [79]. Используя ту же экспериментальную установку, что и в работах [62,63,76,77], авторы измерили профили мольной доли различных промежуточных продуктов В стехиометрическом предварительно перемешанном пламени ЭПе/O₂/Ar при давлении 20 Торр. Авторы отметили недостаточную точность модели в прогнозировании максимальных мольных долей многих промежуточных углеводородов. Стоит отметить, что валериановая кислота (C₄H₉COOH), которая образуется при шестицентровом мономолекулярном распаде ЭПе, не была идентифицирована работе, поскольку В этой сигнал пика исходного родительского иона, соответствующего этому соединению, был слишком низким. Для улучшения кинетического механизма было предложено пересмотреть химию образования и расходования топливных радикалов, а также добавить некоторые кислородсодержащие соединения, которые были определены в эксперименте, но отсутствовали в механизме. Ещё одна недавняя работа была также посвящена измерению химической структуры пламён ЭПе [80]. Авторы исследовали ламинарные пламёна бедной, стехиометрической и богатой топливом смеси ЭПе/O₂/Ar при давлении около 40 Торр. Анализ химического состава производился при помощи ГХ-анализа с зондовым отбором проб из пламени. Было измерено промежуточных компонентов пламени, включая восемь формальдегид. ацетальдегид, валериановую и муравьиную кислоту. Стоит отметить, что авторы не обнаружили ацетилен в стехиометрическом и бедном пламени. Это кажется странным, потому что ацетилен в пламёнах легко образуется из этилена, которого особенно много в пламёнах ЭЭЖК.

Стоит отметить, что пентановые (валериановые) эфиры сами по себе представляют большой интерес [81]. Дело в том, что данный вид сложных эфиров может быть получен из лигноцеллюлозы, которая является одним из основных компонентов древесины [1,82]. Таким образом древесные отходы могут быть использованы в качестве сырья для получения биотоплива на основе сложных эфиров. В работе Контино и соавторов [3] была протестирована эффективность бензинового ДВС (двигатель PSA EP6), работавшего на нескольких топливных смесях: чистом метилпентаноате, чистом этилпентаноате, смеси 20% эфира с эталонным топливом PRF95 и на чистом PRF95. Кроме того исследователи контролировали состав выхлопных газов в разных режимах работы двигателя. Авторы не обнаружили каких-либо существенных ухудшений в характеристиках работы двигателя при использовании валератов по сравнению с эталонным топливом. В работе Ланге и соавторов [1] проводилось долгосрочное тестирование десяти бензиновых двигателей, работавших в течение четырёх месяцев на смеси ЭПе(15%)/бензин. В процессе эксплуатации контролировалась мощность двигателя, его износ, состав выхлопных газов, расход и стабильность топлива. Никаких проблем в ходе эксплуатации не было выявлено, за исключением небольшого увеличения расхода. Также было отмечено небольшое увеличение эффективности работы двигателей, что было связано авторами с высоким октановым числом эфира. Таким образом за счёт высокого октанового числа и более высокой плотности энергии, чем у этанола, метилпентаноат И этилпентаноат рассматриваются как эффективные добавки или даже альтернатива для традиционного бензина [1,3].

Обобщённый перечень экспериментальных исследований кинетики окисления лёгких ЭЭЖК приведён в Таблице 2.

Эфир	Реактор	Условия	Ссылка
ЭП	ЭП Ударная труба <i>Т</i> =1100-1670 К, <i>p</i> = 1 и 4 атм, <i>φ</i> =0.25-1.5		[65]
ЭА, ЭП	Ударная труба	<i>T</i> =1060-1572 К, <i>p</i> =1-11.4 атм, φ=0.5; 1.0; 2.0	[67]
ЭФ, ЭА, ЭП	Ударная труба	<i>Т</i> =1301–1636 К, <i>р</i> =1.48–1.72 атм	[68]
ЭБ	Ударная труба	<i>T</i> =1250-2000 К, <i>p</i> =8 атм, <i>φ</i> =0.25-2	[69]
ЭБ	Проточный реактор	<i>Т</i> =500–1200 К, <i>р</i> =1 атм, <i>φ</i> =0.5-1.6	[70]
ЭФ, ЭА, ЭП	Противоточная горелка	<i>р</i> =1 атм, <i>φ</i> =0.7-1.5	[71]

ЭА, ЭП, ЭБ	Сферическая бомба	<i>Т</i> =323-473 К, <i>р</i> =1-10 атм, <i>φ</i> =0.7-1.5	[72]
ЭП	Реактор идеального	<i>Т</i> =750-1100 К, <i>р</i> =10 атм,	[66]
	смешения	<i>φ</i> = 0.3; 0.6; 1.0; 2.0	[00]
	Реактор идеального	<i>T</i> =560-1160 К, <i>p</i> =10 атм,	
ЭПе	смешения	ия φ=0.6; 1.0; 2.0	
	Сферическая бомба	T =423 К, p =1-10 атм, φ =0.7-1.4	
ЭП	Горелка на спутных	n=1 атм X (ЭП)=0 5%	[75]
	потоках	<i>p</i> -1 and, <i>A</i> (011)-0,070	[, 5]
ЭА	Плоская горелка	<i>p</i> =37.5 Торр, <i>X</i> (ЭА)=0,2%	[74]
ЭФ	Плоская горелка	<i>p</i> =30 Topp, <i>φ</i> =1.82	[62]
ЭП	Плоская горелка	<i>p</i> =30 Topp, <i>φ</i> =1.56	[76]
ЭПЕ	Плоская горелка	<i>p</i> ≈15 Topp, <i>φ</i> =1.56	[77]
ЭФ, ЭА, ЭП	Плоская горелка	<i>p</i> =30 Topp, <i>φ</i> =1.50	[78]
ЭПе	Плоская горелка	<i>p</i> =20 Topp, <i>φ</i> =1.00	[79]
ЭПе	Плоская горелка	<i>p</i> ≈40 Topp, <i>φ</i> =0.81; 0.95; 1.31	[80]

Т – температура смеси, *p* – давление в ректоре, *φ* – коэффициент избытка горючего, X – мольная доля топлива.

Таблица 2. Перечень экспериментальных исследований кинетики окисления и горения малых этиловых эфиров.

1.3.2. Исследование кинетики окисления и горения тяжёлых ЭЭЖК и

реальных компонентов биодизельного топлива

Как уже отмечалось ранее, лёгкие эфиры не могут в полной мере воспроизводить особенности кинетики окисления реальных компонентов биодизельного топлива. В связи с этим, несмотря на высокую сложность экспериментов и моделирования, разными научными коллективами предпринимались попытки исследовать детальную кинетику окисления и горения тяжёлых эфиров. Как и в случае лёгких эфиров, большое внимания было уделено МЭЖК, в то время как исследованию тяжёлых ЭЭЖК посвящено всего несколько работ. Жанг и Бомэн исследовали поведение тяжёлых ЭЭЖК в лабораторном тестовом двигателе (CFR engine) в сравнении с другими тяжёлыми эфирами. В работе [64] было проведено исследование двух сложных эфиров с общей формулой $C_8H_{16}O_2$, этилгексаноата И метилгептаноата. Было определено, ЧТО метилгептаноат проявляет бо́льшую реакционную способность при низких температурах, чем этилгексаноат. Это проявлялось в более раннем разложении метилового эфира и более высоком тепловыделении в низкотемпературной области при одинаковых коэффициентах сжатия. Таким образом авторы заключили, что более длинная алкильная цепь метилгептаноата играет несмотря решающую роль в реакционной активности топлива, на шестициентровый мономолекулярный распад этилгексаноата. Также авторы отмечают важную роль реакции отрыва атома водорода от α-углерода при окислении эфиров, которая существенно влияет на состав промежуточных и конечных продуктов. В работе [64] аналогичными методами исследовалось воспламенение четырёх С₉-эфиров: этилнонаноата, метилнонаноата, метил-2ноненоата и метил-3-ноненоата. Ключевыми выводами работы стало заключение о наибольшей реакционной способности этилового эфира и резком снижении низкотемпературного тепловыделения при наличии двойной связи. Наибольшая способность этилового эфира была объяснена реакционная наличием дополнительной вторичной С-Н связи, которая увеличивает количество возможных шести- и семичленных переходных состояний для мономолекулярного распада. Также авторами отмечается, что наличие двойной связи затрудняет образование промежуточных циклов, что приводит к меньшей реакционной способности ненасыщенных эфиров в низкотемпературной области. Анализируя состав продуктов, авторы предложили возможные реакционные пути окисления исследованных эфиров, отмечая аналогию с окислением тяжёлых алканов и алкенов. Гош и соавторы [83] исследовали детальную кинетику горения этиллевулината (ЭЛ), который рассматривается как ещё один вид жидкого биотоплива, производимого в большом количестве из древесной биомассы. В работе исследовалось время задержки воспламенения смесей ЭЛ/O₂/Ar в ударной трубе и машине быстрого сжатия. Для описания экспериментальных данных был предложен кинетический механизм. Этиллевулинат является сложным этиловым эфиром с карбоксильной группой на алкильном хвосте. В связи с этим для разработки окисления этиллевулината механизма авторы использовали механизмы окисления этилпропаноата и 2-бутанона. Для корректного учёта термохимии реакций, эта же группа исследователей провела теоретический расчёт термодинамических параметров для механизма окисления ЭЛ [84]. Разработанная кинетическая модель удовлетворительно описала экспериментальные данные, причём анализ путей производства и чувствительности показал, что эфирная химия окисления играет решающую роль в данных условиях. Используя разработанную модель, авторы оценили исследовательское и моторное октановое число ЭЛ (≥97,7 и ≥93, соответственно), и пришли к выводу, что ЭЛ может быть использован в качестве топливной присадки к бензину, повышающей октановое число. До этого ЭЛ рассматривался в литературе в основном как биодизель [85].

Данный литературный обзор указывает явную на нехватку исследований экспериментальных И теоретических детальной кинетики окисления тяжёлых ЭЭЖК. При этом существующие работы выделяют ряд специфических свойств этиловых эфиров в сравнении с метиловыми, что говорит о необходимости дополнительных исследований ЭЭЖК. Причём разработка кинетических схем окисления тяжёлых этиловых эфиров может основываться на моделях окисления более лёгких ЭЭЖК и существующих механизмах окисления тяжёлых углеводородных топлив. Несмотря на то, что подобная работа уже была проделана для ряда тяжёлых МЭЖК [86-88], описание кинетики окисления этиловых эфиров требует отдельных систематических исследований.

ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Данная B 2.1 содержит части приведены глава две части. методы, применённые в работе. Детально экспериментальные описаны экспериментальные установки, условия проведения экспериментов, методы обработки результатов и анализ погрешностей. В части 2.2 описаны методы численного моделирования и анализа химических превращений в пламени, приведены сведения об использованных в данной работе кинетических механизмах.

2.1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ ПОДХОД

2.1.1. Физические свойства изученных соединений

В Таблице 3 приведены основные физические свойства исследованных в работе эфиров.

	Этилацетат	Этилбутаноат	Этилпентаноат	
Физические свойства [89]		° o	0	
Брутто-формула	$C_4H_8O_2$	$C_6H_{12}O_2$	C7H14O2	
Молярная масса, г/моль	88,1	116,2	130,2	
Плотность (25 °C), кг/м ³	902	875	875	
Температура кипения, °С	77	120	144-145	

Таблица 3. Физические свойства эфиров, использованных в работе.

В работе исследовались пламёна сложных этиловых эфиров жирных кислот с алкильной цепью из двух (этилацетат), четырёх (этилбутаноат) и пяти (этилпентаноат) атомов углерода с брутто-формулами С₄H₈O₂, C₆H₁₂O₂ и C₇H₁₄O₂, соответственно. Данные эфиры представляют собой бесцветные малорастворимые в воде жидкости с сильным характерным запахом, не токсичны. В экспериментах использовались реактивы производства компании Sigma-Aldrich с чистотой 99%.

2.1.2. Молекулярно-пучковая масс-спектрометрическая установка для исследования химической структуры пламён при атмосферном давлении

Эксперименты по измерению химической структуры пламён этиловых эфиров при атмосферном давлении проводились в лаборатории Кинетики процессов горения (КПГ) в Институте химической кинетики и горения им. Воеводского СО РАН. Экспериментальный комплекс представлял собой систему подачи топливной смеси, горелочное устройство и анализатор, совмещённый с системой отбора газовой пробы. Ниже приведено подробное описание основных элементов экспериментальной установки, а также методики проведения измерений и обработки данных.

2.1.2.1. Описание горелки Бота-Сполдинга

Пламёна исследуемых веществ стабилизировались на плоской горелке типа Бота-Сполдинга [90], показанной на Рисунке 2.1 (а). Пламёна, зажжённые на данной горелке, являются квазиодномерными, то есть концентрации веществ и температура пламени в любой точке плоскости, параллельной плоскости горелки, постоянны и зависят лишь от координаты вдоль нормали к поверхности горелки. Одномерность нарушается только на краях пламени, где имеются значительные теплопотери и конвективные потоки, поэтому все измерения проводились в центральной части пламени. Сама горелка представляет собой латунный диск радиусом 16 мм и толщиной 3 мм с отверстиями диаметром 0,5 мм и расстоянием 0,7 мм между ними. Диск закреплён в латунном корпусе с водяным охлаждением, контролируемым термостатом Termex BT4-1. Температура горелки поддерживалась равной 95°С. Потоки кислорода и аргона задавались вручную с точностью ±1% при помощи калиброванных контроллеров массового расхода газов MKS System Inc.



Рисунок 2.1. Устройство горелки Бота-Сполдинга (а) и система подачи топливной смеси в горелку (б).

Жидкое топливо из шприца подавалось в испаритель через металлический капилляр (Рисунок 2.1 (б)). Поршень шприца приводился в движение шаговым двигателем, работающим на заданной частоте, соответствующей необходимому объёмному расходу. Поток аргона и кислорода пропускался через испаритель, увлекая с собой пары жидкого топлива. Испаритель представлял собой сосуд из пирекса, наполненный стальными шариками и оснащённый электрическим нагревателем. Испаритель поддерживался при температуре на 10-15°С ниже температуры кипения исследуемого эфира. Выбор такого температурного режима обеспечивал полное испарение жидкого эфира, непрерывно поступающего внутрь испарителя, но в то же время не приводил к кипению эфира, которое вызывает нестабильность подачи паров топлива в горелку. Компонентный состав и расходы горючих смесей в экспериментах при атмосферном давлении приведены в Таблице 4. Здесь *X* – мольная доля вещества в смеси, *Q_v* – полный объёмный расход топливной смеси при стандартных условиях (25 °C), *Q_m* – полный массовый расход смеси, *φ* – коэффициент избытка горючего.

Топливо	Х (эфир)	X (O ₂)	X (Ar)	Q _ν , см³∕с	<i>Q_m, г/(с∙см²)</i>	φ
ЭА	0,037	0,163	0,8	25	0,0245	1,1
ЭА	0,077	0,223	0,7	15,24	0,0155	1,7
ЭБ	0,022	0,178	0,8	24,98	0,0244	1,0
ЭБ	0,047	0,253	0,7	15,24	0,0154	1,5
ЭПе	0,019	0,181	0,8	25	0,0203	1,0

Таблица 4. Состав и расход горючих смесей этиловых эфиров, исследованных при атмосферном давлении.

2.1.2.2. Описание МПМС-установки для исследования химической структуры пламён при атмосферном давлении

Анализ химического состава пламён производился при помощи молекулярно-пучковой масс-спектрометрической установки (МПМС) с мягкой ионизацией электронным ударом. Данная установка была создана в лаборатории Кинетики процессов горения для анализа химической структуры пламён в широком диапазоне давлений. Опыт успешной эксплуатации данной установки отражён во множестве публикаций сотрудников лаборатории [91–96].

Общая схема МПМС-установки представлена на Рисунке 2.2. Установка представляет собой три последовательно соединённых между собой вакуумных камеры с постоянной откачкой. Анализируемый газ попадает через пробоотборник в первую камеру, где далее движется в виде молекулярного пучка в третью камеру с установленным в ней квадрупольным масс-спектрометром. Сигнал масс-спектрометра обрабатывается системой сбора данных и выводится на компьютер. Более подробно процесс пробоотбора и технические детали установки описаны ниже.



Рисунок 2.2. Общая схема МПМС-установки для измерения химической структуры пламён.

Отбор пробы из пламени производится кварцевым зондом конической формы с отверстием в вершине. Схематический Рисунок и фотография зонда приведены на Рисунке 2.3. Изготовление такого зонда производится вручную и является крайне ответственным процессом, так как качество и точность изготовления зонда напрямую влияет на отбор газа из пламени. Для описываемых экспериментов был подготовлен стандартный для данной установки зонд, геометрические параметры которого были подобраны на основе теоретических обоснований и предыдущего опыта сотрудников лаборатории лаб. КПГ [97,98]: внутренний угол раствора конуса – 40°, внешний угол – 50°, размер отверстия на вершине – 0,08 мм, толщина стенок вблизи отверстия – около 0,08 мм, общая высота – 25 мм. Зонд крепится эпоксидной смолой к металлическому фланцу с водяным охлаждением, который в свою очередь жёстко крепится к 1-ой камере. Давление в 1-ой камере поддерживается на уровне 10⁻²-10⁻³ Торр при помощи диффузионного паромасляного насоса с производительностью 1100 л/с. За счёт создаваемого перепада давлений снаружи и внутри зонда происходит всасывание газа из пламени, при этом газ на входе в сопло достигает звуковой скорости. В результате быстрого расширения газа в вакуум происходит его адиабатическое охлаждение, и формируется молекулярный пучок.



Рисунок 2.3. Схематический чертёж зонда с крепёжным фланцем (а) и фотография зонда над термопарой и горелкой (б). Единица измерения: мм.

Во 2-ю камеру молекулярный пучок попадает через скиммер, которой представляет собой конус из нержавеющей стали с внутренним углом 40°, внешним углом 60° и отверстием в вершине диаметром 0,64 мм. Расстояние между вершинами пробоотборного зонда и скиммера составляет 20 мм. Это расстояние выбрано таким образом, чтобы вершина скиммера находилась ближе к зонду, чем положение диска Маха в газовом потоке (~25 мм для данной системы). Скиммер вырезает центральную невозмущённую часть молекулярного пучка и пропускает её во 2-ю камеру. Давление во 2-ой камере поддерживается на уровне 10⁻⁵ Торр при помощи турбомолекулярного насоса с производительностью 500 л/с. Во 2-ой
камере находится модулятор, представляющий собой вращающийся диск с тремя прорезями. Модуляция пучка позволяет разделять сигнал, формируемый остаточными газами в 3 камере («фон») и суммарный сигнал, создаваемый молекулами пучка и остаточных газов («фон+пучок»).

2-ая и 3-я камеры разделены коллиматором (отверстие диаметром 4 мм), через который пучок попадает в ионный источник, расположенный в 3-ей камере. Расстояние между отверстиями «скиммер – коллиматор» составляет 350 мм, «коллиматор – ионный источник» – 50 мм. Давление в 3-ей камере составляет порядка 10⁻⁷ Торр и поддерживается при помощи турбомолекулярного насоса с производительностью 500 Ha л/с. ланной установке используется модифицированный ионный источник в виде катода накала с системой компенсации падения напряжения и ионной оптикой, разработанный в Институте энергетических проблем химической физики РАН. Источник создаёт поток ионизирующих электронов с узким разбросом по энергиям (±0,25 эВ), что позволяет работать в режиме «мягкой» ионизации при энергиях, близких к потенциалу ионизации атомов и молекул в пламени (~8-16 эВ). Такой метод ионизации уменьшает фрагментацию и перекрывание массовых пиков от разных веществ, что в конечном итоге значительно упрощает интерпретацию массспектров.

