

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского
Сибирского отделения Российской академии наук

На правах рукописи

Герасимов Илья Евгеньевич

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИИ ГОРЕНИЯ БИОТОПЛИВ НА ОСНОВЕ СЛОЖНЫХ МЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ

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

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук, профессор
Коробейничев О.П.

Новосибирск – 2015

Содержание

СОДЕРЖАНИЕ	2
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	4
ВВЕДЕНИЕ	7
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР. ГОРЕНИЕ СЛОЖНЫХ МЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ И ДЕТАЛЬНЫЕ МЕХАНИЗМЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ИХ ОКИСЛЕНИЯ.....	12
1.1. ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТОПЛИВ НА ОСНОВЕ СЛОЖНЫХ МЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ В ДВИГАТЕЛЯХ ВНУТРЕННЕГО СГОРАНИЯ.....	12
1.2. ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ ГОРЕНИЯ И ОКИСЛЕНИЯ СЛОЖНЫХ МЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ.....	15
1.3. ИССЛЕДОВАНИЯ ДЕТАЛЬНЫХ МЕХАНИЗМОВ ГОРЕНИЯ И ОКИСЛЕНИЯ МОДЕЛЬНЫХ И РЕАЛЬНЫХ БИОДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ	18
1.3.1. Развитие механизмов окисления C_5 метиловых эфиров: метилбутаноата и метилкротоната	19
1.3.2. Механизмы окисления C_6 - C_{11} метиловых эфиров, как модельных биодизельных топлив	25
1.3.3. Моделирование окисления компонентов реальных биодизельных топлив и их смесей	32
ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ	36
ГЛАВА 2. МЕТОДИЧЕСКИЙ ПОДХОД.....	38
2.1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА	38
2.1.1. Свойства исследуемых веществ.....	38
2.1.2. Исследование структуры пламён методами молекулярно-пучковой масс- спектрометрии	38
2.1.2.1. Описание молекулярно-пучковой масс-спектрометрической установки, использованной в экспериментах при атмосферном давлении.....	39
2.1.2.2. Устройство плоской горелки	42

2.1.2.3. Описание молекулярно-пучковой масс-спектрометрической установки, использованной в экспериментах при низком давлении	44
2.1.2.4. Измерение масс-спектров и идентификация соединений	47
2.1.2.5. Обработка результатов	48
2.1.2.6. Расчёт функции отбора пробы	55
2.1.3. Методы измерения температуры пламён	56
2.1.3.1. Измерение температуры при атмосферном давлении.	56
2.1.3.2. Измерение температуры при низком давлении	57
2.1.4. Определение скорости распространения пламени методом горелки Маха-Хебра.....	59
2.2. МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ.....	61
2.2.1. Математическая постановка задачи.....	62
2.2.2. Детальные механизмы химических реакций.....	65
2.2.3. Метод построения детального механизма горения метиловых эфиров.....	66
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ	
ПЛАМЁН СЛОЖНЫХ МЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ.....	68
3.1. СТРУКТУРА ПЛАМЁН, ИССЛЕДОВАННЫХ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ.....	68
3.2. СТРУКТУРА ПЛАМЁН, ИССЛЕДОВАННЫХ ПРИ НИЗКОМ ДАВЛЕНИИ.....	73
3.3. СКОРОСТЬ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЁН ПРЕДВАРИТЕЛЬНО ПЕРЕМЕШАНЫХ СМЕСЕЙ МЕТИЛПЕНТАНОАТА С ВОЗДУХОМ	81
ГЛАВА 4. РЕЗУЛЬТАТЫ. АНАЛИЗ ДЕТАЛЬНЫХ МЕХАНИЗМОВ ГОРЕНИЯ	
СЛОЖНЫХ МЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ	83
4.1. АНАЛИЗ ПУТЕЙ ПРЕВРАЩЕНИЯ СЛОЖНЫХ МЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ В ПЛАМЁНАХ.....	83
4.2. АНАЛИЗ КОЭФФИЦИЕНТОВ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ СКОРОСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЕНИ.....	89
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....	94
ЛИТЕРАТУРА.....	96

Список использованных обозначений

ЛИФ – лазерно-индуцированная флуоресценция

МД – метилдеcanoат, $C_{11}H_{22}O_2$

МГ – метилгексаноат, $C_7H_{14}O_2$

МПе – метилпентаноат, $C_6H_{12}O_2$

МПМС – молекулярно-пучковая масс-спектрометрия

ПИ – потенциал ионизации

A_i – предэкспонент константы скорости i -ой реакции

b_i – температурный показатель степени константы скорости i -ой реакции

$c_p, (c_{pi})$ – теплоёмкость при постоянном давлении (i -го соединения)

c_p^0 – теплоёмкость при постоянном давлении в стандартном состоянии

D – фактор разделения масс

D_{ij} – бинарный коэффициент диффузии i -го вещества относительно j -го вещества

D^M_i – коэффициент диффузии i -го вещества относительно усреднённой смеси

D^T_i – коэффициент термодиффузии i -го вещества

d – диаметр термопары

E – энергия ионизирующих частиц

E_{ai} – энергия активации константы скорости i -ой реакции

F – функция отбора пробы

FKT – нормированная функция отбора пробы

H^0_T – энтальпия образования вещества в стандартном состоянии

h_i – удельная энтальпия i -го вещества

I_i – интенсивность регистрируемого сигнала от i -го типа ионов

j_i – диффузионный поток i -го вещества

k_i – константа скорости i -ой реакции

M – средняя молярная масса газовой смеси

m_i – молярная масса i -го соединения

m/z – отношение массы иона к его заряду

N – количество молекул отбираемых пробоотборником

N_a – число Авогадро

P – давление

Q – объёмный расход газовой смеси

q_r – тепловой поток

R – универсальная газовая постоянная

S – площадь сечения

S_i – коэффициент чувствительности установки к молекулам i -го соединения

S_L – скорость свободного распространения пламени

S_P – площадь отверстия пробоотборника

S_T^0 – энтропия вещества в стандартном состоянии

s_c – площадь поверхности конуса пламени

T – температура

T_0 – начальная температура газа

T_c – температура термоспая

T_g – локальная температура газа

T_P – температура конечных продуктов

T_w – температура окружающей среды

t – время

V_i – диффузионная скорость i -го вещества

V_m – массовый поток газа

v – линейная скорость потока газа

v_0 – начальная линейная скорость потока газа

w_i – массовая скорость производства i -го вещества на единицу объема

X_i – мольная доля i -го вещества

x – пространственная координата

Y_i – массовая доля i -го вещества

α – удельная теплоёмкость газа

γ – показатель адиабаты

ε – степень черноты

λ – коэффициент теплопроводности газа

η – коэффициент вязкости газа

ρ – плотность газа

σ_c – постоянная Стефана-Больцмана

$\sigma, (\sigma_i)$ – эффективное сечение ионизации (i -го соединения)

Φ – плотность потока ионизирующих частиц

$\varphi = \frac{C_{гор} / C_{O_2}}{C_{гор}^{стех} / C_{O_2}^{стех}}$ – коэффициент избытка горючего ($C_{O_2}, C_{гор}$ – концентрация O_2 и горючего (МПс, МГ или МД))

ω_i – интегральная скорость i -ой химической реакции

ω'_i – мгновенная скорость i -ой химической реакции

Введение

Потребление энергии и различных ископаемых ресурсов современным обществом продолжают возрастать с каждым годом, и в том числе растут объёмы потребления топлива различными видами транспорта. Поскольку на сегодняшний день большая часть горючего производится из нефти, запасы которой ограничены, неустанно поднимаются вопросы о возможностях хотя бы частичного замещения её расходования за счёт возобновляемых источников энергии [1]. Кроме того, регулярно возникает вопрос о негативных экологических последствиях сжигания минеральных топлив, таких как выделение окислов серы и азота, а также выбросы углекислого газа, который способствует развитию парникового эффекта. Одним из решений этих проблем может стать частичный переход на использование «биотоплив», т.е. топлив получаемых из различного органического сырья.

Хотя на данный момент предложено большое количество технологий получения разных видов горючего из органического сырья (водород, синтез-газ, диметиловый эфир и т.д.), наиболее развитыми являются производства биоэтанола, а также биодизельного топлива на основе сложных эфиров жирных кислот [2]. Это можно объяснить тем, что физические свойства этих топлив, такие как плотность, вязкость, октановое и цетановое числа, близки к свойствам традиционного бензина и дизельного топлива соответственно, и, таким образом, эти биотоплива можно использовать как добавку к уже используемому горючему в объёме 10-20% без модифицирования топливной аппаратуры и двигателей существующих транспортных средств [3, 4]. Хотя переход на использование чистых биотоплив требует внесения определённых модификаций в двигатели и топливные системы автомобилей, даже частичное замещение ископаемого горючего биотопливом позволяет существенно снизить как расходование нефти, так и выбросы вредных веществ в атмосферу [5].

Биодизельное топливо производят из различных растительных масел (соевое, рапсовое, подсолнечное и др.) и животных жиров, включая отходы пищевой промышленности, при помощи реакции переэтерификации. В этом процессе жиры либо масла реагируют со спиртами с образованием глицерина и сложных эфиров, как показано на рисунке 1. Чаще всего в процессе переэтерификации используется метанол, поскольку использование этанола или более тяжёлых спиртов усложняет процесс

производства, а также увеличивает молекулярный вес, вязкость и температуру кипения получаемого топлива. Таким образом, основными компонентами биодизельного топлива, как правило, являются метиловые эфиры жирных кислот, имеющие от 14 до 24 атомов углерода в алкильной цепи, которая может быть как насыщенной, так и содержать одну или несколько двойных связей. Состав конкретного топлива зависит от использованного сырья, однако, как правило, такие топлива содержат лишь несколько основных компонентов [6], в то время как обычное дизельное топливо представляет собой смесь сотен химических веществ разных типов (ароматические соединения, алканы, циклоалканы, алкены и т.д.). В частности, биодизельное топливо, получаемое из соевого и рапсового масел, состоит из 5 основных компонентов, структура которых представлена на рисунке 2, и имеет лишь незначительные примеси других соединений.