Разделение по массам образовавшихся ионов происходит в квадрупольном масс-спектрометре MC-7302. Сигнал со вторичного электронного умножителя ВЭУ-6, выступающего в роли детектора, через усилитель-формирователь поступает на счётчик импульсов. При этом происходит автоматический вычет фонового сигнала, определяемого за счёт модуляции молекулярного пучка. Каждое значение сигнала конкретного массового пика формируется из усреднения по трём измерениям детектора. Вся система сбора данных и синхронизации модулятора выполнены на основе стандарта КАМАК и управляется с компьютера. Системы задания ионизирующей энергии ионного источника и настройки квадрупольного фильтра на массу также производятся с компьютера через цифро-аналоговые преобразователи (ЦАП). 2.1.2.3. Измерение интенсивностей массовых пиков и идентификация соединений

Горелка и испаритель были установлены на подвижном механизме, который при помощи микровинта позволял перемещать горелку в вертикальном направлении относительно неподвижного пробоотборника и, таким образом, производить отбор пробы на разной высоте над горелкой. Измерение зависимости интенсивности массовых пиков от расстояния «зонд – горелка» производилось при заданной энергии ионизации для каждой массы. Расстояние «зонд – горелка» устанавливалось с точностью ±0,05 мм и контролировалось при помощи катетометра. Список измеряемых массовых пиков составлялся индивидуально для каждого пламени на основе анализа литературы и предполагаемых путей деструкции соответствующего топлива. При этом для каждого соединения в качестве измеряемой массы выбирался материнский пик, либо наиболее интенсивный осколочный пик, либо и тот, и другой. В качестве базы данных массспектров использовалась база данных Национального института стандартизации и технологий (NIST) [99].

Интенсивность сигнала *i*-го компонента (*I_i*) связана с его мольной долей (*X_i*) простым соотношением:

 $(2.1) I_i = S_i(E) \cdot X_i,$

где *S_i(E)* – калибровочный коэффициент для данного вещества при фиксированной энергии ионизирующих электронов *E*. Калибровочный коэффициент зависит от множества факторов и в общем виде может быть представлен следующим выражением:

(2.2) $S_i(E) = A \cdot \sigma_i(E) \cdot D(m_i) \cdot F(T,p) [100],$

где A — числовой коэффициент пропорциональности, $\sigma_i(E)$ — эффективное сечение ионизации *i*-го соединения при энергии ионизирующих электронов E, $D(m_i)$ — коэффициент, который характеризует зависимость чувствительности МПМС-установки от массы детектируемых ионов, обусловленный тем, что центральная часть молекулярного пучка может быть обогащена более тяжёлыми частицами за счёт бародиффузии, F(T,p) — эмпирическая функция, которая

устанавливает зависимость плотности молекулярного пучка в области ионизации от давления в пламени *p* и локальной температуры *T*. Функция *F*(*T*,*p*) является приборной функцией, она определяется геометрией (зонда, скиммера, коллиматора) и газодинамическими характеристиками системы, поэтому *F*(*T*,*p*) одинакова для всех детектируемых соединений.

Так как аргон является основным компонентом (70-80%) топливной смеси во всех пламёнах, то калибровочные коэффициенты определялись относительно аргона по следующей формуле:

(2.3)
$$S_i^{Ar} = \frac{S_i(E)}{S_{Ar}(E_{Ar})} = \frac{I_i}{I_{Ar}} \cdot \frac{X_{Ar}}{X_i}$$

где *I*_{Ar} – интенсивность массового пика m/z=40 при энергии ионизирующих электронов *E*_{Ar}. Значение последней во всех экспериментах, включая калибровочные, составляло 16,2 эВ.

Коэффициенты *S*^{*Ar*} для большинства стабильных соединений определялись методом прямой калибровки по газовым смесям известного состава, основным компонентом которых являлся аргон (~80%). Для этого поток калибровочной газовой смеси направлялся непосредственно на зонд через прогреваемую кварцевую трубку. Трубка нагревалась внешним источником до температуры ~460 К, чтобы исключить образование кластеров аргона на входе в зонд.

Записав отношение уравнений 2.1 для двух соединений *i* и *j* с учётом 2.2, можно получить выражение:

(2.4)
$$I_i/I_j = \sigma_i(E_i)/\sigma_j(E_j) \cdot D(m_i)/D(m_j) \cdot X_i/X_j$$

Отношение $D(m_i)/D(m_j)$ можно определить экспериментально. Для этого проводились измерения по калибровочным смесям известного состава, состоящим из газов с различной молекулярной массой. Было показано, что для соединений с близкими молекулярными массами отношение $D(m_i)/D(m_j) \approx 1$, что соответствует теоретическому обоснованию данного эффекта [101].

Из уравнения 2.4 видно, что определив интенсивности сигналов двух соединений, соответствующие сечения ионизации и мольную долю одного из соединений, можно вычислить мольную долю второго соединения. Данный способ определения мольной доли называют методом отношений сечений ионизации (МОСИ) [100]. Этот подход применялся в случае невозможности прямой

калибровки по какому-либо соединению (для радикалов и т.п.). Сечения ионизации электронным ударом при заданной энергии ионизирующих электронов были взяты из базы данных NIST [102]. К сожалению, погрешность теоретических значений сечений ионизации, приведённых в базе NIST, достаточно высока, и при энергиях, близких к потенциалу ионизации, может достигать 100%. В связи с этим точность определения мольной доли по МОСИ была существенно ниже, чем по прямым калибровкам.

Общая статистическая погрешность определения мольной доли реагентов и стабильных продуктов (ЭФИР, О₂, CO, CO₂, H₂O) составила ±15%. Точность определения мольной доли молекулярного водорода составила примерно ±30% из-за относительно высокого фонового сигнала пика с m/z=2, обусловленного затруднённой откачкой H₂ из вакуумной системы. Мольные доли промежуточных соединения, для которых была проведена прямая калибровка, были определены с максимальной погрешностью ±30%. Мольные доли остальных соединений были определены с точностью до ±50%. Все приведённые в работе профили мольной доли соединений получены усреднением по нескольким измерениям. Полный список соединений, измеренных в пламёнах при атмосферном давлении, приведён в приложении 1. В приложении также приведены значения потенциалов ионизации (ПИ), энергия ионизирующих электронов (ЭИЭ), при которой измерялась интенсивность каждого массового пика, метод калибровки и точность определения мольной доли соединений в пламени.

2.1.3. Газовая хроматографическая установка для исследования химической структуры пламён при низком давлении

Эксперименты по измерению химической структуры пламён эфиров при низком давлении проводились в Лаборатории реакций и инженерии процессов (Laboratoire Réactions et Génie des Procédés CNRS) в городе Нанси, Франция. Измерения проводились на установке с зондовым отбором пробы из пламени в камере низкого давления с дальнейшим анализом на газовом хроматографе. Несмотря на то, что пламёна при низком давлении не соответствуют практическим приложениям, измерения химической структуры пламён с широкой зоной горения позволяют получить большой набор данных для проверки кинетических схем. Кроме того, растяжение зоны пламени за счёт понижения давления, как правило, позволяет увеличить точность измерений химического состава пламён.

2.1.3.1. Описание системы подачи горючей смеси и откачки продуктов горения из камеры

Общая схема экспериментального стенда приведена на Рисунке 2.4. Горючая смесь, состоящая из аргона, кислорода и паров исследуемого эфира, подавалась в горелку через прогреваемую линию, выделенную на Рисунке красным цветом. Нагрев линии подачи позволял избежать конденсации паров тяжёлых эфиров. Поток каждого газа контролировался соответствующим контроллером массового расхода MFC 2-5 (Bronkhorst), подключённым к компьютеру. Подача жидкого топлива осуществлялась из металлического сосуда, в который по одному каналу нагнетался аргон, а через другой канал жидкость попадала в линию подачи топлива. Точный расход исследуемого эфира контролировался кориолисовым контроллером MFC 1 (Bronkhorst Cori-Tech), установленным на выходе из сосуда с эфиром. Далее жидкость поступала в испаритель-смеситель (Bronkhorst), где испарялась, смешивалась с аргоном и поступала в горелку вместе с остальными газами. Перед экспериментом все контроллеры проходили калибровку. Управление потоками осуществлялось с помощью компьютера.

Так как эксперименты проводились в камере низкого давления, зажигание пламени производилось электрическим разрядом, создаваемым между электродом и поверхностью горелки. При таком подходе зажечь исследуемую горючую смесь не всегда удавалось. Для решения этой проблемы сначала зажигалось стехиометрическое пламя метана, который был подключён к общей системе подачи смеси через собственный контроллер (MFC4). После зажигания метанового пламени включалась подача эфира, а расход метана плавно уменьшался до нуля, пока состав горючей смеси полностью не достигал требуемых значений.



- 2 испаритель
- 3 фильтр/выравниватель потока

4 - термостат системы охлаждения горелки

5 – система конденсации воды охлаждающим термостатом

6 _ система конденсации воды азотными ловушками

- 7 форвакуумный насос
- 8 камера низкого давления
- 9 горелка МакКенна

13 – ртутный поршень

14 – ввод для напуска калибровочной смеси

- 15 турбомолекулярный насос (ТМН)
- V1-V17 краны

GC1-GC2 – газовые хроматографы

MFC1-MFC5 – контроллеры массового расхода

- Р1-Р3 манометры
- V1-V2 баллоны для калибровочных

10 - пламя

смесей

Рисунок 2.4. Общая схема установки для исследования химической структуры

пламён при низком давлении.

В процессе эксперимента давление в камере поддерживалось на уровне 50-55 Торр за счёт постоянной откачки двумя форвакуумными насосами. Степень откачки регулировалась запирающим вентилем (12 на Рисунке 2.4). Так как в процессе горения образуется большое количество воды, на линии откачки перед насосами были установлены две азотные ловушки и охлаждающий термостат. Это позволило минимизировать количество воды, попадающей в насосы.

2.1.3.2. Описание горелки МакКенна

Пламя стабилизировалось на горелке МакКенна, закреплённой в металлической камере сгорания (8-10 на Рисунке 2.4). Горелка была установлена на металлическом штоке и могла перемещаться в вертикальном направлении при помощи винтового механизма под камерой. Положение горелки определялось при помощи катетометра с точность ±0,05 мм.



Рисунок 2.5. Устройство горелки МакКенна (а) и фото пламени, стабилизированного на данной горелке в камере низкого давления (б).

Сама горелка состоит из цилиндрического металлического корпуса диаметром 120 мм, в котором вмонтированы соединения для ввода газов и воды (Рисунок 2.5 (a)). В центральную часть корпуса впрессован пористый бронзовый диск диаметром 60 мм. Внутри диска запрессована спиральная медная трубка водяного охлаждения. Температура горелки во время экспериментов поддерживалась равной 333 К при помощи термостата. Вокруг центрального диска находится пористое кольцо, так же сделанное из прессованной бронзы. Через это кольцо можно подавать газ отдельно от основной горючей смеси, что позволяет дополнительно стабилизировать пламя. Однако в наших экспериментах данная функция не использовалась.

Газ, поступая в корпус горелки, равномерно перемешивается и выходит через пористый диск ламинарным потоком, образую плоское квазиодномерное пламя (Рисунок 2.5 (б)).

В Таблице 5 приведены компонентные составы и расходы горючих смесей в экспериментах при низком давлении. Здесь *X* – мольная доля вещества в горючей смеси, *Q_v* – полный объёмный расход топливной смеси при стандартных условиях (25 °C, 1 атм), *Q_m* – полный массовый расход смеси, *φ* – коэффициент избытка горючего.

Топливо	Х (эфир)	X (O ₂)	X (Ar)	Q _ν , см³∕с	Qm, г/(с·см²)	φ
ЭА	0,042	0,208	0,75	91,7	0,00584	1,0
ЭПе	0,024	0,226	0,75	100,1	0,00577	1,0

Таблица 5. Состав и расход горючих смесей этиловых эфиров, исследованных при низком давлении.

2.1.3.2. Описание системы отбора проб и анализа

Отбор проб из пламени осуществлялся с помощью зонда, представляющего собой кварцевую трубку (внешним диаметром ~6 мм) с коническим сужением и отверстием на вершине (Рисунок 2.5 (б)). Геометрические характеристики пробоотборника приведены на Рисунке 2.6.

Данный пробоотборник имеет меньший угол раствора, чем звуковой зонд для МПМС-экспериментов, что позволяет уменьшить газодинамические и термические возмущения пламени. Однако в таком зонде не формируется молекулярный пучок, и высокореакционные соединения, такие как радикалы, гибнут на внутренней поверхности стенок.



Рисунок 2.6. Чертёж вершины пробоотборного зонда, использованного в экспериментах при низком давлении. Единица измерения: мм.

Зонд крепился в крышке камеры сгорания таким образом, что пробоотборная часть находилась в камере, а внешняя часть выступала за пределы камеры. Перемещение горелки внутри камеры сгорания позволяло отбирать газовую пробу из разных зон пламени и получать зависимость мольной доли соединений от высоты над поверхностью горелки.

С открытой стороны пробоотборник соединялся с откачиваемой прогреваемой линией отбора, ведущей к вакуумной системе и ГХ-анализаторам. Вблизи пробоотборника на линии был установлен вентиль, отсекающий её от объёма камеры сгорания. Вакуум в линии и всей вакуумной системе отбора создавался при помощи турбомолекулярного насоса (ТМН), подключённого через быстро перекрываемый клапан V14 (Рисунок 2.4).

Процесс отборы пробы в каждой точке пламени происходил по следующему алгоритму. Сначала вакуумная система и линия отбора откачивались до давления 10⁻² - 10⁻³ Торр. В это время производилась установка зажжённой горелки на нужной высоте относительно зонда. Затем на линии открывался вентиль V8, и происходила откачка остаточного газа в капилляре в течение нескольких минут. После этого клапан перед ТМН V14 перекрывался, и начинался отбор пробы в вакуумную систему. Так как давление в камере сгорания низкое (50 Торр), процесс натекания пробы занимал 1-2 минуты, пока давление в системе отбора не достигало 10-12 Торр. Далее вентиль на линии отбора перекрывался, прекращая отбор пробы, а отобранный газ дожимался до 20-25 Торр при помощи ртутного поршня. Это делалось для того, чтобы увеличить концентрацию исследуемых веществ на входе в хроматографы. После сжатия ртутным поршнем газ направлялся в два ГХ-анализатора, и запускался процесс анализа химического состава.

2.1.3.3. Хроматографический анализ

Для анализа проб использовались два стандартных газовых хроматографа:

Agilent 7890А, оборудованный колонками HP-PlotQ и HP-Molesieve для разделения углеводородов, кислородсодержащих соединений и аргона. В качестве газа-носителя использовался гелий. Пламенно-ионизационный детектор (ПИД) с метанатором и детектор по теплопроводности (катарометр) обеспечивали идентификацию соединений. Метанатор обеспечивал конверсию CO, CO₂ и оксигенированных соединений в метан, что позволяло регистрировать их сигналы на ПИД.

■ HP 5890 Series II с колонкой Carbosphere и катарометром использовался только для определения мольной доли H₂ и O₂. В качестве газа-носителя был использован аргон.

Условия проведения хроматографического анализа представлены в приложении 2. Длительность анализа одной пробы достигала 120 минут. Полный список соединений, измеренных в экспериментах при низком давлении, приведён в приложении 3. Время удерживания соединений определялось по калибровочным смесям и также приведено в приложении 3 вместе с соответствующими калибровочными коэффициентами.

2.1.3.4. Обработка данных и калибровка

Сигнал хроматографа от *i*-го вещества (I_i) определяется как площадь под пиком, соответствующим данному веществу, на хроматограмме. Сигнал I_i пропорционален концентрации n_i и, следовательно, парциальному давлению данного соединения в газовой пробе p_i . Калибровочный коэффициент S_i определялся как коэффициент пропорциональности между площадью пика *i*-го вещества на хроматограмме и его парциальным давлением. Зная коэффициент S_i , мольную долю вещества (X_i) можно найти по формуле:

$$(2.1) X_i = \frac{p_i}{P} = \frac{I_i}{S_i \times P},$$

где Р – давление отобранной пробы на входе в хроматограф.

Для определения калибровочных коэффициентов *S_i* проводились прямые калибровки по газовым смесям известного состава. Для этого баллоны V1 и V2 (Рисунок 2.4) наполнялись калибровочной смесью, после чего известное количество газа напускалось из баллона в систему и анализировалось на ГХ. Большая часть соединений, измеренных в данных экспериментах, были откалиброваны прямым способом.

В случае невозможности прямой калибровки для какого-либо вещества соответствующий коэффициент *S_i* оценивался косвенно по количеству атомов углерода в молекуле. Проходя метанатор, представляющий собой каталитический преобразователь, вещество конвертируется в метан, причём количество молекул метана соответствует количеству атомов углерода в исходном соединении. Таким образом, калибровочный коэффициент вещества из *n* атомов углерода может быть оценён по формуле:

$$(2.1) S_i = S_{CH_4} \times n ,$$

где *S*_{*CH*₄} – калибровочный коэффициент для метана, определённый по прямой калибровке. На нескольких соединениях было проверено, что калибровочные коэффициенты, посчитанные косвенным методом, с приемлемой точностью согласуются с коэффициентами прямых калибровок.

В зависимости от концентрации вещества, точность измерения мольной доли в данных экспериментах составляла около 5% для основных соединений и 10% для промежуточных продуктов (*X*_i<10⁻⁴).

2.1.4. Измерение температуры пламён

2.1.4.1. Термопарный метод измерения температуры

Температура является важнейшим параметром реагирующей системы. Точное численное моделирование химической структуры пламён требует знания реальной температуры пламени в экспериментах. В связи с этим во всех пламёнах измерялась зависимость температуры от высоты над горелкой (профиль температуры). Температурные измерения в подобных пламёнах достаточно сложны, так как профили характеризуются резкими градиентами и высокими абсолютными значениями температуры на масштабах порядка нескольких миллиметров. Поэтому для измерений, как при атмосферном, так и при низком давлении был выбран микротермопарный метод.



Рисунок 2.7. Схема расположения термопары относительно зонда и горелки во время температурных измерений.

Важной особенностью измерения температуры в экспериментах с пробоотбором является необходимость учёта термического возмущения пламени зондом. Для учёта этих возмущений измерение температуры производится в пламени в присутствии зонда, как это происходит при пробоотборе. Спай термопары помещается вблизи отверстия зонда (~0,1 мм), тем самым измеряя температуру газа непосредственно на входе в пробоотборник (Рисунок 2.7). При этом термопара должна быть максимально тонкой, чтобы получить достаточное пространственное разрешение и минимизировать торможение набегающего в зонд газового потока [103].

Находясь в пламени, спай термопары имеет более низкую температуру, чем окружающий его газ, за счёт потерь тепла на излучение, поэтому показания термопары требуют соответствующей коррекции. Процедура определения поправок на излучение описана в двух разделах ниже.

2.1.4.2. Измерение температуры при атмосферном давлении

Для измерения температуры пламён при атмосферном давлении использовались тонкие термопары типа S из Pt–Pt10%Rh проволоки толщиной 0,03 мм. Термопары изготавливались вручную и устанавливались на специальном держателе (Рисунок 2.8).



Рисунок 2.8. Чертёж крепления термопары в экспериментах при атмосферном давлении. Размеры в мм.

Для этого платиновая и платино-родиевая проволоки сваривались точечной сваркой под микроскопом, а затем таким же методом приваривались к Vобразному держателю, изготовленному из проволок тех же металлов, но только большего диаметра (0,2 мм). «Усы» держателя дополнительно растягивались пружинами, чтобы избежать провисания термопары при нагреве в пламени. Для предотвращения каталитических реакций на поверхности проволоки, термопара покрывалась тонким слоем оксида кремния SiO₂. Вместе с этим покрытием толщина термопар составляла 0,05-0,07 мм.