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

Как известно, процесс горения обусловлен протеканием множества элементарных химических реакций, в большинстве из которых принимают участие различные

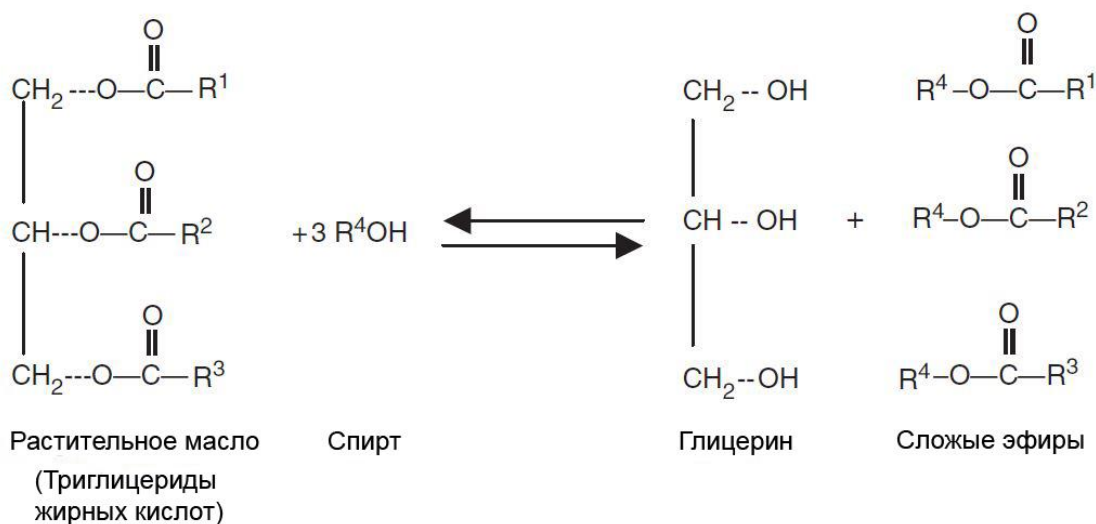


Рисунок 1. Схема реакции переэтерификации, используемой для получения биодизельного топлива из растительных масел. R^1 , R^2 , R^3 , R^4 – алкильные группы.

радикалы и короткоживущие соединения. Далеко не для всех этих реакций известны константы скорости, и получение кинетических данных о каждой реакции посредством каких-либо непосредственных измерений, особенно в области высоких температур, близких к температуре горения, практически невозможно. В связи с этим, для изучения механизмов горения и оценки точности констант скорости реакций, заложенных в них, проводят сопоставления различных экспериментальных данных с результатами моделирования на основе предполагаемой детальной кинетики. Наиболее ценной и востребованной для этих исследований является информация о структуре

пламён изучаемых топлив, так как позволяет провести сопоставление по большому количеству параметров (профилям концентрации веществ, включая атомы, радикалы и лабильные соединения).

Однако большой молекулярный вес и сложное химическое строение компонент биодизельных топлив и промежуточных продуктов их окисления серьёзно затрудняет экспериментальное исследование и построение детальных химико-кинетических механизмов реакций для этих соединений. В частности, Ч.К. Вестбруком и соавторами был предложен детальный механизм окисления биодизельного топлива из соевого и рапсового масел [7], который состоит более чем из 4800 соединений и содержит около 20000 элементарных реакций. При таких объёмах, даже расчёт пространственно однородной задачи, например самовоспламенения гомогенной смеси, требует серьёзных вычислительных мощностей, а переход к 1-мерным задачам, таким как расчёт скорости свободного распространения пламени или структуры ламинарного плоского пламени, невозможен без использования многочасовой работы суперкомпьютеров. В связи с этим, численное моделирование горения компонентов реальных биодизельных топлив до сих пор никем не проводилось.

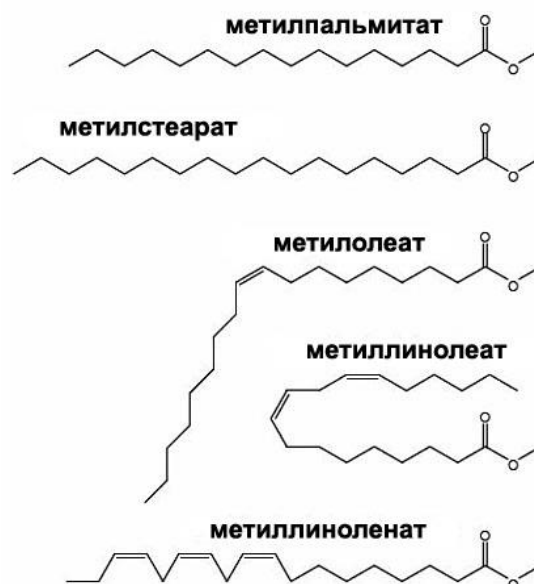


Рисунок 2. Химическая структура основных компонентов биодизельного топлива, получаемого из соевого и рапсового масла.

В тоже время, к решению этой задачи можно подойти и с другой стороны. Длинные алкильные цепи метиловых эфиров, входящих в состав биодизельного топлива, по сути, являются насыщенными либо ненасыщенными углеводородами, детальные механизмы горения которых разрабатываются уже достаточно давно и считаются сравнительно хорошо изученными. Таким образом, для построения механизма горения интересующих нас эфиров в первом приближении достаточно лишь изучить, как добавление эфирной группы к одному из концов линейного углеводорода повлияет на механизм горения и какие новые реакции и соединения, связанные с эфирной группой, необходимо добавить в механизм. В связи с этим, на сегодняшний день наиболее распространённой стратегией исследования горения компонентов биодизельных топлив стала разработка механизмов горения более лёгких метиловых и этиловых эфиров, с последующей экстраполяцией полученных результатов и тенденций на более тяжёлые соединения. Используя этот подход, различными авторами были опубликованы работы по исследованию структуры пламён предельных и непредельных метиловых эфиров вплоть до четырёх атомов углерода в алкильной цепи. Окисление более тяжёлых метиловых эфиров, в том числе и компонентов реальных биодизельных топлив, ранее экспериментально исследовалось преимущественно в реакторах струйного перемешивания, где окисление протекает при более низких температурах. Таким образом, механизмы их горения использовались только для расчёта гомогенных (0-мерных) задач, и они практически не испытывались на экспериментальных результатах, полученных при непосредственном горении тяжёлых метиловых эфиров [8].

Основными целями данной работы являются: (1) получение новых экспериментальных данных по структуре пламён (профили концентрации соединений и температуры) и скорости горения предварительно перемешанных горючих смесей модельных компонентов биодизельных топлив на основе метиловых эфиров жирных кислот; и (2) разработка и развитие детальных механизмов химических реакций сложных метиловых эфиров.

В первой главе диссертации представлен литературный обзор, в котором представлена информация об особенностях химии горения биодизельных топлив и показано современное состояние исследований детальных механизмов химических

реакций окисления и разложения сложных метиловых эфиров, в том числе и непосредственных компонентов биодизельных топлив.

Вторая глава посвящена описанию экспериментальных подходов и методов моделирования, которые применялись в данной работе. Также в ней кратко описаны основные принципы, использованные при построении нового детального механизма химических реакций горения метилпентаноата и метилгексаноата, который исследовался в данной работе.

В третьей главе диссертации представлены экспериментальные результаты исследования структуры пламён метилпентаноата, метилгексаноата и метилдеканоата, а также результаты измерения скорости распространения пламён метилпентаноата с воздухом. Кроме того, проведено сопоставление всех полученных экспериментальных результатов с результатами численного моделирования.

В четвёртой главе проведён подробный численный анализ использованных детальных механизмов химических реакций с помощью методов анализа путей превращений и анализа коэффициентов чувствительности. Показаны основные недостатки использованных механизмов химических реакций и указаны возможные пути улучшения существующих механизмов горения модельных биодизельных топлив.

Автор работы выражает благодарность д.ф.-м.н. профессору Коробейникову О.П. за постановку задачи и руководство работой; благодарит к.ф.-м.н. Князькова Д.А. и к.х.н. Шмакова А.Г. за помощь в проведении экспериментов, а также к.ф.-м.н. Большову Т.А. и к.х.н. Шварцберга В.М. за помощь в освоении методов моделирования и обсуждение результатов.

Глава 1. Литературный обзор. Горение сложных метиловых эфиров и детальные механизмы химических реакций их окисления

1.1. Возможности использования топлив на основе сложных метиловых эфиров в двигателях внутреннего сгорания

Использование растительных масел в качестве топлива для дизельных двигателей было предложено ещё самим Рудольфом Дизелем, который в 1900 году представил двигатель, работавший на чистом (100%) арахисовом масле. На протяжении последнего столетия растительные масла неоднократно использовались как заменитель дизельного топлива (как правило, в вынужденных и экстренных ситуациях), однако сами по себе они обладают рядом недостатков, не позволяющих использовать их в современных двигателях без существенных осложнений, в частности, таких как очень высокая вязкость, низкое цетановое число, полимеризация при хранении и другие [3, 9]. Тем не менее, большинство этих проблем можно решить, химически преобразовав исходные масла в сложные эфиры. Хотя для проведения трансэстерификации растительных масел могут использоваться различные спирты, чаще всего применяется метанол ввиду того, что использование более тяжёлых спиртов, и в том числе этанола, осложняет проведение реакции и последующее разделение продуктов, а также повышает вязкость и температуру кипения образующихся в этом процессе эфиров [8]. Получаемое таким образом биодизельное топливо состоит из метиловых эфиров и по своим физическим свойствам близко к классическому дизельному топливу, в частности обладает очень близкими значениями вязкости и плотности, что позволяет использовать смеси с различными соотношениями минерального дизельного топлива и биодизельного топлива в современных двигателях внутреннего сгорания. Кроме того, биодизельное топливо на основе метиловых эфиров обладает рядом важных особенностей [3, 4, 10, 11]:

- Биодизельное топливо имеет немного более высокое значение цетанового числа и лучшую смазывающую способность, что в случае использования его смесей с традиционным дизельным топливом обеспечивает более стабильную работу двигателей.

- Биодизельное топливо имеет более высокую температуру воспламенения, что снижает пожароопасность при его производстве, хранении и транспортировке, хотя вместе с более высокими температурами кипения и помутнения это может вызывать проблемы при использовании биодизельного топлива в условиях низких температур.
- В биотопливах практически не содержится серы и ароматических соединений, что существенно снижает образование вредных окислов серы и полиароматический углеводородов (а как следствие и сажи) при их сжигании.
- Большая часть образующегося при сжигании биотоплива CO_2 поглощается в процессе роста используемых в качестве сырья растений, что в конечном счёте до 80% уменьшает выбросы углекислого газа в атмосферу по сравнению с использованием ископаемого горючего.
- Технология производства биодизельного топлива теоретически проще и менее энергозатратна нежели технология производства традиционного дизельного топлива.

В связи с тем, что требования к экологической чистоте выхлопных газов автотранспорта ужесточаются с каждым годом, большое внимание уделяется образованию различных вредных веществ в процессах горения при использовании биодизельного топлива. Данный вопрос подробно рассматривается в литературных обзорах различных авторов [3, 5, 8, 12, 13]. Если обобщить всю информацию, опубликованную на данный момент, то можно сделать следующее заключение по каждому виду вредных выбросов:

- *Окислы азота.* Различными авторами [14-24] в многочисленных экспериментах наблюдалось как увеличение образования NO_x в выхлопных газах двигателей внутреннего сгорания при переходе от дизельного к биодизельному топливу, так и отсутствие изменения его концентраций в продуктах горения, либо незначительное снижение. Многие авторы [14, 17] склоняются к тому, что использование биодизельного топлива вызывает незначительное увеличение образования выбросов NO_x ввиду того, что из-за более короткой задержки воспламенения биодизельного топлива при его сжигании достигается более высокая температура, что обеспечивает лучшие условия для образования окислов азота. Также утверждается [15, 17, 23], что

путём оптимизации работы двигателей и системы впрыска топлива уровни выбросов NO_x можно снизить до прежних уровней.