Для учёта потерь тепла на излучение температурная поправка вычислялась по формуле, предложенной ранее в работе [104]:

(2.2)
$$\Delta T = T_g - T_c = \frac{1}{\lambda} \left[1.25 \cdot \varepsilon \cdot \sigma \cdot d^{\frac{3}{4}} \cdot \left(T_c^4 - T_w^4\right) \cdot \left(\frac{\eta}{\rho v}\right)^{\frac{1}{4}} \right],$$

где T_g - температура газа, T_c - температура термоспая, T_w - температура окружающей среды, d - диаметр термопары, ε - степень черноты термопары, σ - постоянная Стефана-Больцмана, λ , η - коэффициенты теплопроводности и вязкости газа, ρ , v – плотность и скорость потока газа. Данная формула является аналитическим решением задачи о тепловом балансе при обтекании цилиндра горячим потоком газа.

Так как аргон являлся основным компонентом газовых смесей (70-80%), коэффициенты вязкости и теплопроводности в приведённой выше формуле были взяты для аргона с учётом их зависимости от температуры. Температурная зависимость ε была учтена по формуле, предложенной в работе [105]. Результирующий профиль температуры получался усреднением по нескольким измерениям. Абсолютная погрешность измерения температуры таким образом не превышала ±50 К.

2.1.4.3. Измерение температуры при низком давлении

В экспериментах при низком давлении температура пламён измерялась при помощи термопар типа В. Термопары данного типа изготавливаются из двух платино-родиевых проволок с разным соотношением платины и родия: Pt30%Rh– Pt6%Rh по массе. В данной работе использованы проволоки толщиной 0,1 мм. В сравнении с экспериментами при атмосферном давлении, зона пламени при низком давлении значительно шире, и хорошее пространственное разрешение можно достичь, используя проволоку большего диаметра, что значительно упрощает изготовление и работу с такой термопарой.

Термопара сваривалась при помощи контактной сварки, а затем приваривалась к П-образному держателю, сделанному из проволок диаметром 0,5 мм из тех же сплавов. Общая конструкция корпуса термопары представлена на Рисунке 2.9.



Рисунок 2.9. Чертёж крепления термопары в экспериментах при низком давлении. Размеры в мм.

Во избежание каталитических реакций на поверхности термопары, на проволоку было нанесено защитное покрытие из керамики BeO-Y₂O₃, как описано в работе [38].

Показания термопар, полученные в экспериментах при низком давлении, также корректировались при обработке, чтобы учесть радиационные теплопотери. Для этого был использован метод электрической компенсации [39]. Данный метод основан на компенсации радиационных теплопотерь термопарой за счёт принудительного разогрева электрическим током. Для термопары с электрокомпенсацией в пламени можно записать уравнение теплового баланса:

(2.3)
$$h \cdot (T_g - T_c) + R \cdot I^2 = \varepsilon \cdot \sigma \cdot (T_c^4 - T_0^4),$$

где T_g - температура газа в пламени, T_c - температура термопары, T_o - температура стенок камеры, поглощающих излучение, h – коэффициент конвективного теплообмена, R – сопротивление термопары, I – сила тока, пропускаемого через термопару от внешнего источника, ε - степень черноты термопары, σ - постоянная Стефана-Больцмана.



Рисунок 2.10. Калибровочная кривая термопары в вакууме (красные точки и сплошная красная линия) и результаты измерений температуры с электрокомпенсацией в пламени ЭПе на разных расстояниях от горелки (символы и чёрные прямые).

Для калибровки термопару сначала помещают в вакуумную камеру и разогревают переменным электрическим током. При этом конвективный член в уравнении теплового баланса (2.3) равен нулю, а значит, можно построить кривую зависимости радиационных теплопотерь от силы тока. На Рисунке 2.10 приведена полученная экспериментальная калибровочная кривая термопары, использованная для измерения температуры в пламени ЭПе при низком давлении.

Далее проводились измерения температуры в пламени с подключённой системой электронагрева термопары. Прямые линии на Рисунке 2.10 аппроксимируют экспериментальные точки, полученные при нагревании термопары током в пламени на разных расстояниях от горелки. При увеличении силы тока, пропускаемого через термопару, показания термопары линейно возрастали. Точка пересечения прямой с калибровочной кривой соответствует току, при котором электрический нагрев полностью компенсирует радиационные теплопотери термопары при данной температуре. Таким образом, температура точки пересечения прямых линий с калибровочной кривой соответствует реальной температуре газа *T_g*. Данный метод применим в линейной области термоэдс термопары и при не слишком высоких температурах, так как термопара может перегореть от чрезмерного нагрева током. Наибольшая погрешность измерений соответствует зоне конечных продуктов и составляет около ±100 К.

2.2. ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

2.2.1. Теоретическая постановка задачи

Численное моделирование является неотъемлемой частью детального анализа процессов горения, так как позволяет выделить и понять наиболее важные аспекты комплексного физико-химического процесса. Численное моделирование химической кинетики в реагирующих системах (в том числе пламёнах) позволяет рассчитывать практически важные глобальные параметры, такие как ламинарная скорость горения, время задержки воспламенения, химический состав продуктов пиролиза и горения (наличие вредных выбросов), условия воспламенения и устойчивости пламени. Кроме того, численное моделирование крайне полезно в чисто исследовательских целях, значительно ускоряя и упрощая процесс анализа.

Для подобных вычислений существует ряд специализированных программных пакетов, разработанных как отдельными исследовательскими группами, так и крупными коммерческими компаниями. Наиболее популярными из них являются CHEMKIN [106,107], Cantera [108], OpenSMOKE [109–111], Chemical Workbench [112], FlameMaster [113], Cosilab [114]. В данной работе был использован пакет программ CHEMKIN II и CHEMKIN-Pro, который является расширенной и более удобной в использовании версией СНЕМКІМ II. Программа СНЕМКІ представляет собой набор численных моделей различных типовых реакторов для решения задач реагирующих потоков с учётом газофазной и поверхностной кинетики, термохимических и физических свойств веществ. Для моделирования химической структуры исследуемых пламён использовался peaктор «Premixed Laminar Burner-Stabilized Flame». Данный реактор представляет собой расчётную модель предварительно перемешанного ламинарного одномерного пламени, стабилизированного на плоской горелке при постоянном давлении. Модель описывается следующей системой уравнений:

(2.4) уравнение состояния идеального газа

$$P = \frac{\rho RT}{M}$$

(2.5) уравнение непрерывности

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{1}{S} \frac{\partial}{\partial x} (\rho v S) = 0$$

(2.6) закон сохранения массы

$$\rho\left(\frac{\partial Y_i}{\partial t} + v\frac{\partial Y_i}{\partial x}\right) = -\frac{1}{S}\frac{\partial}{\partial x}(j_iS) + w_i , 1 \le i \le I$$

(2.7) закон сохранения энергии

$$\rho c_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + v \frac{\partial T}{\partial x} \right) = \frac{1}{S} \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda S \frac{\partial T}{\partial x} \right) - \frac{\partial T}{\partial x} \sum_{i=1}^{I} j_i c_{pi} - \sum_{i=1}^{I} h_i w_i - \frac{1}{S} \frac{\partial}{\partial x} (q_r S)$$

Здесь R – универсальная газовая постоянная, x – пространственная координата, t – время, T – температура, P – давление, ρ – массовая плотность потока, v – скорость потока газовой смеси, c_p , λ – теплоёмкость при постоянном давлении и теплопроводность газовой смеси, M – средний молекулярный вес смеси, S – площадь поперечного сечения трубки тока газовой смеси (по умолчанию площадь трубки тока принимается постоянной), q_r – тепловой поток, Y_i – массовая доля *i*-го компонента смеси (всего в смеси *I* компонентов), c_{pi} – теплоёмкость при

постоянном давлении *i*-го компонента, *j*_i = $\rho Y_i V_i$ – диффузионный поток *i*-го компонента, где *V*_i – диффузионная скорость *i*-го компонента, *h*_i – удельная энтальпия *i*-го компонента, *w*_i – массовая скорость образования *i*-го компонента в химической реакции на единицу объёма.

Данная система уравнений состоит из I+3 уравнений на I+3 переменные: ρ , v, T, Y_1 , ..., Y_1 . Для её решения задаются граничные условия на левой (x=0, поверхность горелки) и правой границе пламени (x=h, где h – максимальное расчётное расстояние от горелки, соответствующее зоне конечных продуктов). Во фронте пламени сохраняется массовая скорость потока $V_m=\rho v$. На левой границе V_m задаётся начальными условиями, а на правой границе условием является отсутствие градиентов концентрации всех компонентов. Граничные условия для температурны задаются либо аналогичным образом, либо задаётся готовый температурный профиль T(x), измеренный в эксперименте. В последнем случае уравнение теплового баланса в системе уравнений (2.4) – (2.7) не решается, а используется температура из входного файла. Таким образом, решение полной системы уравнений (2.4) – (2.7) соответствует свободно распространяющемуся пламени, а решение системы с заданным профилем T(x) соответствует реальному пламени с теплопотерями в горелку и зонд.

Помимо исходного состава, давления, массового расхода и температурного профиля в качестве входных данных в СНЕМКІN загружается химикокинетический механизм в виде трёх текстовых файлов.

Первый файл содержит список всех присутствующих в пламени соединений и химических реакций, в которых они участвуют. Для каждой реакции приведены значения параметров *A_i*, *n_i* и *E_i* для константы скорости реакции *k_i* в модифицированном аррениусовском виде:

$$(2.8) k_i = A_i T^{n_i} e^{-\frac{E_i}{RT}},$$

где A_i – предэкспоненциальный множитель, n_i – показатель степени температурного множителя, а E_i – энергия активации. Для k_i могут быть заданы дополнительные значения, характеризующие зависимость константы скорости от давления. Скорость обратной реакции рассчитывается из термодинамических данных, если не задана в явном виде. Второй файл содержит информацию о термодинамических характеристиках всех веществ. Файл представляет собой набор коэффициентов $a^{0}_{p,1} - a^{0}_{p,7}$, описывающих теплоёмкость C^{0}_{p} , энтальпию H^{0}_{T} и энтропию S^{0}_{T} вещества в полиномиальном виде:

(2.9)
$$\frac{C_p^0}{R} = a_{p,1}^0 + a_{p,2}^0 T + a_{p,3}^0 T^2 + a_{p,4}^0 T^3 + a_{p,5}^0 T^4$$

(2.10)
$$H_T^0 = a_{p,6}^0 R + \int_{T=298}^T C_p^0 dT$$

(2.11)
$$S_T^0 = a_{p,7}^0 R + \int_{T=298}^T \frac{C_p^0}{T} dT.$$

Для повышения точности аппроксимации полиномом, в файле коэффициенты *с*⁰_{*p*,1} – *с*⁰_{*p*,7} приводятся для высоких и низких температур.

Третий файл описывает физические свойства веществ. Для каждого соединения приведены коэффициенты потенциала Леннарда-Джонса (столкновительный диаметр σ и глубина потенциальной ямы ε), дипольный момент, поляризуемость и параметр вращательной релаксации. В системе уравнений (2.4) – (2.7) используется параметр σ , который необходим для расчёта коэффициентов диффузии.

Таким образом, система уравнений (2.4) – (2.7) вместе с граничными условиями и входными данными образуют полную краевую задачу, которая решается методами конечных разностей, реализованными в пакете CHEMKIN. В качестве решения программа выдаёт файл с пространственным распределением мольных долей соединений, температуры и других параметров вдоль координаты пламени.

2.2.2. Детальные механизмы, использованные в работе

структуры пламён Для расчётов этилацетата, этилбутаноата И был использован детальный этилпентаноата механизм окисления этилпентаноата, предложенный в работе Дэйма и соавторов [73]. Данный механизм является первым детальным кинетическим механизмом окисления ЭПе, предложенным в литературе. Он основан на химико-кинетическом механизме окисления С₁-С₅ углеводородов [115–117], разработанном для описания кинетики

окисления различных спиртов и их смесей с небольшими углеводородами. Этот механизм был расширен Дэйма и соавторами с учётом соответствующей химии окисления ЭПе и более лёгких этиловых эфиров, что позволило использовать данный механизм для моделировании структуры пламён ЭА и ЭБ. Поскольку в пламёна, диссертации исследовались только низкотемпературная химия, связанная с образованием большого количества перекисных соединений, не оказывала значимого влияния на структуру пламён и была удалена из механизма. Полная версия механизма включает 522 соединения и 2719 реакций, в то время как сокращённая версия, которая использовалась для расчётов в диссертации, состоит из 232 соединений и 1845 реакций. Для краткости, далее в тексте этот механизм будет упоминаться как «механизм Дэйма».

После проведения первых тестовых экспериментов по измерению структуры пламён этиловых эфиров было обнаружено, что механизм Дэйма систематически неточно описывает профили мольной доли небольших C₂-C₃ углеводородов. К тому же, с момента публикации данного механизма появились новые теоретические и экспериментальные исследования кинетики окисления этиловых эфиров. В связи с этим, было решено разработать новый детальный кинетический механизм горения ЭПе на основе более современных представлений о кинетике окисления этиловых эфиров. Подробное описание нового механизма приведено в разделе 3.1.

Для описания химической структуры пламён этилацетата помимо механизма Дэйма и предложенного в диссертации механизма был использован механизм из работы Ахмеда и соавторов (механизм Ахмеда) [118]. Данный механизм является наиболее современным опубликованным механизмом окисления метилацетата и этилацетата. Он включает в себя 506 соединений и 2809 реакций, и включён в работу с целью его проверки на новых данных по структуре пламени ЭА при атмосферном давлении.

2.2.3. Методы анализа механизмов

Как видно из предыдущего раздела, детальные кинетические механизмы включают в себя сотни соединений и тысячи реакций, что делает анализ

57

кинетических схем достаточно сложным. Для глубокого понимания связи глобальных параметров системы с конкретными реакционными путями широко применяются методы численного анализа кинетических механизмов. Наибольшее распространение получили методы анализа чувствительности и скорости образования веществ.

Анализ чувствительности позволяет количественно оценить, как решение системы уравнений, описывающих реактор, зависит от изменения конкретных параметров модели. Фактически, анализ чувствительности представляет собой расчёт частных производных какого-либо глобального параметра X (температура, концентрация соединения, время задержки воспламенения и т.д.) по набору констант скорости реакций k_i , заложенных в модель. Если значение производной $\frac{\partial x}{\partial k_i}$ близко к нулю, то вариация k_i слабо влияет на вектор решения, а значит, нет необходимости в высокой точности определения k_i для оценки параметра X. В противном же случае, константы скорости реакций с высокой чувствительностью должны быть определены максимально точно, так как они сильно влияют на конечное решение. В данной работе проводился анализ чувствительности скорости ламинарного горения.

Анализ путей производства позволяет определить процентный вклад отдельных реакций в общее образование или расходование какого-либо соединения в реакторе. Различают два основных подхода: анализ в одной точке и интегральный анализ. Анализ в одной точке подразумевает определение мгновенного вклада всех реакций в образование/расходование компонента при конкретных условиях (температура, состав, давление), соответствующих одной пространственной или временной точке реактора. Интегральный анализ, в свою очередь, подразумевает сумму вкладов по всем точкам. Для одномерного пламени интегральный анализ сводится к вычислению интеграла:

(2.12)
$$\omega_i = \int_0^\infty \omega'_i dt = \int_0^\infty \frac{\omega'_i}{v} dx ,$$

где *ω_i* – локальная объёмная скорость производства соединения в *i*-ой реакции, *v* – локальная скорость газа, *x* – расстояние от горелки.

В представленной работе использовался интегральный подход. Для этого производился расчёт скоростей производства и расходования всех соединений в каждой точке пламени, после чего производилось интегрирование по фронту пламени согласно формуле 2.12. Далее выбиралось интересующее вещество и все реакции, в которых оно участвует. Для каждой реакции определялся процентный вклад данной реакции в образование (или расходование) рассматриваемого вещества, как отношение интегральной скорости данной реакции к полной интегральной скорости образования (расходования) этого вещества.

ГЛАВА З. РЕЗУЛЬТАТЫ. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЛАМЁН ЭТИЛОВЫХ ЭФИРОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

В первой части данной главы подробно описан новый механизм горения этилпентаноата, разработанный в данной работе. Данный механизм включает в себя субмеханизмы окисления более коротких эфиров до этилформиата, поэтому был использован для моделирования структуры всех исследованных пламён. В разделе описан процесс построения нового механизма, а также приведены ключевые реакции и соответствующие им константы скорости, использованные в новом механизме.

Во второй части данной главы представлены результаты измерений химической структуры пламён ЭЭЖК в экспериментах при атмосферном и низком давлении. Помимо профилей мольной доли в каждом пламени был измерен профиль температуры, на основе которого было проведено численное моделирование соответствующего пламени. Экспериментальные данные в главе приведены вместе с результатами численного моделирования, и обсуждение ведётся с точки зрения точности описания полученных данных кинетическими моделями. На всех Рисунках В данной главе точками представлены экспериментально измеренные величины, а разными линиями - результаты численного моделирования на основе кинетических механизмов.

3.1. НОВЫЙ ДЕТАЛЬНЫЙ КИНЕТИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ ГОРЕНИЯ ЭТИЛПЕНТАНОАТА

Механизм Дэйма [73] (см. раздел 2.2.2) был опубликован в 2012 году, и на тот момент кинетические параметры специфических реакций ЭЭЖК были слабо изучены. В связи с этим, константы скорости реакций первичных путей деструкции этиловых эфиров, используемые в данном механизме, были лишь оценены из принципов структурной аналогии с другими кислородсодержащими соединениями (спирты, альдегиды). Этот факт побудил нас создать новую версию механизма горения ЭПе, основанную на более современных исследованиях кинетики горения этиловых эфиров. За основу был взят механизм окисления малых ЭЭЖК, предложенный в работе Сан и соавторов (механизм Сан) [78]. Этот механизм был разработан для описания высокотемпературного окисления этилформиата, этилацетата и этилпропаноата. В качестве базовой кинетической схемы окисления С₀-С₄ углеводородов и оксигенатов в механизме Сан и соавторов использован хорошо проверенный механизм АгатсоMech 1.3 [119]. Для описания основных путей деструкции этиловых эфиров были взяты константы скорости соответствующих реакций, рассчитанные квантовохимическими методами.

Для описания кинетики горения более тяжёлых ЭЭЖК было решено расширить механизм Сан соответствующими реакциями высокотемпературного окисления этилбутаноата и этилпентаноата, взятыми из механизма Дэйма. Чтобы построить самосогласованный механизм и учесть квантовохимические расчёты из работы Сан и соавторов, константы скорости реакций отрыва атома H от молекул ЭБ и ЭПе свободными радикалами (H, O, OH и CH₃) в позициях *M, E и 2* (Рисунок 3.1) были взяты аналогично тем, что используются в механизме Сан для более лёгких этиловых эфиров. Данная замена основана на предположении, что этильная группа в небольших ЭЭЖК слабо подвержена влиянию алкильной части молекулы. Данное предположение частично подтверждается расчётами в работах [120,121]. При этом в механизме Дэйма реакции радикального отрыва водорода в позициях *5* и *M* имеют одинаковые константы скорости, взятые из аналогии с концевыми углеродами в линейном алкане. В новом механизме эти константы различаются, так как близость кислорода в этильной группе влияет на энергию связи C-H в положении *M*.



Рисунок 3.1. Структура этилпентаноата с маркировкой атомов углерода.

61

В механизме Дэйма и соавторов константы скорости для вышеупомянутых реакций отрыва водорода радикалами во 2-й, 3-й и 4-й позициях взяты одинаковыми. Это логичное допущение, однако, можно предположить, что эфирная группа должна влиять на скорость реакций во 2-й позиции за счёт индуктивного эффекта кислорода. Это предположение подтверждается в работе Сан и соавторов [78], в котором расчёты для ЭА и ЭП предсказывают большее значение константы скорости реакции отрыва Н во 2-й позиции.

Для корректного описания результатов экспериментов с ЭПе при низком давлении основная реакция образования этанола C₂H₅OH (+M) ↔ C₂H₅ + OH (+M) была взята с константой скорости из известного механизма Маринова [123], так как константа скорости этой реакции, заложенная в механизм AramcoMech 1.3, приводила к сильному занижению максимальной мольной доли этанола. Стоит отметить, что в механизме Дэйма химия окисления этанола полностью описана механизмом Маринова. Полный список реакций с изменёнными константами скорости приведён в Таблице 5. Полученный итоговый механизм содержит 320 соединений, участвующих в 2027 реакциях. Термохимические и транспортные данные были взяты из механизма [78] и расширены данными из механизма [73].

Реакции	$A (см^3/моль \cdot c)$	n	Е (кал/моль)	Источник
EB+H=EB4J+H2	6.07E+10	1.18	8600.00	[120]
EB+H=EB3J+H2	1.43E+10	1.2	6050.00	[120]
EB+H=EB2J+H2	9.12E+09	1.22	4470.00	[120]
EB+H=EBMJ+H2	4.83E+10	1.22	9860.00	[120]
EB+H=EBEJ+H2	1.44E+10	1.25	5970.00	[120]
EB+OH=EB2J+H2O	4.87E+02	2.94	-2107.00	[121]
EB+OH=EBMJ+H2O	4.19E+01	3.72	-19.00	как ЕР в [78]
EB+OH=EBEJ+H2O	4.63E-02	4.32	-1640.00	как ЕР в [78]
EB+O=EB2J+OH	4.77E+04	2.71	2106.00	как МР в [122]
EB+O=EBMJ+OH	1.07E+03	3.6	6560.00	как ЕР в [78]
EB+O=EBEJ+OH	2.91E+02	3.6	3890.00	как ЕР в [78]
EB+CH3=EB2J+CH4	7.82E-05	4.92	3383.00	как МР в [122]

EB+CH3=EBMJ+CH4	1.77E-16	8.57	2637.00	как ЕР в [78]
EB+CH3=EBEJ+CH4	4.70E-25	11.28	-3624.00	как ЕР в [78]
EPE+H=EPE2J+H2	1.69E+10	1.21	4870.00	как ЕР в [120]
EPE+H=EPEMJ+H2	6.07E+11	0.93	10850.00	среднее [120]
EPE+H=EPEEJ+H2	1.18E+10	1.27	5940.00	среднее [120]
EPE+OH=EPE2J+H2O	9.15E+01	3.23	-1542.00	как МР в [121]
EPE+OH=EPEMJ+H2O	4.19E+01	3.72	-19.00	как ЕР в [78]
EPE+OH=EPEEJ+H2O	4.63E-02	4.32	-1640.00	как ЕР в [78]
EPE+O=EPE2J+OH	4.77E+04	2.71	2106.00	как МР в [121]
EPE+O=EPEMJ+OH	1.07E+03	3.6	6560.00	как ЕР в [78]
EPE+O=EPEEJ+OH	2.91E+02	3.6	3890.00	как ЕР в [78]
EPE+CH3=EPE2J+CH4	7.82E-05	4.92	3383.00	как МР в [121]
EPE+CH3=EPEMJ+CH4	1.77E-16	8.57	2637.00	как ЕР в [78]
EPE+CH3=EPEEJ+CH4	4.70E-25	11.28	-3624.00	как ЕР в [78]
C2H5OH(+M)=C2H5+OH(+M)	1.25E+23	-1.54	96005.00	[123]

Таблица 5. Список реакций, константы скорости которых были изменены в новом механизме.

3.2.ХИМИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ПЛАМЁН СЛОЖНЫХ ЭТИЛОВЫХ ЭФИРОВ

3.2.1 Этилацетат

Этилацетат является одним из самых исследованных этиловых эфиров с точки зрения горения, химическая структура пламён которого уже неоднократно измерялась при низких давлениях (см. Таблица 2). Однако в литературе до сих пор нет экспериментальных данных по химической структуре ЭА при атмосферном давлении. В рамках данной работы измерения химической структуры пламени ЭА при низком давлении проводились для тестирования экспериментальной методики, поэтому эти результаты в диссертации не описаны. В данной главе приводятся результаты и обсуждение структуры пламён ЭА только при атмосферном давлении. На Рисунке 3.2 представлены профили мольной доли реагентов (ЭА, O₂) и основных продуктов (H₂O, CO₂, CO) в околостехиометрическом (φ =1,1) и богатом топливом (φ =1,7) пламёнах ЭА/O₂/Аг. Чёрными точками представлены измеренные профили температуры, соответствующие значения приведены на отдельной шкале справа.

Моделирование химической структуры пламён ЭА было проведено с использованием трёх кинетических схем: механизма Дэйма и соавторов [73], механизма Ахмеда и соавторов [118] и механизма, предложенного в диссертации. Стоить отметить, что последний, в случае ЭА, полностью совпадает с механизмом Сан и соавторов [78], поэтому в обсуждении будет упоминаться именно этот механизм. Расчёты с использованием любого из вышеперечисленных механизмов дают практически одинаковый результат для распределения реагентов и основных продуктов, поэтому на Рисунке 3.2 показаны только результаты моделирования, полученные с помощью механизма Сан.



Рисунок 3.2. Профили температуры и мольной доли реагентов и основных продуктов в околостехиометрическом (слева) и богатом (справа) пламени этилацетата при атмосферном давлении. Точки: экспериментальные данные; штриховые линии: численное моделирование.

Как видно из рисунка, измеренные и рассчитанные профили находятся в хорошем качественном и количественном согласии друг с другом. Основная зона горения в стехиометрическом пламени составила примерно 1,0-1,2 мм, а в богатом пламени закономерно оказалась шире, около 2,3-2,5 мм. При этом конечная температура стехиометрического и богатого пламени почти одинаковая: 1575 К и 1545 К соответственно.

На Рисунке 3.3 приведено сопоставление экспериментальных профилей мольной доли углеводородных промежуточных соединений с результатами расчётов по трём кинетическим механизмам. Сплошной чёрной линией представлены результаты моделирования при помощи механизма Дэйма, пунктирной линией – при помощи механизма Ахмеда, штриховой линией – при помощи механизма Сан.

Профиль мольной доли метана, как видно из Рисунка 3.2, достаточно хорошо описывается механизмами, хотя для богатого пламени модель Ахмеда даёт завышенное значение мольной доли в зоне конечных продуктов. Модели проявляют различную предсказательную способность в отношении профилей мольной доли C₂-углеводородов. Так, механизм Сан точнее, чем механизм Ахмеда, предсказывает максимальные мольные доли ацетилена (C₂H₂) и этана (C₂H₆). При этом рассчитанные по механизму Дэйма пиковые значения мольной доли этих соединений в 4-5 раз расходятся с экспериментальными данными. В целом, приведённые на Рисунке 3.3 результаты демонстрируют, что механизм Сан, по сравнению с другими, более точно описывает концентрации малых углеводородов в пламени ЭА.

Важно отметить, что все три механизма предсказывают ненулевую концентрацию C₂H₂ в конечной зоне пламени, в то время как эксперимент указывает на полное расходование ацетилена. Данная проблема уже наблюдалась ранее при изучении богатых топливом пламён других углеводородов как при атмосферном [124], так и при низком давлении [125]. В работах [128, 129] эксперименты тоже показывали близкую к нулю концентрацию ацетилена в конечной зоне пламени, что соответствует термодинамически равновесному составу, но не предсказаниям кинетических моделей. По всей видимости, расхождения между экспериментальными и численными данными для ацетилена в зоне конечных продуктов связаны с недостаточной точностью кинетических параметров реакций расходования C₂H₂ в механизмах. Подобные наблюдения

демонстрируют несовершенство существующих кинетических схем окисления малых углеводородов, несмотря на большое количество работ в данной области.



Рисунок 3.3. Профили мольной доли промежуточных углеводородных продуктов в околостехиометрическом (слева) и богатом (справа) пламени этилацетата при атмосферном давлении. Точки: экспериментальные данные; сплошные линии: механизм Дэйма; пунктирные линии: механизм Ахмеда; штриховые линии: механизм Сан.

На Рисунке 3.4 приведено сопоставление экспериментально измеренных профилей мольной доли кислородсодержащих промежуточных соединений с результатами расчётов по трём кинетическим механизмам.



Рисунок 3.4. Профили мольной доли промежуточных кислородсодержащих продуктов в околостехиометрическом (слева) и богатом (справа) пламени этилацетата при атмосферном давлении. Точки: экспериментальные данные; сплошные линии: механизм Дэйма; пунктирные линии: механизм Ахмеда; штриховые линии: механизм Сан.

Шестицентровый мономолекулярный распад с образованием кислоты и этилена является характерной особенностью разложения ЭЭЖК. Из графиков видно, что пиковое значение мольной доли уксусной кислоты (CH₃COOH) увеличивается с увеличением коэффициента избытка топлива (Рисунок 3.4). Однако для богатого пламени все три механизма предсказывают завышенное максимальной концентрации уксусной значение кислоты. Кроме того, рассчитанная мольная доля этилена (Рисунок 3.3) оказывается также завышенной С экспериментальными Так по сравнению данными. как для околостехиометрического пламени наблюдается удовлетворительное согласие между экспериментально измеренными и рассчитанными профилями уксусной кислоты и этилена, можно предположить, что расхождения в случае богатого пламени связаны С неточными значениями константы скорости мономолекулярного распада. С другой завышенный стороны, вклад мономолекулярного распада может быть связан с заниженным вкладом реакций отрыва атома водорода от молекулы топлива, с которыми конкурирует мономолекулярный распад. При этом количество таких реакций довольно велико (число атомов С × число основных радикалов пламени (H, O, OH, CH₃ и т.д.)), что увеличивает вероятность неточности в данной части механизмов.

Важным промежуточным продуктом горения ЭЭЖК является ацетальдегид (CH₃CHO), который в большом количестве образуется после разрыва связи С–О в эфирной группе этилового эфира. Сам по себе ацетальдегид является токсичным соединением, поэтому контроль и предсказание его содержания в продуктах горения имеет большое практическое значение. Как видно из Рисунка 3.4, наилучшее согласие между экспериментом и расчётом наблюдается для модели Дэйма. При этом механизмы Ахмеда и Сан занижают максимальную мольную долю CH₃CHO в околостехиометрическом пламени в два раза. В богатом же пламени, предсказания механизма Сан оказываются близкими к экспериментальным, в то время как механизм Ахмеда по-прежнему занижает пиковую концентрацию CH₃CHO. В исследованных пламёнах ЭА удалось зарегистрировать пик, соответствующий ионам с массой 42. Вклад в этот пик дают пропен (C₃H₆) и кетен (CH₂CO), которые обычно образуются в пламёнах тяжёлых углеводородов. К сожалению, используемая МПМС-установка не позволяет разделить эти два соединения, однако моделирование по всем трём механизмам предсказывает близкие пиковые значения для пропена, но различные для кетена. Причём мольная доля кетена, согласно расчётам по любой из моделей, в несколько раз выше мольной доли пропена. Это позволяет сделать предположение, что основной вклад в массовый пик m/z=42 в пламёнах этилацетата даёт кетен.

Как видно из Рисунка 3.4, механизмы Ахмеда и Сан дают более высокие значения максимальной мольной доли кетена, особенно в условиях богатого пламени, чем модель Дэйма. Принимая во внимание достаточно высокую экспериментальную погрешность измерения мольной доли кетена, можно сказать, что модели Сан и Дэйма удовлетворительно предсказывают его максимальную мольную долю в околостехиометрическом пламени. В богатом же пламени механизм Дэйма показывает полное согласие с экспериментом, а две других модели завышают максимальную мольную долю кетена в 3-4 раза.

Мольная формальдегида $(CH_2O),$ доля согласно экспериментам, нечувствительна К изменению коэффициента избытка топлива, ЧТО подтвердилось расчётами по всем трём механизмам (Рисунок 3.4). При этом максимальная доля оказалась почти в два раза выше, чем расчётная экспериментальный результат. Можно сказать, что результаты расчета и измерения мольной доли формальдегида удовлетворительно согласуются между собой, так как экспериментальная погрешность определения мольной доли CH₂O в пламени была довольно низкой из-за невозможности прямой калибровки по нему.

Представленное сравнение экспериментальных данных с результатами моделирования по трём кинетическим механизмам говорит о более точном описании кинетики образования лёгких C₀-C₂ углеводородов моделью Сан. Кинетика образования оксигенированных соединений более точно описывается механизмом Дэйма. Механизм Ахмеда показал результаты, схожие с механизмом Сан. При этом он несколько хуже описал профили мольной доли малых

69

углеводородов, но более точно описал максимальную мольную долю уксусной кислоты в околостехиометрическом пламени.

3.2.2 Этилбутаноат

На Рисунке 3.5 представлены профили мольной доли реагентов (ЭБ, O₂) и основных продуктов (H₂O, CO₂, CO) в стехиометрическом (φ =1,0) и богатом топливом (φ =1,5) пламёнах ЭБ/O₂/Ar.



Рисунок 3.5. Профили температуры и мольной доли реагентов и основных продуктов в стехиометрическом (слева) и богатом (справа) пламени этилбутаноата при атмосферном давлении. Точки: экспериментальные данные; чёрные линии: механизм Дэйма; красные линии: новый механизм.

Для моделирования химической структуры пламён ЭБ были использованы два механизма: механизм Дэйма и соавторов [73] и механизм, предложенный в Дэйма диссертации. Результаты моделирования на основе механизма представлены на Рисунке 3.5. сплошными чёрными линиями, а расчёты на основе нового механизма - штриховыми красными линиями. Как и в пламёнах ЭА, результаты моделирования профилей мольной доли реагентов и основных продуктов разными механизмами практически совпали между собой. Видно, что профили мольной доли всех компонентов расчётные достаточно точно экспериментальными. Незначительное согласуются С расхождение между расчётом и экспериментом наблюдается в случае профилей мольной доли

монооксида углерода (СО). Это связано с экспериментальной погрешностью при разделении вкладов СО и этилена С₂Н₄ в массовый пик m/z=28.

Ширина основной зоны горения составила примерно 0,6-0,7 мм в стехиометрическом пламени и около 1,3-1,4 мм в богатом. Это почти в два раза меньше, чем в соответствующих пламёнах ЭА, что указывает на более высокую скорость горения ЭБ. Этот факт подтверждается данными из работы Дэйма и соавторов [72], в которой показано, что экспериментальная и расчётная скорость ламинарного горения смесей ЭБ/воздух выше, чем смесей ЭА/воздух. Конечная температура пламён ЭБ составила около 1600 К, что несколько выше, чем в пламёнах ЭА, учитывая сопоставимое содержание аргона и коэффициенты избытка горючего в пламёнах этих эфиров.

На Рисунке 3.6 приведены измеренные и расчётные профили мольной доли ключевых радикалов, являющихся основными носителями цепи в пламёнах. К сожалению, определение мольной доли атомарного кислорода О, который также является важнейшим радикалом при горении, в углеводородных пламёнах методами масс-спектрометрии практически невозможно. Это связано в первую очередь с тем, что в углеродных пламёнах всегда образуется достаточно большое количество метана, который совпадает по массе с атомарным кислородом (m/z=16). Как видно из Рисунка 3.6 несмотря на относительно высокую погрешность измерений мольной доли радикалов, результаты эксперимента и расчёта находятся в хорошем согласии.

Стоит отметить наблюдаемые расхождения профилей мольной доли метильного радикала (CH₃) в моделях относительно друг друга и эксперимента. Видно, что модель Дэйма прогнозирует несколько большую концентрацию метила, чем новый механизм. К тому же, скорость расходования CH₃ в новой модели выше, чем в модели Дэйма. Особенно заметно различие профилей в условиях избытка горючего.





На Рисунках 3.7 и 3.8 точками представлены профили мольной доли углеводородных промежуточных продуктов, измеренные в стехиометрическом и богатом пламёнах этилбутаноата. Результаты численного моделирования на основе механизма Дэйма приведены чёрными сплошными линиями, а на основе нового механизма – красными штриховыми линиями.


Рисунок 3.7. Профили мольной доли промежуточных углеводородных продуктов в стехиометрическом и богатом пламени этилбутаноата при атмосферном давлении. Точки: экспериментальные данные; чёрные сплошные линии: механизм Дэйма; красные штриховые линии: новый механизм.



Рисунок 3.8. Профили мольной доли промежуточных углеводородных продуктов в стехиометрическом и богатом пламени этилбутаноата при атмосферном давлении. Точки: экспериментальные данные; чёрные сплошные линии: механизм Дэйма; красные штриховые линии: новый механизм.

Из приведённых рисунков 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 (C₃H₄, не разделены в эксперименте), бутилена (C₄H₈). Причём расхождения наблюдаются как в стехиометрическом, так и в богатом пламени.

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 C₂H₂ в зоне продуктов горения, чем модель Дэйма. Стоит также отметить, что модель Дэйма несколько точнее описала профиль мольной доли этилена (C₂H₄) в стехиометрическом пламени, аналогично, как и в пламени ЭА.

На Рисунке 3.9 приведено сравнение экспериментальных и расчётных профилей мольной доли оксигенированных соединений. Учитывая экспериментальную погрешность измерения данных соединений, можно говорить об удовлетворительном согласии расчётов и эксперимента.

Наибольшее расхождение между экспериментом и расчётом наблюдается в случае формальдегида (CH₂O). Обе модели предсказывают в два раза большую мольную долю CH₂O, чем наблюдается в эксперименте. Следует заметить, что аналогичное несоответствие расчетов и эксперимента для формальдегида наблюдалось и в пламёнах ЭА. Этот факт указывает на общую тенденцию рассматриваемых механизмов переоценивать концентрацию CH₂O в стехиометрических и богатых пламёнах данных эфиров.

Измеренная максимальная мольная доля масляной кислоты (C₃H₇COOH) в стехиометрическом пламени этилбутаноата описывается моделью Дайма несколько лучше, чем новой моделью, как и в случае пламени ЭА. При этом в богатом пламени обе модели завышают максимальную долю кислоты, что ещё раз указывает на неточность описания процессов первичной деструкции либо соотношения их вкладов в моделях.



Рисунок 3.9. Профили мольной доли промежуточных кислородсодержащих продуктов в стехиометрическом и богатом пламени этилбутаноата при атмосферном давлении. Точки: экспериментальные данные; чёрные сплошные линии: механизм Дэйма; красные штриховые линии: новый механизм.

Из приведённого сравнительного анализа экспериментальных и расчётных профилей мольной доли промежуточных соединений можно сделать вывод, что новая модель заметно лучше описывает химическую структуру пламён этилбутаноата как в стехиометрических условиях, так и в условиях обогащения топливом. При этом для отдельных соединений, таких как этан или бутилен, наблюдается существенное расхождение максимальной расчётной мольной доли с экспериментально измеренной. Это указывает на необходимость подробного анализа путей образования данных соединений, заложенных в механизмы.