- *Частицы сажи.* Большинство исследователей [16-18, 25-30] наблюдали существенное снижение образования частиц сажи при сжигании биодизельного топлива или его смесей с традиционным дизельным топливом. Зарегистрированное снижение сажеобразования в отдельных случаях достигало 70-90% [27, 29]. Причинами этого снижения считают: наличие атомов кислорода в молекулах исходного горючего, обеспечивающих более полное его сгорание, даже в тех условиях, в которых горение протекает в условиях избытка горючего; отсутствие циклических соединений в биодизельном топливе, которые, как установлено [31, 32], являются основными предшественниками сажи; более высокую температуру, достигающуюся при горении биодизельного топлива, как это было отмечено выше, также ускоряющую процессы окисления частиц сажи и их предшественников.
- *Монооксид углерода.* Достаточно большое (до 50%) снижение концентраций СО в выхлопных газах двигателей внутреннего сгорания при переходе к использованию биодизельному топливу также наблюдалось несколькими авторами [33-35]. Причинами этого были признаны те же явления, что и были упомянуты выше: за счёт увеличения температуры сгорания и наличия атомов кислорода в исходном горючем окисление углерода протекает более интенсивно.
- *Другие вещества.* Различные авторы [18, 25, 33] также отмечают, что количество вредных веществ в продуктах горения может существенно зависеть от качества использованного биодизельного топлива. В частности, высокие концентрации акролеина и альдегидов в продуктах сгорания были отнесены авторами работ [18, 25] к наличию существенных примесей глицерина в использованном горючем. Во всех остальных случаях серьёзных изменений в концентрациях вредных кислородсодержащих соединений в продуктах горения при замене традиционного дизельного топлива на биодизельное не наблюдалось.

Таким образом, возможность использования чистого биодизельного топлива на основе метиловых эфиров жирных кислот или его смесей с традиционным дизельным топливом в качестве горючего для транспорта не вызывает сомнений. Кроме того, переход на использование биотоплив должен позволить не только снизить расходование нефти, но и понизить выбросы вредных веществ и парниковых газов в атмосферу. Однако активное использование биодизельного топлива потребует проведения оптимизации работы различных систем двигателей, и знание детальной кинетики горения основных компонент биодизельного топлива необходимо для решения подобных задач.

1.2. Особенности химической кинетики горения и окисления сложных метиловых эфиров

Кинетика горения различных углеводородных топлив и детальные механизмы химических реакций их окисления являются предметом многочисленных исследований на протяжении нескольких десятилетий, как это видно из последних литературных обзоров [36-38]. Изучение горения кислородсодержащих топлив и в том числе биодизельного топлива, напротив, началось лишь сравнительно недавно около 20 лет назад и потому исследованию химии горения этих соединений посвящено значительно меньше как теоретических, так и экспериментальных работ. Однако, хотя метиловые эфиры, входящие в состав биодезельных топлив, обладают достаточно сложной химической структурой и большой молекулярной массой, было установлено, что реакции, в которые вступает длинная алкильная цепь эфиров, аналогичны тем, что были ранее предложены Курраном и соавторами для окисления тяжёлых углеводородов на примере *n*-гептана и изооктана [39, 40]. Следовательно, для построения механизмов горения тяжёлых метиловых эфиров теоретически достаточно к реакциям окисления углеводородной цепи добавить реакции, в которые вступает эфирная группа. Информацию об этих реакциях эфирной группы можно получить путём исследования горения более лёгких эфиров. Таким образом, механизмы горения компонент биодизельного топлива могут быть построены путём последовательного перехода от лёгких эфиров к более тяжёлым аналогично тому, как это было выполнено ранее для алифатических углеводородов [37]. Для примера, группой учёных из Ливерморской национальной лаборатории им. Лоуренса были последовательно предложены

механизмы для метилбутаноата [41], затем метилдеканоата [42], метилолеата и метилстеарата [43], и наконец, для биодизельного топлива, получаемого из соевого и рапсового масел [7].

На сегодняшний день существует общепринятая схема окисления тяжёлых метиловых эфиров (рисунок 1.1), эффективно описывающая окисление молекул с длиной алкильной цепи в 4 и более атомов углерода [42]. Эта схема очень близка к той, что была описана ранее для реакций окисления углеводородов с большой длиной молекул в работах [39, 40]. Буквами R, R' и X на схеме обозначены радикалы, образующиеся из исходного соединения. Как видно из этой схемы, существует три основных пути реакций, реализация которых определяется текущей температурой системы. Инициация окисления исходного эфира RH происходит за счёт отрыва от него атома H•, с образованием эфир-алкильного радикала R• (реакция 1, рис. 1.1). Это происходит либо в процессе реакций с радикалами, протекающих как при низких, так и при высоких температурах, либо за счёт мономолекулярного распада RH, который возможен только при высоких температурах. Далее, радикал R• может реагировать по одному из двух путей. При высоких температурах (выше 800 K) преобладает мономолекулярный распад с разрывом по β-связи и образованием одного стабильного соединения (алкена или ненасыщенного эфира) и нового более легкого радикала R'• (реакция 2, рис.1.1). При более низких температурах (примерно 500-600 K) преобладающим путём превращения для эфир-алкильного радикала R• становится присоединение молекулярного кислорода с образованием пероксидного радикала RO₂• (реакция 3, рис. 1.1), который за счёт реакции изомеризации преобразуется в гидропероксидный радикал •XOOH (реакция 4, рис. 1.1). Начиная с этого момента существуют три возможных пути реакций для радикала •XOOH, первые два из которых преобладают при несколько более высоких температурах: разрыв по β-связи C-O, с

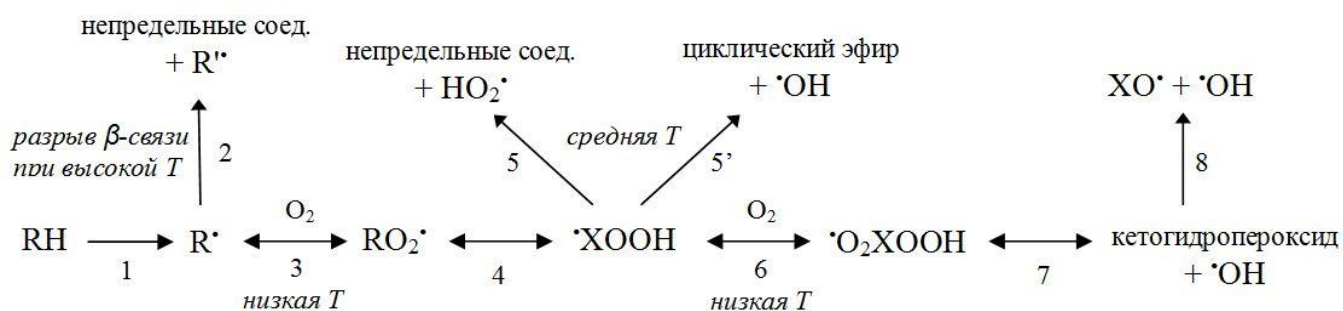


Рисунок 1.1. Основные пути окисления сложных метиловых эфиров с длинной алкильной цепи 4 и более атомов углерода. Реакции (1-8) описаны в тексте.

образованием стабильного непредельного эфира и радикала $\text{HO}_2\cdot$ (реакция 5, рис. 1.1); распад с образованием циклического эфира и радикала $\cdot\text{OH}$ (реакция 5', рис. 1.1); либо присоединение второй молекулы кислорода с образованием радикала $\cdot\text{O}_2\text{XOOH}$ (реакция 6, рис. 1.1). Продукт вторичного присоединения кислорода далее превращается с образованием $\cdot\text{OH}$ радикала и кетогидропероксида (реакция 7, рис. 1.1), который далее участвует в реакции разветвления цепи, распадаясь с образованием сразу двух радикалов (реакция 8, рис. 1.1) [37, 42]. Таким образом, в двух точках схемы наблюдается конкуренция между различными путями окисления (для радикала $\text{R}\cdot$ и радикала $\cdot\text{XOOH}$), которые преобладают в различных температурных диапазонах и ведут к реализации различных цепных реакций. Обобщая, можно сказать, что при высоких и средних температурах основными путями окисления эфиров являются реакции продолжения цепи, в которых не происходит изменения количества радикалов, в то время как при низких температурах, окисление протекает преимущественно через реакцию разветвления с увеличением числа свободных радикалов в системе. Следствием этого является существенная нелинейность зависимости общей реакционной способности тяжёлых эфиров от температуры системы в определённом температурном диапазоне.

Одним из главных следствий описанных выше процессов является наличие у большинства сложных метиловых эфиров области *отрицательного температурного коэффициента* – температурного диапазона, в котором скорость горения уменьшается с увеличением температуры системы. Как правило, это явление наблюдается в области 500-800 К, и оно может быть легко объяснено при помощи схемы окисления, представленной на рисунке 1.1. При низкой температуре, исходное топливо преимущественно разлагается через образование кетогидропероксида и реакцию разветвления цепи (реакция 8, рис. 1.1). С увеличением температуры, энергетические барьеры реакций 5 и 5' становятся легко преодолимыми, и окисление начинает протекать с образованием более стабильных соединений, а значение реакции 6 снижается. Уменьшение вклада реакции разветвления существенно снижает общую реакционную способность горючей смеси, что и наблюдается как область отрицательного температурного коэффициента. Это явление также часто наблюдалось при горении тяжёлых углеводородов [39, 40], и при горении эфиров с длиной алкильной цепи 5 и более атомов углерода в условиях двигателей внутреннего сгорания [44]. Кроме того,

следствиями существования области отрицательного температурного градиента является возможность наблюдения холодных пламён, возникающих при температурах на несколько сотен градусов ниже температуры самовоспламенения, и двухстадийного зажигания.

Хотя основные пути химических реакций окисления метиловых эфиров на сегодняшний день достаточно хорошо известны, химико-кинетические механизмы, описывающие их окисление и термическое разложение, далеко не всегда способны корректно описать измеряемые в экспериментах величины. Таким образом, главной задачей исследователей становится получение новых экспериментальных данных и отработка детальных механизмов химических реакций, что зачастую является очень непростой задачей, особенно когда речь идёт о соединениях с большой молекулярной массой.

1.3. Исследования детальных механизмов горения и окисления модельных и реальных биодизельных топлив

Большинство авторов, изучавших кинетику горения сложных метиловых эфиров, сходятся во мнении, что имеющие от одного до трёх атомов углерода в алкильной цепи эфиры не подходят для того, чтобы рассматриваться в качестве модельного биодизельного топлива [45-47]. В подтверждение этому, в работах [48, 49] при помощи анализа пределов распространения диффузионных пламён и задержек воспламенения в ударной трубе было показано, что при разложении лёгких метиловых эфиров образование и накопление радикалов происходит быстрее, чем при разложении более тяжёлых эфиров, что приводит к более высокой реакционной способности лёгких эфиров и, как следствие, к уменьшению их задержек воспламенения. Кроме того, при горении лёгких метиловых эфиров не наблюдалось явление отрицательного температурного коэффициента, характерное для реальных биодизельных топлив.