3.1.3 Этилпентаноат

На Рисунке 3.10 представлены профили мольной доли реагентов (ЭПе, О₂) и основных продуктов (H₂O, H₂, CO₂, CO) в стехиометрическом пламени ЭПе/O₂/Ar при атмосферном давлении. Для моделирования химической структуры этого пламени также использовались механизм Дэйма и новый механизм. Как и в пламёнах ЭА и ЭБ, наблюдается хорошее согласие между экспериментальными данными и результатами моделирования профилей мольной доли данных компонентов. Ширина основной зоны горения, как видно из Рисунка 3.10, примерно 0,6-0,7 что совпадает шириной составила MM, С зоны стехиометрического пламени этилбутаноата. При этом пламя ЭПе имеет более высокую температуру в зоне продуктов горения (1750 К), чем пламя ЭБ (1600 К), при том же содержании аргона в горючих смесях (80%).



Рисунок 3.10. Профиль температуры и мольной доли реагентов и основных продуктов в стехиометрическом пламени этилпентаноата при атмосферном давлении. Точки: экспериментальные данные; чёрные сплошные линии: механизм Дэйма; красные штриховые линии: новый механизм.

На Рисунке 3.11 представлены профили мольной доли основных радикалов, измеренных в пламени ЭПе.



Рисунок 3.11. Профили мольной доли основных радикалов в стехиометрическом пламени этилпентаноата при атмосферном давлении. Точки: экспериментальные данные; чёрные сплошные линии: механизм Дэйма; красные штриховые линии: новый механизм.

Как видно, экспериментальные профили мольной доли ОН и СН₃ полностью согласуются с расчётными. Максимальная мольная доля атомарного водорода Н в эксперименте в 3 раза выше, чем предсказанная механизмами. Тем не менее, это вполне удовлетворительное согласие, учитывая относительно высокую экспериментальную погрешность измерения мольной доли атомов водорода.

На Рисунке 3.12 представлены профили мольной доли промежуточных углеводородных соединений, измеренные в пламени ЭПе при атмосферном давлении. Как видно, обе модели достаточно точно описывают профили мольной доли метана (CH₄) и пропана (C₃H₈). Однако, в случае последнего, новая модель оказывается несколько точнее.

Неточности обеих моделей наблюдаются при описании пиковых мольных долей этилена (C₂H₄) и бутадиена (C₄H₆). Для этилена (C₂H₄) обе модели дают близкие значения максимальной мольной доли, однако эти значения оказываются в два раза ниже, чем в эксперименте.



Рисунок 3.12. Профили мольной доли промежуточных углеводородных продуктов в стехиометрическом пламени этилпентаноата при атмосферном давлении. Точки: экспериментальные данные; чёрные сплошные линии: механизм Дэйма; красные штриховые линии: новый механизм.

Стоит отметить, что в рассмотренных ранее стехиометрических пламёнах модель Дэйма давала достаточно точные предсказания максимальной мольной доли этилена, а новая модель, наоборот, систематически её завышала в полтора раза. Возможно, неточность моделей в пламени ЭПе объясняется тем, что, как правило, этилен образуется в пламёнах по множеству конкурирующих путей, и чем тяжелее топливо, тем сложнее описать профиль мольной доли этого

интермедиата. В случае бутадиена, его экспериментальная максимальная мольная доля оказалась ровно посередине между соответствующими предсказаниями моделей. Так, механизм Дэйма завышает пиковую мольную долю С₄H₆ в два раза, а новый механизм предсказывает ровно в два раза меньшее значение по сравнению с экспериментом.

Профиль мольной доли ацетилена (C₂H₂), как и в предыдущих пламёнах, более точно описывается новой моделью. При этом модель Дэйма предсказывает в три раза меньшую максимальную мольную долю ацетилена. Кроме того, новый механизм более точно описывает профиль мольной доли этана (C₂H₆). Модель Дэйма, как и в пламёнах других исследованных в работе эфиров, даёт сильное завышение (в 3 раза) его максимальной мольной доли.

В отличие от стехиометрических пламён ЭА и ЭБ, в пламени ЭПе расчётные профили мольной доли кислородсодержащих соединений оказались в хорошем согласии с экспериментальными (Рисунок 3.13). Максимальные мольные доли формальдегида (CH₂O) и ацетальдегида (CH₃CHO), предсказанные обеими моделями, совпадают с измеренными в пределах экспериментальной точности. Аналогичная ситуация и с суммарной пиковой мольной долей пропена (CH₂CO) и кетена (C₃H₆). Надо заметить, что механизм Дэйма предсказывает в этом пламени на порядок большее содержание пропена (~10⁻³), чем кетена (~10⁻⁴), а новый механизм предсказывает более близкие максимальные мольные доли этих соединений: ~6,5×10⁻⁴ для пропена и ~1,5×10⁻⁴ для кетена.

Хотя рассчитанное по модели Дэйма значение максимальной мольной доли валериановой кислоты (C₄H₉COOH) ниже экспериментального значения, различие между ними не столько велико. Однако её максимальная мольная доля, согласно расчётам по новой модели, ещё ниже, чем предсказывает механизм Дэйма. Это указывает на то, что соотношение скоростей образования и расходования C₄H₉COOH в новой модели учитывается недостаточно корректно.



Рисунок 3.13. Профили мольной доли промежуточных кислородсодержащих продуктов в стехиометрическом пламени этилпентаноата при атмосферном давлении. Точки: экспериментальные данные; чёрные сплошные линии: механизм Дэйма; красные штриховые линии: новый механизм.

В целом, обе модели удовлетворительно описали экспериментальные данные. При этом новая модель оказалась заметно точнее в описании профилей мольной доли ацетилена, этана и пропана, и менее точной в описании максимальной мольной доли валериановой кислоты. Согласно расчётам по новому механизму, максимальная мольная доля кислоты оказывается почти в три раза ниже, чем экспериментальная. В свою очередь, модель Дэйма немного 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 распада более тяжёлых ЭЭЖК по мономолекулярному и радикальным путям. Далее приведены результаты измерений химической структуры пламени ЭПе при давлении 50 Торр в сравнении с моделирование на основе механизма Дэйма и предложенного механизма. Структура пламён ЭПе при низких давлениях измерялась ранее в двух работах, однако неоднозначные результаты, в частности отсутствие ацетилена в работе [80] и валериановой кислоты в работе [79], побудили нас к проведению собственных измерений.

На Рисунке 3.14 представлены профили мольной доли реагентов (ЭПе, O₂) и основных продуктов (H₂O, H₂, CO₂, CO) в стехиометрическом пламени ЭПе/O₂/Ar при давлении 50 Торр. Для численного моделирования химической структуры этого пламени также использован механизм Дэйма и новый механизм.



Рисунок 3.14. Профиль температуры и мольной доли реагентов и основных продуктов в стехиометрическом пламени этилпентаноата при давлении 50 Торр. Точки: экспериментальные данные; чёрные сплошные линии: механизм Дэйма; красные штриховые линии: новый механизм.

Как видно, расчёты хорошо согласуются с экспериментальными данными. В начальной зоне наблюдается небольшое расхождение между экспериментальным и расчётными профилями кислорода O₂. Это связано с использованием более старого и менее точного хроматографа для определения его мольной доли. Как видно из профиля температуры, пламя ЭПе при низком давлении значительно горячее, чем в экспериментах при атмосферном давлении. Это обусловлено меньшим разбавлением аргоном и другими условиями стабилизации пламени: пламя при давлении 50 Торр, по сравнению с атмосферным пламенем, находится дальше от горелки и теряет меньше тепла. При этом более тонкий и узкий зонд вносит меньше тепловых возмущений в пламя по сравнению со звуковым зондом, используемом на МПМС-установке.

На Рисунках 3.15 и 3.16 приведены измеренные профили мольной доли промежуточных C₁-C₄ углеводородов в сравнении с моделированием по двум механизмам. Экспериментально измеренные профили мольной доли пропена (C₃H₆), пропана (C₃H₈), н-бутана (n-C₄H₁₀) и 1-бутена (1-C₄H₈) достаточно точно воспроизводятся в расчётах по обеим моделям. Мольная доля пропена, которую невозможно было отделить от доли кетена в экспериментах при атмосферном давлении, очень хорошо описана механизмами при низком давлении. При этом при атмосферном давлении наблюдалось хорошее согласие суммарных расчётных профилей пропен+кетен с экспериментальным. По совокупности этих данных можно говорить о достаточно точном описании в механизмах кинетики превращений данных соединений для стехиометрических пламён ЭПе.

Как видно из Рисунков 3.15 и 3.16, положения пиков мольной доли остальных соединений хорошо воспроизводятся в моделировании, но заметны расхождения между предсказаниями моделей и экспериментом в абсолютных значениях. Так, новая модель вновь очень точно описывает профили мольной доли ацетилена (C₂H₂), аллена и пропина (a-C₃H₄ и p-C₃H₄), в то время как механизм Дэйма занижает максимальные значения мольной доли этих соединений в 3-5 раз. Максимальные мольные доли метана и этана, напротив, рассчитаны немного точнее по механизму Дэйма, а согласно новому механизму пиковые мольные доли данных веществ ниже в 1,5-2 раза.



Рисунок 3.15. Профили мольной доли промежуточных углеводородных продуктов в стехиометрическом пламени этилпентаноата при давлении 50 Торр. Точки: экспериментальные данные; чёрные сплошные линии: механизм Дэйма; красные штриховые линии: новый механизм.

Экспериментальные максимальные мольные доли этилена (C₂H₄), изобутана (i-C₄H₁₀) и 1,3-бутадиена (1,3-C₄H₆) заметно отличаются от расчётных. Измеренная пиковая мольная доля этилена оказалась явно завышенной, и её положение смещено на 1 мм в сторону горелки относительно расчётных профилей. При этом модели предсказывают в полтора раза меньшее значение мольной доли этилена, чем в эксперименте.



Рисунок 3.16. Профили мольной доли промежуточных углеводородных продуктов в стехиометрическом пламени этилпентаноата при давлении 50 Торр. Точки: экспериментальные данные; чёрные сплошные линии: механизм Дэйма; красные штриховые линии: новый механизм.

Завышение мольной может быть дополнительным доли связано с мономолекулярным распадом ЭПе в процессе пробоотбора, так как малый угол раствора зонда не позволяет сформировать молекулярный пучок. Мы сделали которое может образоваться оценку количества этилена, В зонде при недостаточно быстром охлаждении при пробоотборе, и получили незначительную поправку к измеренным данным. Таким образом, несмотря на дополнительную

экспериментальную погрешность, всё равно можно утверждать, что обе модели занижают максимальную мольную долю этилена в данном пламени. Это вновь указывает на возможные неточности описания химии этилена, заложенной в модели. Из эксперимента следует, что изобутан образуется в меньшем на порядок количестве, чем н-бутан, и поэтому, вероятно, изобутан не был включён в механизм Дэйма. Однако изобутан входит в механизм AramcoMech 1.3, который был использован в качестве субмеханизма в новой модели. Таким образом, профиль мольной доли изобутана может быть рассчитан при помощи нового механизма, что и было сделано. Новый механизм хорошо воспроизводит форму и положение экспериментального профиля изобутана, но переоценивает его максимальную мольную долю в 3 раза. Расчётные пики профилей мольной доли 1,3-бутадиена сдвинуты на 1,5 мм дальше от горелки, чем экспериментальный максимум. При этом абсолютное значение максимальной мольной доли 1,3-С4Н₆ хорошо описано моделью Дэйма и почти в три раза занижено новой моделью.

Стоит отметить, что в эксперименте для ряда соединений наблюдается ненулевая концентрация вблизи горелки, например, 1-бутена или пропена. При этом во всех случаях модели предсказывают нулевую мольную доля данных соединений в этой зоне. Данному эффекту представляется два объяснения. Первое связано со сложностью зондовых измерений в непосредственной близи поверхности горелки. Так как зонд отбирает газовую пробу в некоторой окрестности перед собой, отбор пробы у самой поверхности может искажаться. Другое объяснение связано с более быстрым образование данных веществ в реальности, чем это заложено в моделях. Данная гипотеза подтверждается тем, что концентрация вблизи поверхности горелки наблюдается ненулевая ДЛЯ относительно тяжёлых углеводородов и этилена, которые, предположительно, образуются на ранних стадиях деструкции молекулы топлива. Стоит отметить, что аналогичная проблема обсуждалась в работе [79].

На Рисунке 3.17 приведены результаты экспериментов и моделирования для оксигенированных промежуточных соединений. Как и при атмосферном давлении, (Рисунок 3.13), мольная доля ацетальдегида (CH₃CHO) заметно выше, чем доля формальдегида (CH₂CO). При этом новая модель предсказывает пиковую мольную

долю ацетальдегида намного лучше, чем механизм Дэйма, который переоценивает её почти в два раза.



Рисунок 3.17. Профили мольной доли промежуточных кислородсодержащих продуктов в стехиометрическом пламени этилпентаноата при давлении 50 Торр. Точки: экспериментальные данные; чёрные сплошные линии: механизм Дэйма; красные штриховые линии: новый механизм.

Экспериментально определённая мольная доля этанола (C₂H₅OH) количественно верно описана моделями, но в эксперименте положение пика смещено к поверхности горелки, подобно описанному выше сдвигу профилей бутена и пропена. При этом, как уже говорилось в разделе 3.1, изначально базовый субмеханизм (AramcoMech 1.3) прогнозировал почти в 10 раз меньшую максимальную мольную долю этанола, и, чтобы улучшить согласованность по C₂H₅OH, мы изменили константу скорости основной реакции образования этанола.

Профили мольной доли ацетона (CH₃COCH₃), этилакрилата (C₅H₈O₂) и валериановой кислоты (C₄H₉COOH), измеренные в эксперименте, значительно хуже согласуются с результатами моделирования. Максимальная мольная доля ацетона оказалась в 3 раза занижена механизмом Дэйма и почти в 5 раз новым механизмом. Однако, мольная доля CH₃COCH₃ составила всего лишь порядка 10⁻⁵, поэтому точность описания данного компонента не представляет особого интереса. В эксперименте удалось измерить профиль мольной доли этилакрилата, который должен образовываться на ранних стадиях окисления ЭПе. Из Рисунка видно, что профиль мольной доли C₅H₈O₂ достаточно хорошо предсказывается по механизму Дэйма, но в эксперименте вновь наблюдается пространственный сдвиг пика в сторону горелки. Согласно новой модели пиковая мольная доля этилакрилата должна быть в 3,5 раза выше, что выходит за пределы экспериментальной погрешности и указывает на определённую неточность в механизме.

В случае валериановой кислоты, как и в случае этилена, её максимальная мольная доля в эксперименте оказалась завышенной и смещённой в сторону горелки. Это согласуется с предположением, что некоторое разложение ЭПе может происходить в зонде из-за недостаточного охлаждения образца (если падение температуры в зонде происходит недостаточно быстро). Следует отметить, что нагретая линия, по которой проба поступает от зонда в ГХ-анализатор, не приводит к изменению состава пробы, поскольку калибровочные измерения с использованием газовой смеси известного состава (ЭПе/Аг) не показали какоголибо разложения топлива. Однако, даже с учётом лишнего образования кислоты в зонде, обе модели предсказывают меньшее значение максимальной мольной доли кислоты, чем в эксперименте.

В целом, можно наблюдать удовлетворительное описание профилей мольной доли большинства измеренных углеводородов. Обе модели показали разную предсказательную точность для отдельных соединений, но по

совокупности всех данных, новая модель дала более точное описание. К сожалению, зондовый эффект не позволил достаточно точно определить мольные доли этилена и валериановой кислоты, которые являются продуктами мономолекулярного распада. Тем не менее, из полученных данных и оценок можно сделать вывод, что обе модели всё равно занижают максимальные мольные доли этих соединений.

3.3. АНАЛИЗ ДЕТАЛЬНЫХ МЕХАНИЗМОВ ГОРЕНИЯ ЭЭЖК

В данном разделе 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. Особое внимание уделено обсуждению нового механизма, предложенного в диссертации. Проведённый анализ позволяет сделать конкретные выводы о преимуществах и недостатках рассматриваемых механизмов и выделить реакционные пути, кинетические параметры которых требуют уточнения.

3.3.1. Анализ путей превращений исследованных эфиров в пламёнах

3.3.1.1. Этилацетат

Общая схема окисления соединений в пламени, как правило, представляет собой деструкцию исходных молекул топлива на более лёгкие соединения, которые в зависимости от условий образуют те или иные стабильные продукты. От того, по какому пути преимущественно будет разлагаться топливо, зависит итоговое соотношение квазистационарных концентраций промежуточных соединений в пламени при данных условиях. В связи с этим начальные стадии окисления топлива представляют особый интерес при анализе детальных кинетических механизмов.

На Рисунке 3.18 приведён интегральный анализ первичных реакционных путей деструкции этилацетата в околостехиометрическом пламени. Для моделирования пламён ЭА было использовано три механизма, поэтому данный Рисунок представляет наиболее обобщённую схему деструкции ЭА в пламени. Цифрами на схеме подписаны процентные вклады конкретных реакций в полное расходование данного компонента. Чёрные значения соответствуют вкладам путей по модели Дэйма, синие значения соответствуют модели Сан, а зелёные – модели Ахмеда. Приведём пример прочтения: из представленной схемы следует, что согласно модели Дэйма 42,4% этилацетата расходуется в реакции мономолекулярного распада с образованием этилена и уксусной кислоты. В механизме Сан вклад данной реакции в расходование ЭА составляет 30,74%, а в модели Ахмеда он равен 28,94%.



Рисунок 3.18. Схема основных путей окисления этилацетата в околостехиометрическом (φ=1,1) пламени при атмосферном давлении. Чёрные значения: процентный вклад в общее расходование компонента согласно механизму Дэйма; синие значения: в соответствии с новой моделью; зелёные значения: в соответствии с моделью Ахмеда.

Помимо мономолекулярного распада механизмы включают ещё три пути первичной деструкции ЭА через отщепление атома водорода в трёх возможных положениях в результате взаимодействия со свободными радикалами. В результате свободнорадикального отщепления образуются топливные радикалы, которые представлены на Рисунке молекулой ЭА со звёздочкой в том положении, где произошёл отрыв атома Н. В механизмах Сан, Дэйма и в новом механизме топливные радикалы этилацетата обозначены как EAEJ, EAMJ и EA2J. Здесь буква J означает радикал, а цифра или буква перед ней означает положение (см. Рисунок 3.1), в котором произошёл разрыв связи С-Н. Аналогичная номенклатура использована и для остальных эфиров.

Согласно анализу путей превращений, наибольший вклад в деструкцию топлива в модели Дэйма даёт мономолекулярный распад (42,4%), а из радикальных реакций наибольшее значение имеет отрыв Н в позиции E (25,8%). При этом реакции по положениям M и 2 имеют одинаковый вклад, так как в модели Дэйма эти реакции имеют одинаковые константы скорости. Однако в моделях Сан и Ахмеда данные реакции имеют разные константы скорости, и вклады данных путей, соответственно, разнятся. Так, в модели Сан наиболее вероятным путём окисления ЭА является отрыв водорода в позиции E (36,2%), чуть меньший вклад имеет мономолекулярный распад (30,7%), а наименьшие вклады имеют реакции отрыва Н в позициях M (22,4%) и 2 (10,6%). В механизме Ахмеда вклады первичных реакционных данных путей распределены в следующем порядке: отрыв водорода по M (49,6%) > монораспад (28,9%) > отрыв по E (15,7%) > отрыв по 2 (5,8%). Таким образом, все три механизма расходятся в определении наиболее вероятного пути распада ЭА в околостехиометрическом пламени.

После первичных реакций образовавшаяся кислота расходуется в реакциях со свободными радикалами аналогично деструкции исходного топлива. При этом образуются лёгкие соединения, такие как C₂H₂, CO, CH₃ и прочие. Топливные радикалы в свою очередь являются нестабильными соединениями, поэтому они в основном распадаются на более лёгкие соединения в ходе мономолекулярного распада. Распад топливных радикалов ведёт к образованию лёгких углеводородов и новых нестабильных радикалов. Помимо распада топливные радикалы могут изомеризоваться друг в друга, однако такие превращения при данных условиях реализуются только в модели Дэйма. Наибольший вклад имеет реакция изомеризации EA2J→EAEJ (99,8%). Это означает, что согласно механизму Дэйма почти все топливные радикалы EA2J превращаются в радикалы EAEJ. Важно

отметить, что изомеризация топливных радикалов друг в друга может играть заметную роль, особенно при низких давлениях, перераспределяя пути превращений.