Тем не менее, исследования механизмов окисления лёгких метиловых эфиров, в частности: метилформиата ($C_2H_4O_2$) [41, 47, 50-54], метилацетата ($C_3H_6O_2$) [45-47, 54, 55] и метилпропаноата ($C_4H_8O_2$) [54, 55], сыграло очень важную роль в разработке механизмов окисления тяжёлых метиловых эфиров и компонентов биодизельных топлив, за счёт того, что они позволили более точно описать кинетику превращения различных интермедиатов, образующихся при окислении и разложении метиловых

эфиров. Однако, поскольку темой данной диссертационной работы являются механизмы горения модельных и реальных биодизельных топлив, основное внимание будет уделено тем работам, которые посвящены разработке механизмов более тяжёлых метиловых эфиров (от C_5 и выше).

1.3.1. Развитие механизмов окисления C_5 метиловых эфиров: метилбутаноата и метилкротоната

Наиболее лёгким и простым метиловым эфиром, выбранным первоначально исследователями в качестве модельного биодизельного топлива, стал метилбутаноат ($CH_3CH_2CH_2C(O)OCH_3$), и в связи с этим было опубликовано большое количество работ, посвящённых исследованию механизма его окисления в различных условиях [41, 44, 53, 56-69]. Поскольку в биодизельном топливе практически всегда содержатся и непредельные соединения, имеющие одну или две двойных связи в алкильной цепи ($-CH=CH-$), необходимо также понимать влияние этих двойных связей на химию горения метиловых эфиров. Самым лёгким эфиром, обладающим такой двойной связью, является метил-2-бутеноат, также называемый метилкротонат ($CH_3CH=CHC(O)OCH_3$), механизм горения которого тесно связан с механизмом метилбутаноата, поскольку он является одним из промежуточных продуктов его горения [57, 63]. Метилкротонат исследовался численно и экспериментально в нескольких работах [59, 60, 70, 71]. Далее будут подробно рассмотрены основные работы, в которых исследовались механизмы окисления этих соединений.

Первый детальный механизм горения метилбутаноата был разработан Фишер и соавторами в работе [41]. Механизм включал в себя 264 соединения и 1219 реакций, но он был протестирован на ограниченном числе экспериментальных данных доступных в литературе на тот момент. Эти результаты были получены при окислении эфиров в закрытых объёмах при низких температурах и давлениях ниже атмосферного [72-75]. Термохимические параметры для метиловых эфиров и продуктов их распада были оценены при помощи метода Бэнсона и метода аддитивности связей [76]. Хотя некоторого количественного соответствия между экспериментом и моделированием удалось достичь, предложенный механизм предсказал общую реакционную способность, превышавшую экспериментальные изменения примерно в 10-50 раз. Тем не менее, механизм, предложенный в работе [41], смог предсказать слабое явление отрицательного температурного коэффициента, которое также наблюдалось в

эксперименте. Объяснение, предложенное авторами работы, предполагало наличие высокотемпературных и низкотемпературных путей окисления, и включало реакцию низкотемпературного разветвления цепи. Таким образом, основы схемы окисления эфиров, представленной на рисунке 1.1, были впервые описаны именно в этой работе.

Позднее, Гейл и соавт. [57] предложили пересмотренную версию механизма из работы [41], которая разрабатывалась и испытывалась на базе новых экспериментальных данных, полученных в более широком диапазоне условий. В частности были измерены профили концентраций для различных промежуточных продуктов окисления метилбутаноата в реакторе струйного перемешивания, в проточном реакторе переменного давления и в диффузионном пламени на противотоках. Детальный механизм, представленный в работе [57], был расширен до 295 соединений и 1498 реакций. В нём были изменены несколько констант скорости реакций из исходного механизма, и добавлен фрагмент механизма для C₄-соединений из работы Даго и соавт. [77] для того чтобы описать измеренные в экспериментах профили концентрации бутена и бутадиена. Результаты моделирования с использованием новой модели оказались в хорошем согласии с экспериментальными данными для большинства условий, хотя в результатах численного моделирования реакционность метилбутаноата при низких температурах оказалась существенно занижена. Кроме того, область отрицательного температурного коэффициента и в эксперименте, и в расчётах была зафиксирована авторами только в очень бедных условиях. В связи с этим авторы работы [57] сделали заключение, что метилбутаноат недостаточно тяжёлое соединение для того чтобы служить модельным биодизельным топливом, однако исследование механизма его горения должно позволить понять эффекты снижения сажеобразования при переходе на использование биодизельных топлив или их смесей.

В двух других работах [58, 61] авторами были представлены экспериментальные результаты по задержкам воспламенения метилбутаноата в ударной трубе (при температурах 1100-1760 К и давлениях 1-4 атмосфер) и в аппарате быстрого сжатия (при температурах 640-949 К). Механизм химических реакций, использованный авторами для моделирования, представлял собой механизм Фишер и соавт. [41] с рядом существенных изменений. (1) Были уменьшены энергии С-Н связей для атома С находящегося возле карбонильной группы с 96.2 ккал/моль до 93.6 ккал/моль и энергии

связей $\text{C}_3\text{H}_7\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{CH}_3$ и $\text{C}_3\text{H}_7-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ с 101.2 и 92.0 ккал/моль до 86.8 и 89.9 ккал/моль соответственно, в связи с чем были также откорректированы константы скорости соответствующих реакций. Новые значения величин энергии связей были выбраны близкими по величине к значениям, рассчитанным методами квантовой химии и изложенными в одновременно опубликованной работе других авторов [78]. (2) Константы скорости реакций распада радикалов метилбутаноата были изменены так, чтобы соответствовать константам скорости предложенным Курраном [79] для алкильных и оксиалкильных радикалов. (3) Аналогично работе [57] были добавлены реакции для C_4 углеводородов из работ [39, 40]. (4) Была добавлена реакция мономолекулярного распада метилбутаноата на этилен и метилацетат через образование циклического шестицентрового переходного состояния (рисунок 1.2) [78]. Механизм, в который также были внесены некоторые другие незначительные изменения, состоял из 275 соединений и 1545 реакций и был проверен на полученных экспериментальных результатах. Анализ механизма, проведённый авторами, подтвердил, что различные пути реакций окисления метилбутаноата становятся более важными в зависимости от условий эксперимента, таких как температура, давление и стехиометрическое соотношение в горючей смеси. Кроме того, Дулей и соавт. на основе своих экспериментальных результатов пришли к выводу, что при окислении метилбутаноата область отрицательного температурного коэффициента отсутствует [61].

Позднее, для того чтобы смоделировать условия окисления топлива в двигателе внутреннего сгорания, Волтон и соавт. провели эксперименты по воспламенению метилбутаноата в аппарате быстрого сжатия при повышенных давлениях 4.7-19.6 атм. и температурах 935-1117 К [62]. Путём изменения констант скорости бимолекулярных

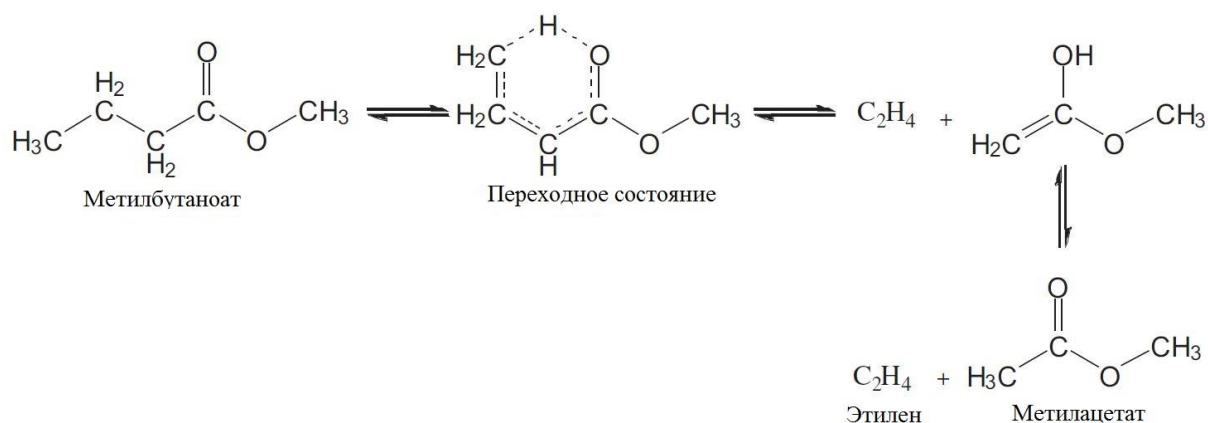


Рисунок 1.2. Реакция мономолекулярного распада метилбутаноата с образованием этилена и метилацетата [58].

реакций метилбутаноата с атомами водорода и радикалами HO_2 в механизме из работы [58] авторам удалось достичь очень хорошего согласия между моделированием и экспериментами для всего диапазона температур и давлений, включая полученные ранее экспериментальные результаты из двух предыдущих работ.

Дополнительные экспериментальные данные вместе с новым вариантом детального механизма метилбутаноата были представлены в работе [63]. Авторы провели измерения профилей концентраций в реакторе струйного перемешивания при температурах 800 и 850 K, а также измерения задержек воспламенения в ударной трубе при температурах до 2000 K. Новый механизм состоял из 203 соединений и 1317 реакций и был создан с применением программы EXGAS [80-82], которая была специально расширена для генерации механизмов метиловых эфиров [83]. Авторами было получено удовлетворительно согласие между моделированием и экспериментами, как для новых экспериментальных данных, так и для экспериментальных результатов из предыдущих работ [58, 62]. Тем не менее, созданная детальная модель предсказала слишком быстрое расходование метилбутаноата и образование CO и CO_2 , но правильно описала расходование O_2 и образование таких соединений как метан, метилпропеноат и метилкротонат. Проведённый авторами анализ путей реакций показал, что в исследованных условиях расходование метилбутаноата происходит в первую очередь за счёт отрыва атома водорода в реакциях с атомами H и радикалами OH и HO_2 .

Наконец в работе Йанга и соавт. [67] исследовались предварительно перемешанные пламена метилбутаноата и двух его изомеров (метил-изо-бутаноат и этилпентаноат) при помощи масс-спектрометрии с фотоионизацией синхротронным излучением в условиях низкого давления. Использование масс-спектрометрии позволило авторам измерить профили концентраций большого количества различных интермедиатов в исследованных пламенах и сопоставить их с результатами моделирования, проводившегося с использованием предложенного в работе [61] механизма. Йанг и соавт. обнаружили существенные расхождения между экспериментальными данными и предсказаниями моделирования для ряда важных промежуточных продуктов, которое частично было устранено за счёт изменения нескольких констант скорости мономолекулярных реакций. Кроме того, авторы показали, что скорости реакций отрыва атома водорода слабо зависят от длины цепи

алкильной группы, и, таким образом, они будут иметь близкие значения для молекул других сложных эфиров.

Поскольку горение, как правило, протекает при достаточно высоких температурах, в этих условиях существенную роль также могут играть реакции мономолекулярного распада, характерные для процессов пиролиза. В связи с этим Фарук и соавт. [55] исследовали термическое разложение метилбутаноата в ударной трубе при температурах 1260-1653 К, измеряя зависимость концентрации CO_2 от времени. Впоследствии, эта работа была продолжена, и дополнительно были измерены концентрации CO , CH_3 и C_2H_4 с помощью лазерно-абсорбционных методов [69]. Авторы использовали модель Фишер и соавт. [41], которая была модифицирована в соответствии с результатами квантово-химического расчёта из работы [84], что позволило достаточно точно описать экспериментально наблюдавшееся образование CO_2 , во всех условиях за исключением наиболее высоких температур. Кроме того, численное моделирование подтвердило, что при высоких температурах наиболее важным путём расходования метилбутаноата являются его реакции с атомами водорода. Также было установлено, что реакция $\bullet\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3 = \text{CO} + \text{CH}_3\text{O}\bullet$ является основным источником образования CO при термическом разложении.

В связи с тем, что переход к более тяжёлым метиловым эфирам непременно влечёт и увеличение размеров численных механизмов, Грана и соавт. [53] разработали скелетный механизм для окисления и термического разложения метилбутаноата, который мог бы послужить основой для дальнейших разработок модельных биодизельных топлив. В механизм так же были включены предварительно разработанные скелетные механизмы других лёгких эфиров: метилформиата, метилпропеноата и метилкротоната, являющихся промежуточными продуктами разложения метилбутаноата. Модель была успешно верифицирована по широкому спектру экспериментальных результатов доступных в литературе [57, 61-63, 65, 66], и в последствие использовалась при составлении детального механизма окисления метилдеcanoата.

Сараси и соавт. [59] провели сравнительное исследование окисления метилбутаноата и метилкротоната в реакторе струйного перемешивания и в диффузионном пламени на противотоках. В работе были измерены профили концентраций крупных интермедиатов, а также основных продуктов и реагентов.

Авторами было обнаружено, что хотя оба эфира показали близкую реакционноспособность, при окислении метилкротоната образовывалось гораздо больше альдегидов (токсичные продукты) и лёгких непредельных углеводородов (ацетилен, пропин, бутен, бутадиен: предшественники сажи), чем при горении метилбутаноата. Кроме того, при диффузионном горении метилкротоната был обнаружен бензол, что позволило авторам работы заключить, что ненасыщенные эфиры склонны к более сильному сажеобразованию, чем насыщенные.

Эти исследования были продолжены в работе Гейла и соавт. [60]. В ней авторы добавили к полученным ранее данным измерения для бедных смесей, и расширили механизм окисления метилбутаноата [57] путём добавления 18 реакций окисления метилкротоната. Константы скорости новых реакций были оценены, основываясь на аналогичные реакции метилбутаноата. Новый механизм состоял из 301 соединения и 1516 реакций и успешно описал все экспериментальные результаты, а также подтвердил выводы, сделанные в работе [59].

Аналогично работе [67], Йанг и соавт. в работе [70] исследовали горение предварительно перемешанных пламён трёх ненасыщенных эфиров: метилкротоната, метилметакрилата и этилпропеноата с использованием масс-спектрометрии. Авторы показали, что присутствие двойной связи в алкильной цепи эфира увеличивает концентрации кислородсодержащих интермедиатов в пламёнах. Из этого можно сделать заключение, что при сжигании ненасыщенных эфиров должно образовываться больше таких вредных выбросов, как альдегиды и кетоны.

Подводя итог можно отметить, что окисление метиловых эфиров с длиной алкильной цепи в 4 атома углерода изучено достаточно подробно в различных лабораторных условиях. Кроме того, в этих исследованиях было подробно изучено образование радикалов $\bullet\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ и $\text{CH}_3\text{O}\bullet$ и их участие в химии горения метиловых эфиров. Тем не менее, для определённых условий (высокие температуры и давления, сильно богатые и сильно бедные составы) наблюдались существенные расхождения между результатами моделирования и экспериментов, что говорит о необходимости дальнейшей оптимизации и поиска наиболее эффективного механизма, который мог бы служить качественным фундаментом для механизмов других более тяжёлых метиловых эфиров. Также можно отметить, что явление отрицательного температурного коэффициента наблюдалось исследователями лишь в некоторых экспериментах, что

говорит о необходимости использования в качестве модельного биодизельного топлива более тяжёлых метиловых эфиров.

1.3.2. Механизмы окисления C₆-C₁₁ метиловых эфиров, как модельных биодизельных топлив

Хотя исследование детальных механизмов окисления метилбутаноата и метилкротоната позволило существенно улучшить понимание химии горения метиловых эфиров, эксперименты по самовоспламенению и горению в условиях близких к условиям двигателей внутреннего сгорания показали, что для имитации горения биодизельного топлива необходимо использовать более тяжёлые метиловые эфиры. В связи с этим, большинство экспериментальных и численных работ, посвящённых исследованию модельных биодизельных топлив, были сконцентрированы на метилдеcanoате (C₁₁H₂₂O₂) – метиловом эфире с десятью атомами углерода в алкильной цепи, который уже достаточно близок по структуре к компонентам реальных биодизельных топлив, но несколько более лёгок в изучении [42, 65, 85-96,]. Кроме того, несколько работ было посвящено механизмам окисления C₇-C₉ метиловых эфиров, которые являются связующим звеном между метилбутаноатом и метилдеcanoатом [97-101]. Далее будут рассмотрены этапы развития детальных механизмов этих веществ.

Дайма и соавт. провели исследование окисления метилгексаноата (C₇H₁₄O₂) в реакторе струйного перемешивания при высоком давлении (10 атм.) в диапазоне температур от 500 до 1000 K для различных стехиометрических соотношений смеси [97], и измерили профили концентрации 23 различных стабильных соединений включая C₄-C₇ ненасыщенные эфиры, используя зондовый отбор и газовую хроматографию. Авторам удалось выделить три температурных режима окисления метилгексаноата, аналогичных режимам окисления тяжёлых углеводородов: (1) холодное пламя (560-660 K), характеризующееся расходом топлива с образованием лёгких альдегидов и метилгексаноата; (2) область отрицательного температурного коэффициента (660-760 K), в которой наблюдалось уменьшение общей реакционной способности с увеличением температуры; (3) высокотемпературная область (>760 K), где происходило полное окисление топлива и промежуточных продуктов. Полученные экспериментальные данные были использованы авторами для разработки детального механизма окисления метилгексаноата, который составил 435 соединений и 1875 реакций. В качестве основы данный механизм использовал механизм окисления

метилбутаноата Фишер и соавт. [41] с минимальными изменениями и добавлением реакций превращения 1-бутена из работы [77]. Для описания превращений метилгексаноата и его продуктов при низких и высоких температурах к базовому механизму были добавлены 551 реакция. Неизвестные константы скорости реакций были оценены с учётом структурных аналогий из механизма [41] либо других литературных источников, при этом скорости обратных реакций были рассчитаны из констант равновесия, которые были вычислены с использованием термодинамических данных. Для новых соединений термодинамические параметры были рассчитаны с помощью программы THERGAS [102]. Полученный механизм химических реакций показал хорошее согласие с экспериментом во всём диапазоне исследованных температур. В своей работе Дайма и соавт. отметили, что в данных условиях пути окисления метилгексаноата в первую очередь определяются слабой C-H связью у атома углерода, находящегося возле карбонильной группы, что существенно повышает вероятность образования некоторых интермедиатов, таких как метилпропеноат и метоксильных радикалов.

Дайма и соавт. также провели исследование окисления метилгептаноата ($C_8H_{16}O_2$) в аналогичных экспериментальных условиях [98]. Предложенный авторами детальный механизм окисления метилгептаноата, состоявший из 1087 соединений и 4592 реакций, основывался на предыдущем механизме окисления метилгексаноата [97], и был разработан аналогичным методом. Полученные результаты полностью подтвердили выводы предыдущей работы этих авторов.

Авторы работы [99] исследовали самовоспламенение пяти линейных метиловых эфиров от метилбутаноата до метилоктаноата в аппарате быстрого сжатия при средних температурах (650-850 K) и повышенных давлениях (4-20 атм.). Однако, поскольку давление паров метилгептаноата и метилоктаноата в выбранных экспериментальных условиях оказалось недостаточно высоким, авторы провели детальное исследование свойств самовоспламенения и идентификацию интермедиатов только для метилгексаноата. Для того чтобы понять влияние эфирной группы было проведено сравнение реакционноспособностей метилгексаноата и C_4 - C_7 алканов, измеренных в одинаковых экспериментальных условиях. Авторы показали, что хотя реакционноспособность метилгексаноата при низкой температуре (температуре холодного пламени) соответствует н-гептану, в связи с различиями в кинетике

образующихся радикалов область отрицательного температурного коэффициента у метилгексаноата начиналась при температуре более низкой, чем у всех исследованных алканов.

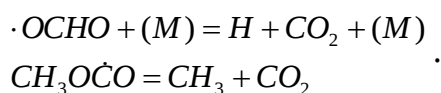
Исследование окисления метилоктаноата ($C_9H_{18}O_2$) при атмосферном давлении было также проведено Дайма и соавт. [100]. В этой работе были представлены профили концентраций различных стабильных соединений, измеренные при окислении метилоктаноата в реакторе струйного перемешивания при температурах от 800 до 1350 К и в диффузионном пламени на противотоках. Важно отметить, что авторам не удалось зафиксировать в исследованных условиях ни явления холодного пламени, ни области отрицательного температурного коэффициента. Также в работе был представлен детальный механизм химических реакций окисления метилоктаноата из 383 соединений и 2781 реакции, который хорошо описал полученные экспериментальные данные. Новый механизм был построен также как в предыдущих работах, посвящённых метилгексаноату и метилгептаноату, со следующими изменениями: (1) в механизм были включены только реакции высокотемпературного окисления, в связи с тем, что низкотемпературное окисления метилоктаноата не наблюдалось экспериментально; (2) согласно последним литературным данным были откорректированы константы скорости реакций разрыва С-С и С-О связей; (3) были обновлены транспортные параметры для метиловых эфиров и образующихся из них радикалов согласно работе Сешадри и соавт. [87].

Позднее механизм, разработанный в работе [100], был использован авторами работы [101] для расчёта задержек воспламенения в ударной трубе. Механизм показал хорошее согласие для бедных смесей при давлениях 1.5 и 10 атм., однако оказался не способен корректно описать экспериментальные результаты, полученные для стехиометрических и богатых смесей при тех же давлениях, что говорит о необходимости дальнейшего уточнения данного механизма.