Рисунок 3.19. Схема основных путей окисления этилацетата в богатом (φ=1,7) пламени при атмосферном давлении. Чёрные значения: процентный вклад в общее расходование компонента согласно механизму Дэйма; синие значения: в соответствии с новой моделью; зелёные значения: в соответствии с моделью Ахмеда.

Из анализа видно, что в механизме Сан часть топливных радикалов превращается в уксусную кислоту. Особенно заметный вклад данные реакции имеют в околостехиометрическом пламени, что, возможно, является причиной переоценки максимальной мольной доли кислоты механизмом Сан по сравнению с экспериментом (см. Рисунок 3.4). Предсказания моделей Дэйма и Ахмеда при этом оказываются достаточно точными. Однако в богатом пламени уже все три модели переоценивают мольную долю кислоты. Если посмотреть на анализ путей превращений ЭА в богатом пламени (Рисунок 3.19), можно увидеть, что все три модели предсказывают окисление ЭА почти полностью (до 90%) по пути мономолекулярного распада. Исходя из результатов экспериментов, можно предположить, что вклад данного пути в механизмах является завышенным. Другой возможной причиной переоценки мольной доли уксусной кислоты может быть низкая скорость её расходования, реализуемая в механизмах.

EAEJ Продуктом мономолекулярного распада радикала является ацетальдегид (CH₃CHO), и согласно анализу данная реакция является основным реакционным путём образования ацетальдегида в пламёнах ЭА. Как уже отмечалось, ацетальдегид является важным промежуточным продуктом горения, который часто формируется при окислении кислородсодержащих топлив, включая ЭЭЖК. Из Рисунков 3.18 и 3.19 видно, что вклад реакции образования ЕАЕЈ в механизме Ахмеда очень низкий по сравнению с остальными механизмами. По всей видимости, это является ключевой причиной значительного занижения мольной доли ацетальдегида моделью Ахмеда как в околостехиометрическом, так и в богатом пламени. Стоит отметить, что вклад в образование ЕАЕЈ в модели Сан больше, чем в модели Дэйма, однако модель Дэйма точнее описывает профиль мольной доли ацетальдегида в околостехиометрических условиях, а модель Сан недооценивает максимальную мольную долю в два раза. Из анализа следует, что занижение пиковой мольной доли ацетальдегида в модели Сан связано с тем, что в стехиометрическом пламени 38% радикала ЕАЕЈ превращается в уксусную кислоту. Кроме того, в модели Дэйма учитывается дополнительное образование ЕАЕЈ из ЕА2Ј, что вносит дополнительный вклад в образование ацетальдегида.

Так же из анализа становится ясна причина завышения мольной доли C₃H₆+CH₂CO моделями Сан и Ахмеда (см. Рисунок 3.4). Из расчётов следует, что мольная доля кетена (CH₂CO) в 3-5 раз выше, чем мольная доля пропена (C₃H₆), поэтому их сумму можно анализировать преимущественно как профиль мольной доли кетена. Согласно Рисункам 3.18 и 3.19 топливный радикал EA2J распадается с образованием кетена и этоксида (C₂H₅O), причём в модели Дэйма данная реакция

имеет околонулевой вклад, несколько больше он в модели Сан (4,2%) и существенно больший в механизме Ахмеда (23,9% и 8,3%). При этом необходимо вновь отметить роль изомеризации EA2J→EAEJ в механизме Дэйма.

Таким образом, анализ первичных путей превращения позволил подробно объяснить причины и способы устранения ряда расхождений между экспериментальными данными и предсказаниями моделей в пламёнах ЭА, описанных ранее. Приведённый анализ явно указывает на необходимость более корректного учёта реакций изомеризации топливных радикалов и пересмотра параметров реакций образования кислоты из топливных радикалов этилацетата в механизме Сан. Данные замечания автоматически распространяются и на новый механизм, представленный в диссертации.

3.3.1.2. Этилбутаноат

Анализ первичных путей окисления этилбутаноата в стехиометрическом пламени при атмосферном давлении приведён на Рисунке 3.20. Как и на предыдущих схемах, чёрные значения соответствуют модели Дэйма. Голубым цветом приведены значения, рассчитанные по механизму, предложенному в данной работе. В новом механизме были пересмотрены константы скорости первичных реакций отрыва водорода разными радикалами, поэтому для более детального анализа вклады реакций с каждым из радикалов H, OH, O и CH₃ приведены на Рисунке отдельно.

В отличие от этилацетата этилбутаноат имеет более длинную алкильную цепь. Это приводит к увеличению числа связей С-Н, которые могут быть атакованы радикалами. При этом скорость протекания реакций по разным атомам углерода алкильного хвоста отличается, что приводит к определённому распределению мольных долей топливных радикалов. Всего таких радикалов может быть пять, для удобства прочтения на Рисунке 3.20 они подписаны.

Согласно модели Дэйма наиболее вероятными путями деструкции ЭБ в стехиометрическом пламени является мономолекулярный распад (20%) и отрыв атома Н с образованием двух топливных радикалов: EBEJ (17,7%) и EB2J (21,3%).

Далее в пламени большая часть радикалов EB2J изомеризуется в радикалы EBEEJ, которые в свою очередь полностью распадаются с образованием ацетальдегида (CH₃CHO). Как и в пламёнах ЭА, данный путь является основным путём образования ацетальдегида. Этот же путь реализуется и в новом механизме. При этом из Рисунка 3.9 видно, что модель Дэйма несколько завышает мольную долю ацетальдегида, в то время как новый механизм предсказывает более близкие к эксперименту значения. По всей видимости, это связано с более медленным расходованием ацетальдегида В модели Дэйма, которое идёт по пути свободнорадикального замещения.



Рисунок 3.20. Схема основных путей окисления этилбутаноата в стехиометрическом пламени при атмосферном давлении. Чёрные значения: процентный вклад в общее расходование компонента согласно механизму Дэйма; синие значения: в соответствии с новой моделью. Согласно новому механизму ключевыми путями окисления ЭБ являются peakции отрыва атома H с образованием топливных радикалов EBEJ (24,1%) и EB2J (21%). При этом вклады peakций отрыва H в других позициях несколько выше, чем в модели Дэйма, а вклад мономолекулярного распада, соответственно, почти в два раза меньше. Это приводит к большей относительной концентрации топливных радикалов, чем даёт механизм Дэйма. По всей видимости, из-за увеличения роли реакций отрыва водорода в новом механизме максимальная мольная доля масляной кислоты оказывается несколько заниженной.

Заметное расхождение предсказаний моделей с экспериментом наблюдалось для мольной доли аллена и пропина (C₃H₄, Рисунок 3.8). Анализ путей показал, что оба этих соединения образуются в основном из пропена по цепочке превращений $C_3H_6 \rightarrow C_3H_5 \rightarrow C_3H_4$. В свою очередь, основным путём образования пропена является распад топливного радикала EB3J. В новом механизме данная реакция имеет больший вклад, чем в механизме Дэйма, что отражается в более точном предсказании максимальной мольной доли C₃H₄. Однако дополнительное исследование константы скорости данной реакции и реакций расходования аллена и пропина необходимо для повышения точности механизма.

Анализ реакционных путей деструкции топлива в богатом пламени ЭБ представлен на Рисунке 3.21. В данных условиях, согласно обеим моделям, мономолекулярный распад – основной путь расходования ЭБ. Это связано с тем, что в богатом пламени основная зона горения значительно шире, чем в стехиометрическом, а температурный градиент меньше. Из-за этого, свежая смесь медленнее нагревается во фронте пламени, а диффузия радикалов Н и ОН к горелке, которые в основном образуются в высокотемпературной зоне, затруднена. Это ведёт к замедлению радикальных реакций и увеличению роли мономолекулярного распада, так как он имеет относительно невысокую энергию активации и не зависит от локальной концентрации радикалов. Однако роль мономолекулярного распада кажется несколько завышенной, так как сравнение расчётов с экспериментом (Рисунок 3.9) показывает завышение мольной доли масляной кислоты моделями в два раза.





Из Рисунка 3.21 видно, что вклады радикальных реакций в обоих механизмах в 2-3 раза меньше, чем аналогичные в стехиометрическом пламени (Рисунок 3.20), однако общие тенденции сохраняются. Важно обсудить образование этана (C₂H₆) и пропана (C₃H₈) в богатом пламени, так как предсказания моделей для данных соединений разошлись с экспериментом более чем в 2 раза (Рисунок 3.8). Основным путём образования этана является рекомбинация двух метильных радикалов (CH₃). Если обратиться к Рисунку 3.6, то можно что новый механизм значительно точнее описывает заметить, максимальную мольную долю СН₃, поэтому на Рисунке 3.8 расчёт по новой модели расходится с экспериментом меньше, чем расчёт по модели Дэйма. Кроме того, реакция рекомбинации радикалов явно зависит от давления, поэтому можно

предположить, что влияние давления на константу скорости данной реакции учтено чуть более корректно в механизме AramcoMech 1.3. Однако, как видно из сравнения профилей, этого недостаточно.

Мольная доля пропана тесно связана с концентрацией этана и метильного радикала. Анализ показал, что в механизмах основным путём образования C_3H_8 является рекомбинация метильного и этильного (C_2H_5) радикалов. Последний, в свою очередь, образуется в основном из этана и продуктов распада топливных радикалов. Причём в механизме Дэйма C_2H_5 в основном образуется из радикала C_3H_7CO , который появляется вместе с ацетальдегидом при распаде топливного радикала EBEJ. В новом же механизме основным источником этильного радикала является радикал C_2H_5OCO , который является продуктом распада радикала EBSJ. Существенный вклад в производство C_2H_5 в богатом пламени также даёт реакция мономолекулярного распада масляной кислоты.

Ещё одно соединение, профиль мольной доли которого был плохо описан моделями, это 1-бутен (С₄H₈). Расхождение максимальной мольной доли бутена по расчётам и экспериментам наблюдалось не только в богатом, но и в стехиометрическом пламени (Рисунок 3.8). Бутен образуется при рекомбинации метильного радикала с аллильным радикалом (С₃H₅), который является продуктом радикального отрыва атома Н от пропена. Поэтому точность предсказания мольной доли бутена напрямую связана с точностью расчёта концентрации метильного радикала и скорости деструкции топливного радикала ЕВЗЈ.

Таким образом, для повышения точности модели необходимо уточнение кинетики образования метильного радикала в богатых топливом пламёнах. Как видно из анализа, уточнение химии образования и расходования метильного радикала может значительно улучшить описание концентрации лёгких углеводородов в пламёнах этилбутаноата. Анализ путей окисления этилпентаноата был выполнен наиболее подробно, так как этот эфир является наиболее тяжёлым из исследованных в работе, а также представляет наибольший практический интерес.

На Рисунке 3.22 представлена схема путей превращения этилпентаноата в стехиометрическом пламени при давлении 50 Торр.



Рисунок 3.22. Схема основных путей окисления этилпентаноата в стехиометрическом пламени при давлении 50 Торр. Чёрные значения: процентный вклад в общее расходование компонента согласно механизму Дэйма; синие значения: в соответствии с новой моделью.

Анализ путей деструкции ЭПе был проведён аналогично тому, как это было сделано для ЭБ, т.е. отдельно выделены вклады реакций отрыва атома Н от молекулы топлива в результате взаимодействия с разными радикалами.

Как видно из рисунка, в отличие от более коротких эфиров (в частности, ЭА), вклад мономолекулярного распада в деструкцию молекулы ЭПе незначителен по сравнению с путями отщепления атома водорода радикалами. Согласно моделям, по этому пути расходуется около 7-8% топлива, и такой низкий вклад обусловлен длинной алкильной цепью. Можно ожидать, что в гомологическом ряду ЭЭЖК вклад мономолекулярного распада будет уменьшаться, так как с удлинением алкильной цепи увеличивается число центров для радикальных атак.

Таким образом, большая часть ЭПе в стехиометрическом пламени расходуется в реакциях отщепления атома Н основными радикалами пламени (H, OH, O и CH₃). При разработке нового механизма были учтены результаты последних исследований [78,120,121] кинетики отрыва атома водорода в эфирной группе ЭЭЖК (позиции *E* и *M*, Рисунок 3.1). Отрыв H от молекулы ЭПе в этих позициях ведёт к образованию топливных радикалов ЕРЕЕЈ и ЕРЕМЈ. 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 EPE2J в новом механизме оказался выше, чем вклад реакций, приводящих к образованию EPE3J и EPE4J: 26,7% (2) против 13,4% (3 и 4). Дальнейший распад радикала EPE2J приводит к образованию этилакрилата (C₅H₈O₂), который удалось измерить при низком давлении. По-видимому, увеличение вклада реакций образования EPE2J

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*.

Как видно из схемы, радикал EPE2J, помимо мономолекулярного распада, может изомеризоваться в другие топливные радикалы:

(1) $EPE2J \leftrightarrow EPEEJ$

(2) $EPE2J \leftrightarrow EPE5J$

(3) $EPE2J \leftrightarrow EPEMJ$

При этом в данных условиях вклад изомеризации (2) одинаков в обоих механизмах (24-25%), а вот вклады реакций (1) и (3) несколько отличаются: 44% (1) и 14,3% (3) согласно механизму Дэйма, и 65% (1) и 1,8% (3) в новом механизме.

Интегральный анализ путей превращения ЭПе в пламени при 1 атм (Рисунок 3.23) 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.

Из Рисунка 3.23 можно заметить, что увеличение давления влияет на распределение вкладов реакций изомеризации. Согласно механизму Дэйма, вклад реакции (1) увеличился с 44% до 63%, а согласно новому механизму он увеличился только на 5% с 65% при 50 Торр до 69,9% при атмосферном давлении. Вклад реакции (2) в механизме Дэйма уменьшился на 7,5%, а в новом механизме всего на 2,7%. Направление реакции (3) в механизме Дэйма вовсе поменяло направление при переходе к атмосферному давлению, и её вклад оказался совсем незначительным. Важно отметить, что в условиях низкого давления вклад реакции (3) по механизму Дэйма был достаточно заметным и составлял 14,3%. Анализ нового механизма показывает, что вклад реакции (3) наоборот увеличился на 5%, и направление изомеризации осталось таким же, что и при низком давлении.



Рисунок 3.23. 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.

Таким образом, использование уточнённых констант скорости реакций радикального отрыва Н в позициях 2 и *М* 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 C₀-C₄ соединений, заложенной в механизм AramcoMech 1.3. 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.

На недостаточную точность описания путей распада топлива указывает и тот факт, что обе модели занижают максимальную мольную долю валериановой кислоты (C₄H₉COOH) в каждом из экспериментов. Анализ путей превращения показал очень низкий вклад этого пути, меньше 10%. В стехиометрическом атмосферном пламени ЭБ, который имеет алкильную цепь длиной всего на один атом углерода меньше, чем этилпентаноат, вклад мономолекулярного распада составил 20%. Это вновь указывает на необходимость более точных расчётов констант скорости реакций отрыва Н и их соотношений между собой и мономолекулярным распадом.

3.3.2. Расчёт скорости ламинарного горения пламени этилпентаноата

Скорость распространения ламинарного пламени является одним из наиболее важных глобальных параметров горения с практической точки зрения. При этом экспериментальное измерение скоростей ламинарного горения в широком диапазоне условий является довольно сложной задачей, что вызывает большой интерес к точному численному моделированию данного параметра. В связи с этим, возник вопрос о точности описания новым механизмом экспериментальных данных по скорости ламинарного горения смесей ЭПе/воздух, опубликованных в работе Дэйма и соавторов [73].

На Рисунке 3.24. приведены результаты расчётов ламинарной скорости горения на основе нового кинетического механизма (красные линии) в сравнении

с экспериментальными данными (точки) и расчётами по модели Дэйма (чёрные линии). Эксперименты и соответствующие расчёты были выполнены для давлений 1, 3 и 5 атм, исходная температура смесей *T_i* составляла 423 К. Скорость горения измерялась в зависимости от коэффициента избытка горючего *φ*, который варьировался от 0,7 до 1,4 при давлениях 1 и 3 атм, и от 0,8 до 1,0 при давлении 5 атм. Экспериментальная погрешность измерений, заявленная авторами [73], составляла ±2 см/с.



Рисунок 3.24. Ламинарные скорости горения смесей ЭПе/воздух при различных коэффициентах избытка горючего и давлениях. Температура исходной смеси *T_i* = 423 К. Точки: экспериментальные данные [73]; чёрные линии: механизм Дэйма; красные линии: новый механизм.

Значения ламинарной скорости горения при атмосферном давлении, рассчитанные по новой модели, практически полностью совпадают с предсказаниями модели Дэйма. При этом наблюдается отличное согласие с экспериментом в бедной и околостехиометрической области. С увеличением избытка горючего, обе модели начинают немного завышать скорость горения, но наибольшее расхождение модельных расчётов с экспериментом в исследованном диапазоне ϕ не превышает 5 см/с.

При более высоких давлениях, предсказания новой модели несколько отличаются от расчётов по модели Дэйма. Как видно из Рисунка, формы расчётных кривых при 3 атм полностью совпадают, однако новый механизм предсказывает на 2-3 см/с более высокую скорость горения ЭПе, чем механизм Дэйма. Принимая во внимание невысокую точность измерений в работе Дэйма [73], относительно экспериментальных точек красная кривая проходит ближе к верхней границе экспериментальной погрешности, в то время как механизм Дэйма предсказывает значения по нижней границе. Аналогичное поведение расчётных кривых относительно экспериментальных данных наблюдается и при 5 атм. Таким образом, новая модель показывает хорошее согласие с экспериментом в пределах имеющейся точности. Важно отметить, что предсказания модели для 3 атм совпадают с экспериментом во всём диапазоне φ , в отличие от атмосферного пламени. К сожалению, экспериментальные данные при 5 атм получены всего для трёх смесей ЭПе/воздух, поэтому нет возможности проверить предсказания новой модели для богатой топливом смеси. Тем не менее, имеющиеся данные так же хорошо описываются новым механизмом в пределах экспериментальной погрешности.

Исходя из приведённого сравнения, можно утверждать, что новый механизм достаточно точно описывает экспериментальные данные по скорости горения смесей ЭПе/воздух, представленные в литературе. Полученный результат подтверждает состоятельность предложенного механизма горения ЭПе, однако для практического применения необходима проверка механизма на большем объёме экспериментальных данных, особенно при повышенных давлениях.

Новый механизм и механизм Дэйма показали близкие значения скорости ламинарного горения смесей ЭПе/воздух в широком диапазоне условий. При этом данные модели существенно отличаются друг от друга, так как имеют в своей основе разные субмеханизмы для описания кинетики превращений лёгких соединений. В связи с этим возник интерес к более глубокому исследованию сходств и различий моделей с точки зрения описания скорости горения ЭПе.



Рисунок 3.25. Наибольшие коэффициенты чувствительности скорости ламинарного горения к константам скорости реакций в новом механизме (сверху) и механизме Дэйма (снизу), рассчитанные для бедной (φ=0,7), стехиометрической (φ=1,0) и богатой (φ=1,4) смеси ЭПе/воздух. Чтобы решить эту задачу, было необходимо выделить в механизмах наиболее важные химические реакции, влияющие на скорость горения. Для этого был проведён анализ коэффициентов чувствительности скорости горения к константам скорости реакций, заложенных в новом механизме. Для удобства сравнения анализ был выполнен аналогично тому, как это сделано в работе Дэйма и соавторов [73]: для бедного (φ =0,7), стехиометрического (φ =1,0) и богатого (φ =1,4) пламени при атмосферном давлении и T_i =423 К. Полученные коэффициенты представлены на Рисунке 3.25 в сравнении коэффициентами чувствительности из работы Дэйма и соавторов. На Рисунке приведены элементарные химические реакции, к константам скорости, которых оказалась наибольшая (по модулю) чувствительность.