В работах [85, 86] были представлены первые исследования самовоспламенения смесей метилдеcanoата с воздухом, которые были проведены в лабораторном двигателе с переменной степенью сжатия (4.0-13.75). Анализ выхлопных газов двигателя проводился при помощи хромато-масс-спектрометрии и инфракрасной спектроскопии. Авторами было установлено, что при сравнительно высоких степенях сжатия (≈ 9.1) происходит двухстадийное зажигание, состоящее из фаз низкотемпературного и

высокотемпературного выделения тепла. При более низких степенях сжатия (≈ 5.6), наблюдалось только низкотемпературное окисление метилдеcanoата с выделением большого количества насыщенных оксифиров и кислот, однако, инфракрасная спектроскопия показала, что при низкотемпературном окислении также образовывалось сравнительно большое количество CO_2 . Опираясь на предыдущие исследования, авторы пришли к заключению, что поскольку образование CO и CO_2 как правило не происходит при окислении длинных углеводородов в условиях низкой температур, то источником CO_2 является декарбоксилирование эфирной группы метилдеcanoата. Таким образом, по мнению авторов эффект снижения сажеобразования при использовании биодизельного топлива может оказаться ниже, чем предполагалось ранее, в связи с тем что, часть кислорода, содержащегося в молекулах топлива, переходит в CO_2 напрямую в ходе распада молекулы эфира и не участвует в окислительных реакциях.

Экспериментальные результаты из работ [85, 86] были использованы Хэрбине и соавт. [42] при создании детального механизма окисления метилдеcanoата, путём объединения разработанных ранее механизмов окисления *n*-гептана [39], изооктана [40] и метилбутаноата [41], с учётом характерных особенностей низкотемпературной и высокотемпературной химии метилдеcanoата. Кинетические и термодинамические параметры были обновлены с учётом последних квантово-химических исследований, в частности энергии C-H связей для атомов расположенных близко к карбонильной группе были взяты из работы [78]. Результирующий механизм, представленный в работе [42], состоял из 3012 соединений и 8820 реакций. Столь большой объём механизма был вызван несимметричностью молекулы метилдеcanoата, в отличие от линейных углеводородов, и большим количеством реакций изомеризации образующихся радикалов. Поскольку единственными доступными экспериментальными результатами было самовоспламенение метилдеcanoата в двигателе [85, 86] модель также испытывалась на результатах, полученных при окислении рапсового биодизельного топлива в реакторе струйного перемешивания [103] и самовоспламенении *n*-декана в ударной трубе [104]. Проведя сравнение с самовоспламенением *n*-декана, авторы работы [42] показали, что реакционность тяжёлых эфиров близка к реакционности близких по размеру *n*-алканов. Кроме того авторам удалось воспроизвести специфичное для метиловых эфиров раннее образование CO_2 , путём добавления в механизм новых реакций для OCHO и CH_3OCO радикалов, в частности:



Исследование кинетики окисления метилдеcanoата было продолжено в работе Сешадри и соавт. [87], в которой были измерены коэффициенты экстинкции и температура самовоспламенения противоточного диффузионного пламени метилдеcanoата. Поскольку механизм, предложенный в работе [42], оказался слишком большим для моделирования пламени, Сешадри и соавт. построили скелетный механизм методом «анализа графа прямых связей», который состоял всего из 125 соединений и 713 элементарных реакций, но достаточно хорошо описал экспериментальные результаты. Проанализировав полученный скелетный механизм, авторы сделали заключение, что реакции низкотемпературного окисления метилдеcanoата не играют большой роли в пламёнах и наибольшим значением в данных условиях обладают его реакции высокотемпературного распада, радикальные реакции отрыва, а также реакции изомеризации и распада радикалов.

В работе Глода и соавт. [89] были получены новые экспериментальные результаты по окислению метилдеcanoата в реакторе струйного перемешивания при температурах 500-1100 К в условиях атмосферного давления для стехиометрического состава смеси. Концентрации более 30 различных продуктов, включая олефины, ненасыщенные эфиры и некоторые циклические эфиры, были количественно измерены и успешно смоделированы с помощью нового механизма, который был сгенерирован программой EXGAS, усовершенствованной для генерации механизмов тяжёлых метиловых эфиров [83, 89]. Авторы также показали, что точность моделирования с использованием их нового механизма практически идентична точности механизма Хэрбине и соавт. [42], который был построен на тех же принципах, но с использованием другого алгоритма генерации.

Позднее Сараси и соавт. [90] провели исследование структуры диффузионного пламени метилдеcanoата на противоточной горелке. Авторы идентифицировали большое количество C₅-C₈ алкенов, образующихся при распаде радикалов метилдеcanoата по β-связи, а также различные альдегиды и другие кислородсодержащие углеводороды, формирующихся из эфирной группы исследованного горючего. Кроме того, авторы использовали подход Сешадри и соавт. [87] чтобы создать новый скелетный механизм окисления метилдеcanoата на основе слегка модифицированного

механизма Хэрбине и соавт. [42]. Полученный механизм, включавший 648 соединений и 2998 реакций, показал хорошее согласие, как с новыми, так и с предыдущими экспериментальными результатами, чем подтвердил способность метода «анализа графа прямых связей» генерировать достаточно качественные детальные механизмы приемлемых для моделирования пламени размеров.

Поскольку первичные стадии зажигания в дизельном двигателе близки по своим условиям к пиролизу, исследование данного процесса также является важным дополнением к исследованию механизма превращений метилдеканоата. Хэрбине и соавт. [91] провели экспериментальное и численное исследование пиролиза метилдеканоата в реакторе струйного перемешивания при температурах от 773 до 1123 К в условиях давления, близкого к атмосферному. Авторами были измерены концентрации различных лёгких и тяжёлых продуктов, включая олефины, ненасыщенные эфиры и полиненасыщенные соединения (бутадиен, бензол, толуол, нафталин и др.), и сопоставлены с результатами моделирования с использованием детального механизма, сгенерированного программой EXGAS [83, 89]. Анализ детальной кинетики позволил определить, что в данных условиях большим значением в расходовании олефинов и непредельных эфиров обладают реакции мономолекулярного распада через циклическое переходное состояние (рисунок 1.3), которые были специально добавлены в механизм в данной работе. Однако, поскольку концентрации метилбутаноата и метилпентаноата были завышены в моделировании примерно в 2 раза, авторы сделали заключение, что при пиролизе лёгких соединений метиловых эфиров существенное значение также имеют и другие каналы распада.

Наконец, сравнительно недавно было опубликовано ещё 2 работы, посвящённые детальным механизмам химических реакций метилдеканоата. Дьеварт и соавт. [92] предложили новую версию механизма, которая была разработана на основе

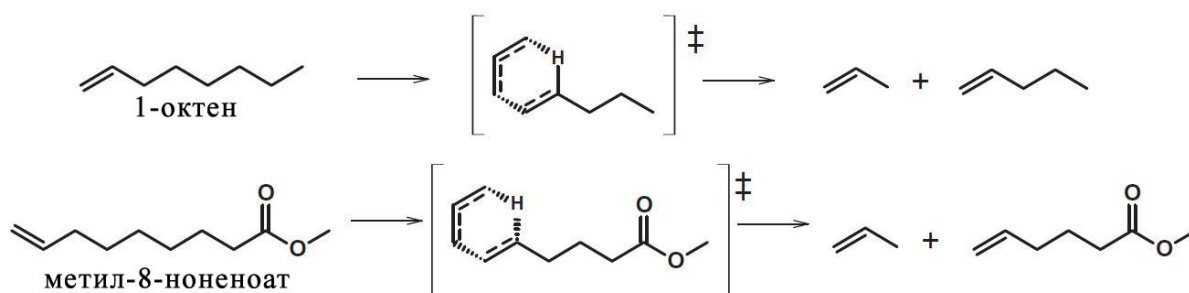


Рисунок 1.3. Схема реакций мономолекулярного распада олефинов, через циклическое переходное состояние [91].

первоначального механизма Хэрбине и соавт. [42], и была успешно испытана на различных экспериментальных результатах доступных в литературе [87, 89, 90, 93, 94], показав результат не хуже других механизмов окисления метилдеcanoата [42, 89]. Вторая работа является продолжением описанной ранее работы по разработке скелетного механизма метилбутаноата [53]. Во второй части этой работы [95] авторы представили также скелетный механизм превращений метилдеcanoата, который был испытан для широкого диапазона экспериментальных условий (до 2000 К и 16 атм.) и стехиометрических составов смеси (включая пиролиз) [65, 89, 91, 93, 94]. Сопоставление результатов моделирования с экспериментом показало, что, не смотря на существенное уменьшение объёма детального механизма, он хорошо воспроизвёл все использованные экспериментальные результаты.

Поскольку основной задачей работы Хэрбине и соавт. [42] было создание механизма способного описывать процессы окисления биодизельных топлив, этими же авторами [105] было также проведено исследование механизмов окисления двух непредельных эфиров, содержащих по одной двойной связи в различных местах алкильной цепи: метил-5-декеноат и метил-9-декеноат. Для этого в детальный механизм окисления метилдеcanoата поочерёдно добавлялись реакции и соединения, соответствующие высокотемпературному и низкотемпературному окислению этих двух эфиров. Сопоставление результатов моделирования по этим двум новым механизмам с результатами, полученными при окислении рапсового биодизельного топлива в реакторе струйного перемешивания [103], показало, что метил-9-декеноат обладает большей реакционной способностью, чем метил-5-декеноат, и гораздо лучше описывает реакционную способность исследованного биодизельного топлива и профили концентраций, измеренные в эксперименте.

Для того чтобы получить детальный механизм химических реакций, способный максимально близко описать окисление биодизельного топлива, авторы работы [105] объединили три детальных механизма: метилдеcanoата, метил-9-декеноата и н-гептана. Таким образом, изменяя соотношения этих трёх соединений, можно получить соотношение атомов C/H/O соответствующее составу выбранного биодизельного топлива. Сопоставление результатов моделирования этой «смешанной модели» с экспериментальными результатами, полученными для рапсового биодизельного топлива [103], показало, что новая модель согласуется с экспериментом несколько лучше, чем

механизм метил-9-декеноата, и потому может быть использована и для других биодизельных топлив.

В заключение этого раздела можно сказать, что исследования механизмов метилдеканоата и других тяжёлых эфиров позволило значительно приблизиться к пониманию механизмов окисления реальных биодизельных топлив. Тем не менее, дальнейшее развитие и исследование детальных механизмов окисления различных C_6 - C_{11} тяжёлых метиловых эфиров должно способствовать как улучшению механизмов горения биодизельных топлив, так и лучшему пониманию процессов образования вредных выбросов при их горении. Также можно отметить, что хотя окисление метилдеканоата было исследовано достаточно тщательно и в различных условиях, другие эфиры, имеющие более четырёх атомов углерода в алкильной цепи, исследовались довольно слабо. Кроме того, ранее не была исследована структура предварительно перемешанных пламён ни одного из этих соединений, и, таким образом, хотя детальные механизмы C_7 - C_9 метиловых эфиров и были опубликованы, они были испытаны лишь на очень ограниченном наборе экспериментальных данных.

1.3.3. Моделирование окисления компонентов реальных биодизельных топлив и их смесей

Как уже говорилось выше, основными компонентами биодизельных топлив, получаемых из соевого и рапсового масел, являются: метилпальмитат ($C_{17}H_{34}O_2$), метилстеарат ($C_{19}H_{38}O_2$), метилолеат ($C_{19}H_{36}O_2$, одна двойная связь), метиллинолеат ($C_{19}H_{34}O_2$, две двойных связи), метиллиноленат ($C_{19}H_{32}O_2$, три двойных связи). Из предыдущего раздела видно, что механизмы окисления этих соединений могут быть построены с использованием структурных аналогий, опираясь на механизмы окисления более лёгких метиловых эфиров, однако, влияние наличия нескольких двойных связей в алкильной цепи на кинетику окисления метиловых эфиров должно быть исследовано дополнительно. В связи с этим, в различных работах исследовалось как окисление биодизельных топлив в целом [7, 103, 106-111], так и их отдельных компонентов [43, 112-115]. Ниже будут рассмотрены основные результаты, которые способствовали развитию численного моделирования окисления этих соединений.

Первое количественное исследование окисления рапсового биодизельного топлива было проведено в работе Даго и соавт. [103], и впоследствии эти результаты использовались для отработки нескольких детальных механизмов модельных

биодизельных топлив. В работе [103] было исследовалось окисление биодизельного топлива в реакторе струйного перемешивания в широком диапазоне температур (800-1400 K) и давлений (1-10 атм.), для различных значений коэффициента избытка горючего. Анализируя измеренные профили концентраций соединений, авторы обнаружили сильное сходство между окислением метиловых эфиров и тяжёлых *n*-алканов. В связи с этим, было проведено сопоставление экспериментальных результатов и результатов моделирования с применением разработанного ранее механизма горения *n*-гексадекана ($C_{16}H_{34}$) [116], и получено удовлетворительное согласие, хотя детальный механизм гексадекана и не смог описать раннее образование CO_2 и некоторые другие особенности окисления метиловых эфиров.

Далее в работах [112, 113] исследовалось окисление смесей *n*-декан/*n*-гексадекан, *n*-декан/метилпальмитат и *n*-декан/метиолеат стехиометрического состава в реакторе струйного перемешивания (550-1100 K) в условиях давления, близкого к атмосферному. Сравнение окисления этих трёх соединений показало, что реакционноспособности метилпальмитата и гексадекана очень близки, что также согласуется с предыдущими наблюдениями Хэрбине и соавт. [42], сделанными для метилдеканоата и *n*-декана, а реакционноспособность метиолеата несколько ниже при низких (менее 750 K) температурах, и становится выше, чем у метилпальмитата, при высоких температурах. Авторы предположили, что наличие двойной связи в алкильной цепи снижает вероятность реакции изомеризации пероксидных радикалов (реакция 4, рисунок 1.1), что соответственно приводит к снижению вероятности протекания реакций низкотемпературного разветвления цепи для ненасыщенных эфиров. Кроме того, в этих работах были идентифицированы основные продукты, образующиеся при окислении этих соединений, в частности при высоких температурах было обнаружено большое количество олефинов и ненасыщенных эфиров, а также диенов в случае метиолеата. При низких температурах при окислении гексадекана и метилпальмитата наблюдалось наличие пятицентровых циклических эфирных групп в составе алкильной цепи полученных продуктов, которые не наблюдались ранее при низкотемпературном окислении метилдеканоата [85, 86]. Продукты низкотемпературного окисления метиолеата в свою очередь содержали в алкильной цепи кетонную либо трёхцентровую эфирную группу. Последний класс соединений, по мнению авторов,

образовывался за счёт присоединения OH и HO_2 радикалов к двойной связи в алкильной цепи.

Опираясь на данные экспериментальные результаты, Хэрбине и соавт. [114] попытались определить, какой механизм превращений, способный описать окисление биодизельного топлива, будет оптимален с точки зрения точности и скорости вычислений. Для этого авторы работы сгенерировали механизмы окисления различных C_{11} - C_{19} метиловых эфиров при помощи программы EXGAS [83, 89], получив в результате механизмы, размеры которых варьировались от 7 до 44 тысяч реакций и примерно от одной до семи тысяч соединений. Проведя моделирование окисления всех исследуемых эфиров в реакторе струйного перемешивания, авторы пришли к заключению, что реакционноспособности тяжёлых метиловых эфиров, включая те, что содержат одну двойную связь, могут быть достаточно хорошо предсказаны при помощи механизмов окисления n -алканов аналогичного размера, которые за счёт своего меньшего размера позволяют существенно сократить время вычислений. Тем не менее, поскольку механизмы окисления n -алканов не способны воспроизвести концентрации продуктов окисления метиловых эфиров, включая раннее образование CO_2 , авторы работы [114] показали, что при необходимости оценка концентраций этих продуктов может быть выполнена с достаточно хорошей точностью за счёт использования механизмов окисления более лёгких метиловых эфиров, в частности метилдеcanoата и метилдекеноата [105].

Наконец авторы работы [43] предложили механизм окисления метилстеарата и метилолеата, который был дополнен механизмами окисления метиллинолеата и метиллинолената в работе [7], что позволило создать механизм окисления рапсового и соевого биодизельных топлив. Особенностью этих механизмов стало включение полного набора реакций отрыва атомов водорода из всех возможных положений от молекул исходных метиловых эфиров, но при этом большинство промежуточных олефинов, диолефинов и триолефинов (включая ненасыщенные эфиры) рассматриваются как второстепенные соединения, и подразумевается, что они реагируют через отрыв атома водорода (только с атомами и радикалами H , O , OH , HO_2 , CH_3 , CH_3O , CH_3O_2 , C_2H_3 , C_2H_5 и O_2) с образованием только одного возможного радикала, который далее распадается на более лёгкие соединения. Кроме того из низкотемпературной части механизма были исключены реакции изомеризации

радикалов $\text{RO}_2\cdot$ и $\cdot\text{O}_2\text{XOOH}$, в тех случаях когда циклическое переходное состояние содержит двойную связь. Сопоставление результатов моделирования с экспериментальными измерениями из работ [112, 113] показало очень хорошее согласие для всего диапазона температур. Позднее механизм, предложенный в работе [7], также был испытан на экспериментальных измерениях задержки воспламенения метилолеата и метиллинолеата в ударной трубе [115]. Хотя механизм предсказал реакционную способность заниженную более чем на 50%, авторам удалось добиться существенного улучшения результатов моделирования путём изменения термодинамических параметров исследованных топлив.

В продолжение своих предыдущих исследований авторы работы [111] создали скелетный механизм окисления и пиролиза биодизельных топлив. Для этого был использован подход, разработанный в работах, посвящённых метилбутаноату [53], и метилдеканоату [95], и некоторые фрагменты из механизма Вестбрука и соавт. [7]. Полученный механизм состоял примерно из 420 соединений и 13000 реакций, и показал удовлетворительное согласие при сопоставлении с результатами из работы Вестбрука и соавт. [7] и других литературных источников [103, 106, 110, 112, 113].

В заключение можно сказать, что хотя в нескольких работах было успешно проведено моделирование окисления биодизельных топлив и их отдельных компонентов, использованные детальные механизмы химических реакций в большой степени опирались на механизмы окисления более лёгких метиловых эфиров. Кроме того, в связи с очень большим количеством соединений и элементарных стадий, включенных в состав механизмов окисления биодизельных топлив, они очень сложны с точки зрения их доработки и остаются далеки от совершенства. В связи с этим, для достижения лучшей предсказательной способности механизмов окисления биодизельных топлив, необходимо как увеличить объём экспериментальных данных, подходящих для испытания этих механизмов, так и продолжать улучшать механизмы горения и окисления более лёгких метиловых эфиров.

Постановка задачи

Из приведенного выше литературного обзора следует, что в настоящее время достигнуто достаточно хорошее понимание химической кинетики окисления сложных метиловых эфиров как при низких, так и при высоких температурах. Кроме того, проведено достаточно много экспериментальных работ, в которых исследовалось окисление различных метиловых эфиров от метилформиата до компонентов реальных биодизельных топлив, и созданы детальные механизмы химических реакций окисления этих соединений. Тем не менее, данные механизмы нередко оказываются неспособны корректно описать результаты, полученные в эксперименте. Основной причиной этого является недостаточно большой размер экспериментальной базы, которая бы позволила провести более тщательную отработку этих механизмов. В частности, в литературе практически отсутствует информация о структуре и скорости свободного распространения предварительно перемешанных пламён C_6 и более тяжёлых метиловых эфиров. Также можно отметить, что хотя окисление метилбутаноата и метилдеканоата было исследовано в различных лабораторных условиях сразу несколькими группами исследователей, количество работ, посвящённых исследованию C_6 - C_{10} метиловых эфиров всё ещё малó. Таким образом, дополнительные экспериментальные и численные исследования горения этих эфиров должны позволить существенно улучшить детальные механизмы окисления как этих соединений, так и более тяжёлых метиловых эфиров, в связи с тем, что все разработанные механизмы окисления компонентов биодизельных топлив на практике опираются на построенные ранее механизмы окисления более лёгких эфиров.

Учитывая всё вышеуказанное, основными объектами исследований выбраны пламёна метилпентаноата и метилгексаноата. Эти два эфира являются следующими по величине после метилбутаноата, и их горение ранее не исследовалось.

Основные задачи исследований представляемой работы:

1. Изучить химическую структуру предварительно перемешанных пламён метилпентаноата и метилгексаноата, стабилизированных на плоской горелке при низком и атмосферном давлениях, и определить, как изменения экспериментальных условий, длины алкильной цепи и состава горючей смеси повлияют на состав продуктов горения.

2. Провести измерение скорости свободного распространения предварительно перемешанных пламён смеси метилпентаноата с воздухом при атмосферном давлении во всём возможном диапазоне значений коэффициента избытка горючего.

3. Провести моделирование всех экспериментально исследованных пламён метилпентаноата и метилгексаноата с использованием нового детального механизма химических реакций горения лёгких метиловых эфиров, разработанного совместно с профессором Ч.К. Вестбруком [117], определить состоятельность метода, использованного при создании данного механизма, и дальнейшее направление развития химико-кинетических механизмов горения модельных биодизельных топлив.

4. Исследовать химическую структуру предварительно перемешанного пламени метилдеcanoата, стабилизированного на плоской горелке при атмосферном давлении, сопоставить полученные результаты с результатами моделирования с использованием существующих детальных механизмов его горения и подтвердить способность этих механизмов корректно описывать структуру предварительно перемешанных пламён метилдеcanoата.