Очевидно, что скорость горения сильнее всего зависит от скорости реакции разветвления H+O₂ ↔ OH+O, что и продемонстрировал анализ механизмов. Однако в новом механизме чувствительность к константе скорости этой реакции в среднем на 20-30% выше, чем в механизме Дэйма. При этом значения самой константы тоже отличаются. Другой наиболее важной реакцией является реакция CO+OH ↔ CO₂+H, что тоже было ожидаемо. Данная реакция имеет одинаковую константу скорости в обоих механизмах, и чувствительность к этой реакции, как видно, оказалась одинаковой. Помимо этих двух реакций, наиболее важными реакциями в механизмах являются реакции рекомбинации радикалов:

 $H+O_2+M \leftrightarrow HO_2+M$ $H+OH+M \leftrightarrow H_2O+M$

 $\text{HCO+H}\leftrightarrow\text{CO+H}_2$

Таким образом, как и в случае более коротких эфиров [71], скорость ламинарного горения пламени ЭПе контролируется базовой кинетикой H₂/O₂ и кинетикой лёгких C₀-C₂ углеводородов. К сожалению, несмотря на значительные усилия, сосредоточенные на исследовании кинетики превращений лёгких соединений, в научном сообществе до сих пор нет единого представления о протекающих процессах. Как следствие, на данный момент не существует общепринятого набора констант скорости реакций для базовой химии горения водорода и лёгких углеводородов [126], и разные исследовательские группы
используют свои собственные наработки для описания базовой кинетики в механизмах.

В механизме Дэйма и механизме AramcoMech 1.3, который лежит в основе нового механизма, наборы кинетических параметров базовой химии заметно отличаются, особенно с точки зрения зависимости от давления. Это выражается в точности описания моделями профилей мольной доли С2-С4 углеводородов. Анализ чувствительности показывает, что кинетика превращений ацетилена в винильный радикал играет более важную роль в новом механизме, чем в модели Дэйма, особенно в условиях богатого топливом пламени. Учитывая, что константа скорости реакции $C_2H_2+H(+M) \leftrightarrow C_2H_3(+M)$ имеет явную зависимость от давления, различия в химии образования и расходования ацетилена могут отвечать за расхождения в предсказаниях скорости горения моделями при повышенных давлениях. Стоит отметить, что во всех исследованных пламёнах новый механизм наиболее точно описывал профиль мольной доли ацетилена. Можно предположить, что благодаря AramcoMech 1.3 кинетика цепочки превращений $C_2H_4 \rightarrow C_2H_3 \rightarrow C_2H_2$ в новом механизме описывается лучше.

В целом новый механизм показал хорошую предсказательную способность при разных давлениях и в широком диапазоне φ . Несмотря на различия кинетических параметров, заложенных в механизм Дэйма и новый механизм, из имеющихся данных невозможно сделать однозначный вывод о большей точности одного или другого механизма в предсказании скорости горения пламён ЭПе. По этой причине дополнительные экспериментальные исследования скорости ламинарного горения ЭПе при повышенных давлениях представляют большой практический и академический интерес. Стоит также отметить, что особый интерес представляет исследование скорости горения смесей ЭПе с модельными компонентами бензинового и дизельного топлива.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

- 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.
- 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.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ

- ГХ газовая хроматография
- ГХ/МС газовая хромато-масс-спектрометрия
- *ДВС* двигатель внутреннего сгорания
- МА метилацетат
- МБ метилбутаноат
- МОСИ метод отношений сечений ионизации
- МПМС молекулярно-пучковая масс-спектрометрия
- МС масс-спектрометрия
- МЭЖК метиловые эфиры жирных кислот
- ПИ потенциалов ионизации
- ПИД пламенно-ионизационный детектор
- ЦАП цифро-аналоговые преобразователи
- ЭА этилацетат
- ЭБ этилбутаноат
- ЭИЭ энергия ионизирующих электронов
- ЭЛ этиллевулинат
- ЭП этилпропаноат
- ЭПЕ этилпропеноат
- ЭПе этилпентаноат
- ЭФ этилформиат
- ЭЭЖК этиловые эфиры жирных кислот

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Lange J.-P. et al. Valeric Biofuels: A Platform of Cellulosic Transportation Fuels // Angew. Chem. Int. Ed. – 2010. – Vol. 49, № 26. – P. 4479–4483.
- Dabbagh H.A. et al. The influence of ester additives on the properties of gasoline // Fuel. – 2013. – Vol. 104. – P. 216–223.
- Contino F. et al. Engine Performances and Emissions of Second-Generation Biofuels in Spark Ignition Engines: The Case of Methyl and Ethyl Valerates // SAE Tech. Pap. – 2013. – Vol. 2013-24–0098.
- Atabani A.E. et al. A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics // Renew. Sustain. Energy Rev. 2012. Vol. 16, № 4. P. 2070–2093.
- 5. Knothe G. Biodiesel fuels // Prog. Energy Combust. Sci. 2017. Vol. 58. P. 36–59.
- Agarwal A.K., Gupta J.G., Dhar A. Potential and challenges for large-scale application of biodiesel in automotive sector // Prog. Energy Combust. Sci. – 2017. – Vol. 61. – P. 113–149.
- Mofijur M. et al. Chapter Fourteen Assessment of Physical, Chemical, and Tribological Properties of Different Biodiesel Fuels // Clean Energy for Sustainable Development / ed. Rasul M.G., Azad A. kalam, Sharma S.C. – Academic Press, 2017. – P. 441–463.
- Agarwal A.K. Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines // Prog. Energy Combust. Sci. 2007. Vol. 33, № 3. P. 233–271.
- Chauhan B.S. et al. Practice of diesel fuel blends using alternative fuels: A review // Renew. Sustain. Energy Rev. – 2016. – Vol. 59. – P. 1358–1368.
- Bergthorson J.M., Thomson M.J. A review of the combustion and emissions properties of advanced transportation biofuels and their impact on existing and future engines // Renew. Sustain. Energy Rev. – 2015. – Vol. 42. – P. 1393–1417.
- 11. Bozbas K. Biodiesel as an alternative motor fuel: Production and policies in the European Union // Renew. Sustain. Energy Rev. 2008. Vol. 12, № 2. P. 542–552.

- Кугучин К., Алеханова Е. Мировая индустрия биотоплива: общая характеристика, история и факторы развития отрасли // Риск Ресурсы Информация Снабжение Конкуренция. Институт исследования товародвижения и конъюнктуры оптового рынка, 2012. № 1. Р. 199–204.
- Biofuels Mandates Around the World: 2012 : Biofuels Digest [Electronic resource]. –
 URL: http://www.biofuelsdigest.com/bdigest/2012/11/22/biofuels-mandatesaround-the-world-2012/ (accessed: 22.06.2020).
- 14. Joo H., Kumar A. World Biodiesel Policies and Production. CRC Press, 2019. 190 p.
- Meher L.C., Vidya Sagar D., Naik S.N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review // Renew. Sustain. Energy Rev. – 2006. – Vol. 10, № 3. – P. 248–268.
- Nigam P.S., Singh A. Production of liquid biofuels from renewable resources // Prog. Energy Combust. Sci. – 2011. – Vol. 37, № 1. – P. 52–68.
- Yusoff M.F.M., Xu X., Guo Z. Comparison of Fatty Acid Methyl and Ethyl Esters as Biodiesel Base Stock: a Review on Processing and Production Requirements // J. Am. Oil Chem. Soc. – 2014. – Vol. 91, № 4. – P. 525–531.
- Gutiérrez L.F., Sánchez Ó.J., Cardona C.A. Process integration possibilities for biodiesel production from palm oil using ethanol obtained from lignocellulosic residues of oil palm industry // Bioresour. Technol. – 2009. – Vol. 100, № 3. – P. 1227–1237.
- Brunschwig C., Moussavou W., Blin J. Use of bioethanol for biodiesel production // Prog. Energy Combust. Sci. – 2012. – Vol. 38, № 2. – P. 283–301.
- Verma P., Sharma M.P. Review of process parameters for biodiesel production from different feedstocks // Renew. Sustain. Energy Rev. – 2016. – Vol. 62. – P. 1063– 1071.
- Encinar J.M., González J.F., Rodríguez-Reinares A. Ethanolysis of used frying oil. Biodiesel preparation and characterization // Fuel Process. Technol. – 2007. – Vol. 88, № 5. – P. 513–522.
- Mendow G., Veizaga N.S., Querini C.A. Ethyl ester production by homogeneous alkaline transesterification: Influence of the catalyst // Bioresour. Technol. 2011. Vol. 102, № 11. P. 6385–6391.

- Li Q. et al. Ethanol as the acyl acceptor for biodiesel production // Renew. Sustain. Energy Rev. – 2013. – Vol. 25. – P. 742–748.
- 24. Makareviciene V., Janulis P. Environmental effect of rapeseed oil ethyl ester // Renew. Energy. 2003. Vol. 28, № 15. P. 2395–2403.
- Stamenković O.S., Veličković A.V., Veljković V.B. The production of biodiesel from vegetable oils by ethanolysis: Current state and perspectives // Fuel. 2011. Vol. 90, № 11. P. 3141–3155.
- Reyero I. et al. Kinetics of the NaOH-catalyzed transesterification of sunflower oil with ethanol to produce biodiesel // Fuel Process. Technol. – 2015. – Vol. 129. – P. 147–155.
- 27. Kim M. et al. The synergistic effect of alcohol mixtures on transesterification of soybean oil using homogeneous and heterogeneous catalysts // Appl. Catal. Gen. 2010. Vol. 378, № 2. P. 134–143.
- 28. Santori G. et al. A review analyzing the industrial biodiesel production practice starting from vegetable oil refining // Appl. Energy. 2012. Vol. 92. P. 109–132.
- The current status of biofuels in the European Union, their environmental impacts and future prospects / ed. Deutsche Akademie der Naturforscher Leopoldina. – Halle (Saale), 2012. – 37 p.
- Singh D. et al. A review on feedstocks, production processes, and yield for different generations of biodiesel // Fuel. – 2020. – Vol. 262. – P. 116553.
- Hajjari M. et al. A review on the prospects of sustainable biodiesel production: A global scenario with an emphasis on waste-oil biodiesel utilization // Renew. Sustain. Energy Rev. 2017. Vol. 72. P. 445–464.
- Hill J. et al. Environmental, economic, and energetic costs and benefits of biodiesel and ethanol biofuels // Proc. Natl. Acad. Sci. – 2006. – Vol. 103, № 30. – P. 11206– 11210.
- Chapagain B.P., Yehoshua Y., Wiesman Z. Desert date (Balanites aegyptiaca) as an arid lands sustainable bioresource for biodiesel // Bioresour. Technol. 2009. Vol. 100, № 3. P. 1221–1226.
- 34. Atabani A.E. et al. Non-edible vegetable oils: A critical evaluation of oil extraction, fatty acid compositions, biodiesel production, characteristics, engine performance

and emissions production // Renew. Sustain. Energy Rev. – 2013. – Vol. 18. – P. 211–245.

- 35. Öner C., Altun Ş. Biodiesel production from inedible animal tallow and an experimental investigation of its use as alternative fuel in a direct injection diesel engine // Appl. Energy. 2009. Vol. 86, № 10. P. 2114–2120.
- 36. Montefrio M.J., Xinwen T., Obbard J.P. Recovery and pre-treatment of fats, oil and grease from grease interceptors for biodiesel production // Appl. Energy. 2010. Vol. 87, № 10. P. 3155–3161.
- Gebremariam S.N., Marchetti J.M. Economics of biodiesel production: Review // Energy Convers. Manag. – 2018. – Vol. 168. – P. 74–84.
- Riazi B. et al. Renewable diesel from oils and animal fat waste: implications of feedstock, technology, co-products and ILUC on life cycle GWP // Resour. Conserv. Recycl. – 2020. – Vol. 161. – P. 104944.
- Abomohra A.E.-F. et al. Potential of fat, oil and grease (FOG) for biodiesel production: A critical review on the recent progress and future perspectives // Prog. Energy Combust. Sci. – 2020. – Vol. 81. – P. 100868.
- Talebian-Kiakalaieh A., Amin N.A.S., Mazaheri H. A review on novel processes of biodiesel production from waste cooking oil // Appl. Energy. – 2013. – Vol. 104. – P. 683–710.
- 41. Chisti Y. Chapter 1 Introduction to algal fuels // Biofuels from Algae (Second Edition) / ed. Pandey A. et al. Elsevier, 2019. P. 1–31.
- Mata T.M., Martins A.A., Caetano Nidia.S. Microalgae for biodiesel production and other applications: A review // Renew. Sustain. Energy Rev. – 2010. – Vol. 14, № 1. – P. 217–232.
- 43. Milano J. et al. Microalgae biofuels as an alternative to fossil fuel for power generation // Renew. Sustain. Energy Rev. 2016. Vol. 58. P. 180–197.
- 44. Suganya T. et al. Macroalgae and microalgae as a potential source for commercial applications along with biofuels production: A biorefinery approach // Renew. Sustain. Energy Rev. 2016. Vol. 55. P. 909–941.
- 45. Chisti Y. Fuels from microalgae // Biofuels. Taylor & Francis, 2010. Vol. 1, № 2. –
 P. 233–235.

- 46. Malcata F.X. Microalgae and biofuels: A promising partnership? // Trends Biotechnol. 2011. Vol. 29, № 11. P. 542–549.
- 47. Mubarak M., Shaija A., Suchithra T.V. A review on the extraction of lipid from microalgae for biodiesel production // Algal Res. 2015. Vol. 7. P. 117–123.
- 48. Chisti Y. Constraints to commercialization of algal fuels // J. Biotechnol. 2013. –
 Vol. 167, № 3. P. 201–214.
- 49. Rawat I. et al. Biodiesel from microalgae: A critical evaluation from laboratory to large scale production // Appl. Energy. 2013. Vol. 103. P. 444–467.
- Kumar M. et al. Algae as potential feedstock for the production of biofuels and valueadded products: Opportunities and challenges // Sci. Total Environ. – 2020. – Vol. 716. – P. 137116.
- Aransiola E.F. et al. A review of current technology for biodiesel production: State of the art // Biomass Bioenergy. – 2014. – Vol. 61. – P. 276–297.
- Mahmudul H.M. et al. Production, characterization and performance of biodiesel as an alternative fuel in diesel engines – A review // Renew. Sustain. Energy Rev. – 2017. – Vol. 72. – P. 497–509.
- Tabatabaei M. et al. Reactor technologies for biodiesel production and processing: A review // Prog. Energy Combust. Sci. – 2019. – Vol. 74. – P. 239–303.
- 54. Knothe G. Biodiesel and renewable diesel: A comparison // Prog. Energy Combust.
 Sci. 2010. Vol. 36, № 3. P. 364–373.
- 55. Lin L. et al. Opportunities and challenges for biodiesel fuel // Appl. Energy. 2011. –
 Vol. 88, № 4. P. 1020–1031.
- 56. Coniglio L. et al. Combustion chemical kinetics of biodiesel and related compounds (methyl and ethyl esters): Experiments and modeling – Advances and future refinements // Prog. Energy Combust. Sci. – 2013. – Vol. 39, № 4. – P. 340–382.
- 57. Battin-Leclerc F. Detailed chemical kinetic models for the low-temperature combustion of hydrocarbons with application to gasoline and diesel fuel surrogates // Prog. Energy Combust. Sci. 2008. Vol. 34, № 4. P. 440–498.
- Pitz W.J., Mueller C.J. Recent progress in the development of diesel surrogate fuels // Prog. Energy Combust. Sci. – 2011. – Vol. 37, № 3. – P. 330–350.

- 59. Cavallotti C., Pelucchi M., Frassoldati A. Analysis of acetic acid gas phase reactivity: Rate constant estimation and kinetic simulations // Proc. Combust. Inst. – 2019. – Vol. 37, № 1. – P. 539–546.
- Dagaut P., Smoucovit N., Cathonnet M. Methyl Acetate Oxidation in a JSR: Experimental and Detailed Kinetic Modeling Study // Combust. Sci. Technol. – Taylor & Francis, 1997. – Vol. 127, № 1–6. – P. 275–291.
- 61. Gasnot L., Decottignies V., Pauwels J.F. Kinetics modelling of ethyl acetate oxidation in flame conditions // Fuel. 2005. Vol. 84, № 5. P. 505–518.
- 62. Osswald P. et al. Isomer-Specific Fuel Destruction Pathways in Rich Flames of Methyl Acetate and Ethyl Formate and Consequences for the Combustion Chemistry of Esters // J. Phys. Chem. A. – 2007. – Vol. 111, № 19. – P. 4093–4101.
- 63. Westbrook C.K. et al. A detailed chemical kinetic reaction mechanism for oxidation of four small alkyl esters in laminar premixed flames // Proc. Combust. Inst. 2009. Vol. 32, № 1. P. 221–228.
- 64. Zhang Y., Yang Y., Boehman A.L. Premixed ignition behavior of C9 fatty acid esters: A motored engine study // Combust. Flame. 2009. Vol. 156, № 6. P. 1202–1213.
- 65. Metcalfe W.K. et al. Experimental and Modeling Study of C5H10O2 Ethyl and Methyl Esters // J. Phys. Chem. A. 2007. Vol. 111, № 19. P. 4001–4014.
- 66. Metcalfe W.K. et al. A jet-stirred reactor and kinetic modeling study of ethyl propanoate oxidation // Combust. Flame. 2009. Vol. 156, № 1. P. 250–260.
- 67. Akih-Kumgeh B. Experimental and Modeling Study of Trends in the High-Temperature Ignition of Methyl and Ethyl Esters // Energy Fuels. 2011. Vol. 25, Nº 10. P. 4345–4356.
- 68. Ren W. et al. Experimental and Modeling Study of the Thermal Decomposition of C3–
 C5 Ethyl Esters Behind Reflected Shock Waves // J. Phys. Chem. A. 2014. Vol. 118,
 № 10. P. 1785–1798.
- 69. Hakka M.H. et al. Oxidation of methyl and ethyl butanoates // Int. J. Chem. Kinet. –
 2010. Vol. 42, № 4. P. 226–252.
- Bennadji H. et al. Experimental and kinetic modeling study of ethyl butanoate oxidation in a laminar tubular plug flow reactor // Fuel. – 2011. – Vol. 90, № 11. – P. 3237–3253.

- 71. Wang Y.L. et al. Oxidation of small alkyl esters in flames // Combust. Flame. 2014. –
 Vol. 161, № 3. P. 810–817.
- 72. Dayma G. et al. Laminar Burning Velocities of C4–C7 Ethyl Esters in a Spherical Combustion Chamber: Experimental and Detailed Kinetic Modeling // Energy Fuels.
 2012. Vol. 26, № 11. P. 6669–6677.
- 73. 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.
- 74. Gasnot L., Decottignies V., Pauwels J.F. Ethyl acetate oxidation in flame condition: an experimental study // Fuel. 2004. Vol. 83, № 4–5. P. 463–470.
- 75. Schwartz W.R., McEnally C.S., Pfefferle L.D. Decomposition and Hydrocarbon Growth Processes for Esters in Non-Premixed Flames // J. Phys. Chem. A. – 2006. – Vol. 110, № 21. – P. 6643–6648.
- 76. Yang B. et al. Fuel-specific influences on the composition of reaction intermediates in premixed flames of three C5H1002 ester isomers // Phys. Chem. Chem. Phys. 2011. Vol. 13, № 15. P. 6901–6913.
- 77. Yang B. et al. Photoionization mass spectrometry and modeling study of premixed flames of three unsaturated C5H8O2 esters // Proc. Combust. Inst. 2013. Vol. 34, Nº 1. P. 443–451.
- Sun W. et al. Experimental and modeling efforts towards a better understanding of the high-temperature combustion kinetics of C3C5 ethyl esters // Combust. Flame. – 2017. – Vol. 185. – P. 173–187.
- 79. Knyazkov D.A. et al. Photoionization mass spectrometry and modeling study of a low-pressure premixed flame of ethyl pentanoate (ethyl valerate) // Proc. Combust. Inst. 2017. Vol. 36, № 1. P. 1185–1192.
- Katshiatshia H.M., Dias V., Jeanmart H. Experimental and Numerical Study of Ethyl Valerate Flat Flames at Low Pressure // Combust. Sci. Technol. – 2018. – Vol. 190, № 4. – P. 632–662.
- Boot M. Biofuels from Lignocellulosic Biomass // Biofuels from Lignocellulosic Biomass. – John Wiley & Sons, Ltd, 2016. – P. 209–214.

- 82. Zhou J. et al. Preparation of valeric acid and valerate esters from biomass-derived levulinic acid using metal triflates + Pd/C // Green Chem. 2018. Vol. 20, № 17. P. 3974–3980.
- B3. Ghosh M.K. et al. The combustion kinetics of the lignocellulosic biofuel, ethyl levulinate // Combust. Flame. – 2018. – Vol. 193. – P. 157–169.
- Ghosh M.K., Howard M.S., Dooley S. Accurate and standard thermochemistry for oxygenated hydrocarbons: A case study of ethyl levulinate // Proc. Combust. Inst. – 2019. – Vol. 37, № 1. – P. 337–346.
- Lei T. et al. Performance of a Diesel Engine with Ethyl Levulinate-Diesel Blends: A Study using Grey Relational Analysis: 2 // BioResources. – 2013. – Vol. 8, № 2. – P. 2696–2707.
- 86. Herbinet O., Pitz W.J., Westbrook C.K. Detailed chemical kinetic oxidation mechanism for a biodiesel surrogate // Combust. Flame. 2008. Vol. 154, № 3. P. 507–528.
- 87. Westbrook C.K. et al. Detailed chemical kinetic reaction mechanisms for soy and rapeseed biodiesel fuels // Combust. Flame. 2011. Vol. 158, № 4. P. 742–755.
- 88. Herbinet O. et al. Modeling study of the low-temperature oxidation of large methyl esters from C11 to C19 // Proc. Combust. Inst. 2011. Vol. 33, № 1. P. 391–398.
- 89. Russian Federation [Electronic resource] // Sigma-Aldrich. URL: https://www.sigmaaldrich.com/russian-federation.html (accessed: 30.01.2020).
- 90. Botha J. P., Spalding Dudley Brian, Egerton Alfred Charles. The laminar flame speed of propane/air mixtures with heat extraction from the flame // Proc. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Sci. – 1954. – Vol. 225, № 1160. – P. 71–96.
- 91. Korobeinichev O.P. et al. The destruction chemistry of organophosphorus compounds in flames—I: quantitative determination of final phosphorus-containing species in hydrogen-oxygen flames // Combust. Flame. 1999. Vol. 118, № 4. P. 718–726.
- 92. Knyazkov D.A., Shmakov A.G., Korobeinichev O.P. Application of molecular beam mass spectrometry in studying the structure of a diffusive counterflow flame of CH4/N2 and O2/N2 doped with trimethylphosphate // Combust. Flame. 2007. Vol. 151, № 1. P. 37–45.

- 93. Gerasimov I.E. et al. Structure of atmospheric-pressure fuel-rich premixed ethylene flame with and without ethanol // Combust. Flame. 2012. Vol. 159, № 5. P. 1840–1850.
- 94. Dmitriev A.M. et al. Structure of CH4/O2/Ar flames at elevated pressures studied by flame sampling molecular beam mass spectrometry and numerical simulation // Combust. Flame. – 2015. – Vol. 162, № 10. – P. 3946–3959.
- 95. Dmitriev A.M. et al. The effect of methyl pentanoate addition on the structure of premixed fuel-rich n-heptane/toluene flame at atmospheric pressure // Combust. Flame. 2015. Vol. 162, № 5. P. 1964–1975.
- 96. Knyazkov D.A. et al. The effect of methyl pentanoate addition on the structure of a non-premixed counterflow n-heptane/O2 flame // Energy Fuels. 2018.
- 97. Korobeinichev O.P. et al. Substantiation of the probe mass-spectrometric method for studying the structure of flames with narrow combustion zones // Combust. Explos. Shock Waves. – 1985. – Vol. 21, № 5. – P. 524–530.
- Korobeinichev O.P. Dynamic flame probe mass spectrometry and condensed-system decomposition // Combust. Explos. Shock Waves. – 1987. – Vol. 23, № 5. – P. 565– 576.
- 99. Informatics N.O. of D. and. NIST Chemistry WebBook [Electronic resource]. URL: https://webbook.nist.gov/chemistry/ (accessed: 03.12.2019).
- 100.Cool T.A. et al. Studies of a fuel-rich propane flame with photoionization mass spectrometry // Proc. Combust. Inst. 2005. Vol. 30, № 1. P. 1681–1688.
- 101.Engine Emissions: Pollutant Formation and Measurement / ed. Springer G. Springer US, 1973.
- 102.Y.-K. Kim, K.K. Irikura, M.E. Rudd, M.A. Ali, P.M. Stone. Electron-Impact Cross Sections for Ionization and Excitation Database [Electronic resource] // NIST. – 2009. – URL: https://www.nist.gov/pml/electron-impact-cross-sections-ionization-andexcitation-database (accessed: 26.10.2016).
- 103.Skovorodko P.A. et al. Experimental and numerical study of thermocouple-induced perturbations of the methane flame structure // Combust. Flame. – 2012. – Vol. 159, № 3. – P. 1009–1015.

- 104.Kaskan W.E. The dependence of flame temperature on mass burning velocity // Proc. Combust. Inst. 1957. Vol. 6, № 1. P. 134–143.
- 105. Tereshchenko A.G. et al. Perturbations of the flame structure due to a thermocouple.
 I. Experiment // Combust. Explos. Shock Waves. 2011. Vol. 47, № 4. P. 403–413.
- 106.Kee R.J., Rupley F.M., Miller J.A. Chemkin-II: A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas-Phase Chemical Kinetics: SAND-89-8009. – Sandia National Labs., Livermore, CA (USA), 1989.
- 107.Ansys Chemkin-Pro: Combustion Simulation Software [Electronic resource]. URL: https://www.ansys.com/products/fluids/ansys-chemkin-pro (accessed: 13.03.2020).
- 108.Cantera: An Object-oriented Software Toolkit for Chemical Kinetics, Thermodynamics, and Transport Processes | Zenodo [Electronic resource]. – URL: https://zenodo.org/record/1174508#.XmtYeKP7SUk (accessed: 13.03.2020).
- 109.Cuoci A. et al. Formation of soot and nitrogen oxides in unsteady counterflow diffusion flames // Combust. Flame. 2009. Vol. 156, № 10. P. 2010–2022.
- 110.Cuoci A. et al. A computational tool for the detailed kinetic modeling of laminar flames: Application to C2H4/CH4 coflow flames // Combust. Flame. 2013. Vol. 160, № 5. P. 870–886.
- 111.Ranzi E. et al. Reduced Kinetic Schemes of Complex Reaction Systems: Fossil and Biomass-Derived Transportation Fuels // Int. J. Chem. Kinet. – 2014. – Vol. 46, № 9. – P. 512–542.
- 112. Chemical Workbench integrated software tool for kinetic mechanism development, reactor modeling and conceptual design [Electronic resource]. – URL: http://www.kintechlab.com/products/chemical-workbench/ (accessed: 13.03.2020).
- 113.ITV -FlameMaster [Electronic resource]. URL: https://www.itv.rwthaachen.de/en/downloads/flamemaster/ (accessed: 13.03.2020).
- 114.Cosilab Home [Electronic resource]. URL: https://www.rotexo.com/index.php/en/ (accessed: 13.03.2020).

- 115.Dagaut P., Togbé C. Experimental and Modeling Study of the Kinetics of Oxidation of Ethanol–Gasoline Surrogate Mixtures (E85 Surrogate) in a Jet-Stirred Reactor // Energy Fuels. – 2008. – Vol. 22, № 5. – P. 3499–3505.
- 116.Sarathy S.M. et al. An experimental and kinetic modeling study of n-butanol combustion // Combust. Flame. 2009. Vol. 156, № 4. P. 852–864.
- 117. Dayma G., Togbé C., Dagaut P. Experimental and Detailed Kinetic Modeling Study of Isoamyl Alcohol (Isopentanol) Oxidation in a Jet-Stirred Reactor at Elevated Pressure // Energy Fuels. – 2011. – Vol. 25, № 11. – P. 4986–4998.
- 118.Ahmed A. et al. Small ester combustion chemistry: Computational kinetics and experimental study of methyl acetate and ethyl acetate // Proc. Combust. Inst. 2018.
- 119.Metcalfe W.K. et al. A Hierarchical and Comparative Kinetic Modeling Study of C1 –
 C2 Hydrocarbon and Oxygenated Fuels // Int. J. Chem. Kinet. 2013. Vol. 45, № 10.
 P. 638–675.
- 120.Wang Q.-D. et al. Theoretical and kinetic study of the hydrogen atom abstraction reactions of ethyl esters with hydrogen radicals // Chem. Phys. Lett. – 2014. – Vol. 616–617. – P. 109–114.
- 121.Mendes J., Zhou C.-W., Curran H.J. Theoretical Study of the Rate Constants for the Hydrogen Atom Abstraction Reactions of Esters with •OH Radicals // J. Phys. Chem.
 A. 2014. Vol. 118, № 27. P. 4889–4899.
- 122. Tan T. et al. Ab initio kinetics studies of hydrogen atom abstraction from methyl propanoate // Phys. Chem. Chem. Phys. 2016. Vol. 18, № 6. P. 4594–4607.
- 123.Marinov N.M. A detailed chemical kinetic model for high temperature ethanol oxidation // Int. J. Chem. Kinet. 1999. Vol. 31, № 3. P. 183–220.
- 124.Bolshova T. et al. Flame structure and a compact reaction mechanism for combustion of dimethyl ether at atmospheric pressure // Fuel. 2019. Vol. 255. P. 115752.
- 125.Dias V., Katshiatshia H.M., Jeanmart H. The influence of ethanol addition on a rich premixed benzene flame at low pressure // Combust. Flame. 2014. Vol. 161, № 9. P. 2297–2304.
- 126.Curran H.J. Developing detailed chemical kinetic mechanisms for fuel combustion // Proc. Combust. Inst. – 2019. – Vol. 37, № 1. – P. 57–81.

- 127.CDC The National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) [Electronic resource]. 2020. URL: https://www.cdc.gov/niosh/index.htm (accessed: 31.10.2020).
- 128.Lange's handbook of chemistry. 15. ed / ed. Dean J.A., Lange N.A. New York, NY: McGraw-Hill, 1999.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Таблица измеренных в атмосферных пламёнах соединений, их потенциалы ионизации, соответствующие энергии ионизирующих электронов в эксперименте, метод калибровки и точность определения мольной доли.

М/Z – отношение массы иона к заряду

(* массовый пик, по которому определялась мольная доля соединения);

- ПИ потенциал ионизации соединения
- ЭИЭ энергия ионизующих электронов, использованная в экспериментах
- *X*_{*i*} мольная доля *i*-го соединения

M/Z (m/z*)	Формула	Название	ПИ, эВ	ЭИЭ, эВ	Метод калибровки	Погрешность определения X _i	Пламя
1	Н	атомарный водород	13,6	16,65	МОСИ по Н2	±50 %	ЭА, ЭПе
2	H ₂	водород	15,43	20	прямая	±30%	ЭБ, ЭПе
15	CH ₃	метильный радикал	9,84	13,2	МОСИ по СН4	±50 %	ЭА, ЭБ, ЭПе
16	CH ₄	метан	14,25	15,4	прямая	±30%	ЭА, ЭБ, ЭПе
17	ОН	гидроксильный радикал	13,17	16,65	МОСИ по H ₂ O	±50 %	ЭА, ЭБ, ЭПе
18	H_2O	вода	12,62	15,4	прямая	±15%	ЭА, ЭБ, ЭПе
26	C_2H_2	ацетилен	11,4	12,3	МОСИ по С ₂ Н ₄	±30%	ЭА, ЭБ, ЭПе

$M/Z(m/z^{*})$	Формула	Название	ПИ, эВ	ЭИЭ, эВ	Метод	Погрешность определения X _i	Пламя	
					калибровки			
28	C_2H_4	этилен	10,51	12,3	прямая	±30%	ЭА, ЭБ, ЭПе	
28	CO	угарный газ	14,01	15,4	прямая	±15%	ЭА, ЭБ, ЭПе	
30	CH ₂ O	формальдегид	10,88	11,5	МОСИ по СО	±50 %	ЭА, ЭБ, ЭПе	
30	C_2H_6	этан	11,52	12,3	прямая	±30%	ЭА, ЭБ, ЭПе	
32	02	кислород	12,07	14,35	прямая	±15%	ЭА, ЭБ, ЭПе	
40	Ar	аргон	15,76	16,2	прямая	±15%	ЭА, ЭБ, ЭПе	
40	C_3H_4	аллен	10,22	12,3	МОСИ по О2	±50 %	ЭБ, ЭПе	
		пропин	10,48		не разделены			
42	C_3H_6	пропен	9,73	122	МОСИ по СО2	+50.06	ЭА, ЭБ, ЭПе	
	CH ₂ CO	кетен	9,62	12,3	не разделены	130 %		
44	CH ₃ CHO	ацетальдегид	10,23	10,9	МОСИ по СО ₂	±50 %	ЭА, ЭБ, ЭПе	
44	C_3H_8	пропан	10,94	12,3	прямая		ЭА, ЭБ, ЭПе	
44	CO ₂	углекислый газ	13,78	15,4	прямая	±15%	ЭА, ЭБ, ЭПе	
54	C_4H_6	1,3-бутадиен	9,07 [127]	12,3	прямая	±30%	ЭБ, ЭПе	
56	C ₄ H ₈	1-бутен	9,86	_ 12,3	100	прямая	+2004	25
		2-бутен	9,38		не разделены	13070	ענ	
60	CH₃COOH	уксусная кислота	10,65	12,3	прямая	±30%	ЭА	

1	2	6
1	. 4	σ

M/Z (m/z*)	Формула	Название	ПИ, эВ	ЭИЭ, эВ	Метод	Погрешность	Пламя
					калибровки	определения X _i	
88(60)	C ₃ H ₇ COOH	масляная кислота	10,17	12,3	прямая	±30%	ЭБ
88(43)	CH ₃ COOC ₂ H ₅	этилацетат	10,01	12,3	прямая	±15%	ЭА
102(60)	C ₄ H ₉ COOH	валериановая кислота	10,53	12,3	прямая	±30%	ЭПе
116(71)	$C_3H_7COOC_2H_5$	этилбутаноат	10,06	12,3	прямая	±15%	ЭБ
130(88)	$C_4H_9COOC_2H_5$	этилпентаноат	10,4 [128]	12,3	прямая	±15%	ЭПе

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Условия проведения ГХ-анализа.

Прибор	Agilent 7890 A				
Пота	V=2 мл				
петля	Т _{кран} =200°С				
Инжактор	Разделение 1:1				
инжектор	T=250°C				
П	0 мин : Выкл (газ-носитель проходит через две колонны)				
положение	3,7 мин: Вкл (газ-носитель не проходит через колонку HP-Molesieve)				
клипини	(60-150) мин: Выкл (газ-носитель проходит через две колонны)				
	HP-Plot Q (капиллярная колонка: 30 м×0,32 мм×20 мкм)				
Vo course	Газ-носитель: Не				
КОЛОНКИ	HP-Molesieve (30 м×0,53 мм×50 мкм)				
	Газ-носитель: Не				
Поток в	6 мл/мин->(65-155) мин 4 мл/мин->12 мл/мин до завершения				
колонке	0 мл/мин->(05-155) мин, 4 мл/мин->12 мл/мин до завершения				
Рожим	40°С->5,3 мин, 10°С/мин->150°С, 150°С->12 мин, 10°С/мин->190°С,				
нагрева	190°С->(5-120) мин, 20°С/мин- >70°С, 70°С->5 мин, 20°С/мин->190°С,				
naopoou	190°С->10 мин				
	T=400°C				
пил	Q _v (H ₂)=45 мл/мин				
Ш	Q _v (Air)=425 мл/мин				
	Q _v (He)=25 мл/мин				
	T=250°C				
ДТП	Q _v (He)=16 мл/мин (опорный)				
	Q _v (He)=5 мл/мин				
Метанатор	T=375°C				

Прибор	HP 5890 Series II			
Потая	V= 0,35 мл			
Пения	Т _{кран} = 255°С			
	Carbosphere			
Колонки	Газ-носитель: Ar			
	Q _v (Ar)= 6,6 мл/мин			
Режим	40°С->12 мин. 20°С/мин->250°С. 250°С->40 мин			
нагрева				
лтп	T=250°C			
<i>д</i> 111	Q _v (Ar)=22 мл/мин (опорный)			

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Таблица соединений, измеренных в экспериментах при низком давлении. Приведены времена удерживания, тип детектора, тип колонки и соответствующие калибровочные коэффициенты.

Формула	Название	Время удерживания, мин	Калибровочный коэффициент	Детектор
Agilent 7890 A				
CO ₂	углекислый газ	4,35	7916	FID
C ₂ H ₄	этилен	6,03	15356	FID
C ₂ H ₂	ацетилен	6,61	12319	FID
C ₂ H ₆	этан	7,24	14284	FID
H ₂ O	вода	11,88-12,24	282	TCD
C ₃ H ₆	пропен	12,53	24128	FID
C ₃ H ₈	пропан	12,93	23422	FID
a-C ₃ H ₄	аллен	13,19	18996	FID
CH ₂ O	формальдегид	13,47	7807	FID
p-C ₃ H ₄	пропин	13,48	18996	FID
CH ₃ CHO	ацетальдегид	15,30	15615	FID
iC ₄ H ₁₀	изо-бутан	16,31	31229	FID
1-C ₄ H ₈	1-бутен	16,68	31229	FID
1,3-C ₄ H ₆	1,3-бутадиен	16,84	31229	FID
nC ₄ H ₁₀	н-бутан	17,07	31229	FID
2-C ₄ H ₈	2-бутен	17,28	31229	FID
C ₂ H ₅ OH	этанол	18,41	15615	FID
CH ₃ COCH ₃	ацетон	20,34	23422	FID
$C_4H_8O_2$	этилацетат	30,79	31229	FID
CH₃COOH	уксусная кислота	35,21	31229	FID
C ₇ H ₁₄ O ₂	этилпентаноат	76,33	54651	FID

Формула	Название	Время удерживания, мин	Калибровочный коэффициент	Детектор
C4H9COOH	пентановая кислота	107,60	39037	FID
Ar*	аргон	120,57	684	TCD
CH ₄ *	метан	122,47	7807	FID
CO*	угарный газ	124,35	7567	FID
HP 5890 Series II				
H ₂	водород	8,35	3451	TCD
02	кислород	18,16	189	TCD

*зависит от времени метода

FID – пламенно-ионизационный детектор

TCD – детектор по теплопроводности