Глава 2. Методический подход

Данный раздел содержит две части. В первой части приведено описание экспериментальных методов, использованных в данной работе, включая технические характеристики установок, условия проведения экспериментов и методы обработки полученных результатов. Во второй части приведена информация о методах численного моделирования, которые применялись в данной работе, и о детальных механизмах химических реакций, использованных при проведении численного моделирования.

2.1. Экспериментальная методика

2.1.1. Свойства исследуемых веществ

В данной работе исследовалось горение трёх сложных метиловых эфиров: метилпентаноата, метилгексаноата и метилдеcanoата. Химические формулы, плотности и температуры кипения этих соединений представлены в таблице 1. Исследованные метиловые эфиры представляли собой вязкие бесцветные жидкости с характерным фруктовым запахом. Использованные вещества были синтезированы корпорацией Sigma-Aldrich Co., и их чистота составила $\geq 99\%$.

Таблица 1.

Название, формула и основные физические свойства исследованных соединений.

Название	Формула	Молекулярный вес, а.е.м.	Плотность при н.у., г/мл	Температура кипения, °C
Метилпентаноат (МПе)	$C_6H_{12}O_2$	116.16	0.875	128
Метилгексаноат (МГ)	$C_7H_{14}O_2$	130.18	0.885	151
Метилдеcanoат (МД)	$C_{11}H_{22}O_2$	186.29	0.871	224

2.1.2. Исследование структуры пламён методами молекулярно-пучковой масс-спектрометрии

Сведения о химическом составе газов в пламени и распределении концентраций продуктов сгорания по зоне горения представляют собой важнейший источник информации для понимания процессов, происходящих в пламёнах, и отработки детальных механизмов химических реакций. Зондовая молекулярно-пучковая масс-

спектрометрия (МПМС) в настоящее время является единственным методом, позволяющим зарегистрировать все присутствующие в пламени частицы (включая активные), измерить концентрации и их пространственное распределение, т.е. определить химическую структуру пламени.

2.1.2.1. Описание молекулярно-пучковой масс-спектрометрической установки, использованной в экспериментах при атмосферном давлении

Исследования структуры предварительно перемешанных пламён сложных метиловых эфиров в условиях атмосферного давления производились на масс-спектрометрической установке с молекулярно-пучковой системой отбора пробы, созданной коллективом сотрудников лаборатории КПП Института химической кинетики и горения СО РАН [118, 119]. Данная установка успешно применялась для исследования предварительно перемешанных и диффузионных пламён различных веществ как при низких, так и при повышенных давлениях [118-121]. Схема молекулярно-пучковой масс-спектрометрической установки приведена на рисунке 2.1.

Для отбора пробы из пламени использовался так называемый «звуковой» зонд. Зонд представлял собой кварцевый конус, имеющий внутренний угол раствора 40° , внешний – около 50° , отверстие диаметром около 0.08 мм, толщину стенок вблизи отверстия 0.08 мм. Общая высота конуса составляла 25 мм. На рисунке 2.2 изображен «звуковой» зонд и узел его крепления к установке. При помощи состава на основе эпоксидной смолы зонд был приклеен к латунной шайбе, которая зажималась между двумя фланцами с резиновыми прокладками. Фланцы были изготовлены из нержавеющей стали и снабжены системой водяного охлаждения.

При расширении газа в конусе пробоотборника формировалась сверхзвуковая струя, которая истекала в вакуумный объем 1-ой камеры. Камера откачивалась паромасляным диффузионным насосом с производительностью откачки 1100 л/с. Давление в 1-й камере при напуске пробы газа составляло 10^{-3} торр. Внутри камеры на расстоянии 20 мм от вершины зонда находился скиммер, который вырезал центральную часть сверхзвуковой струи и пропускал ее во 2-ю камеру. Скиммер представлял собой конус из нержавеющей стали с внутренним углом при вершине 40° , внешним углом 60° и отверстием диаметром 0.64 мм с острыми кромками. 2-я камера откачивалась турбомолекулярным насосом ТМН-500 производительностью 500 л/с. Давление в камере при напуске пробы составляло около 3×10^{-5} торр. Выходящий из скиммера

молекулярный пучок проходит через отверстие коллиматора (диаметр 4 мм) в камеру ионного источника масс-спектрометра. Давление в камере ионного источника

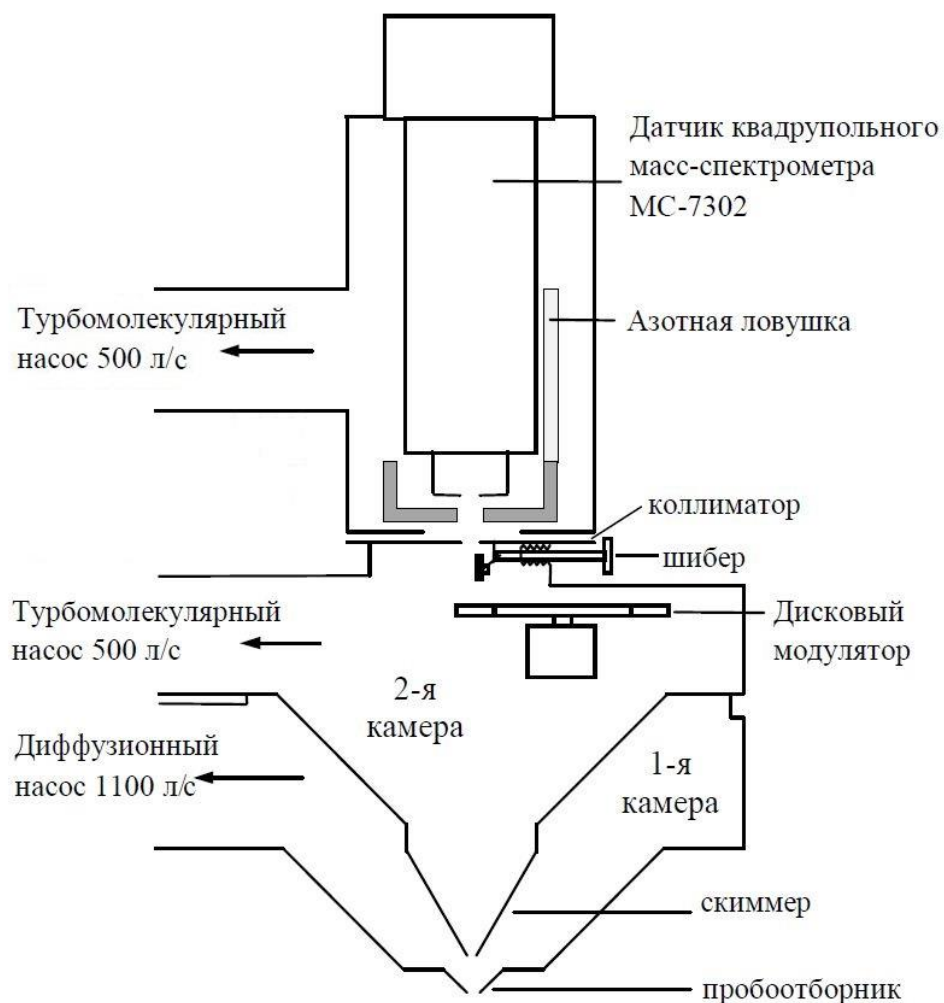


Рисунок 2.1. Схема масс-спектрометрической установки для молекулярно-пучкового зондирования газовых пламён с ионизацией «мягким» электронным ударом.

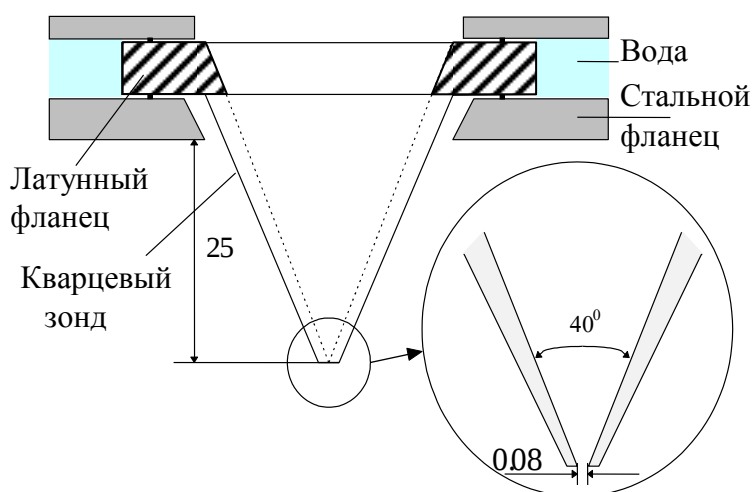


Рисунок 2.2. Кварцевый зонд, использованный для отбора проб из пламён, его геометрия и схема крепления к установке.

поддерживалось при 6×10^{-8} торр за счёт откачки турбомолекулярным насосом АТН 500М (Pfeiffer Vacuum GmbH) производительностью 500 л/с. Расстояние между отверстиями «скиммер – коллиматор» составляло 350 мм, «коллиматор - ионный источник» - 50 мм. Во второй камере также был расположен модулятор пучка, представляющий собой диск с тремя прорезями, приводимый в движение шаговым двигателем.

Оптимальные геометрические параметры системы напуска, пробоотборника и скиммера были выбраны на основе предыдущих разработок и опыта коллектива сотрудников лаборатории КПГ ИХКГ СО РАН и теоретического обоснования метода зондовой масс-спектрометрии пламён [122].

В качестве детектора использовался квадрупольный масс-спектрометр МС-7302 отечественного производства. Система сбора данных создана на основе аппаратуры КАМАК. Она обеспечивает регистрацию сигнала в режиме синхронного детектирования, а также управляет настройкой масс-спектрометра на массу и задает энергию ионизирующих электронов ионного источника. Блок питания электродвигателя модулятора выполнен также в стандарте КАМАК. Импульсы с детектора (вторичного электронного умножителя ВЭУ-6), через усилитель-формирователь поступают на счетчик импульсов. Прерывание молекулярного пучка модулятором регистрируется фотодатчиком, сигнал от которого является опорным, и подается на входы таймеров, которые формируют разрешающие интервалы для счетчика импульсов. Выделение переменной составляющей сигнала производится компьютером. Значение измеряемой массы задается с компьютера путем подачи через цифро-аналоговый преобразователь (ЦАП) управляющего напряжения на генератор высокой частоты масс-спектрометра. Второй ЦАП управляет ионизирующим напряжением электронов ионного источника и позволяет задавать его в диапазоне от 8 до 20 В с точностью 2.5 мВ, и изменять напряжение за время не более 0.02 с.

В масс-спектрометре установки был использован усовершенствованный ионный источник с небольшим разбросом электронов по энергиям (± 0.25 эВ), соответствующим тепловому разбросу, идея и конструкция которого была разработана в Институте энергетических проблем химической физики РАН [123]. Такой низкий разброс энергий ионизирующих электронов позволяет работать при энергиях, близких к потенциалу ионизации атомов, радикалов и молекул и, таким образом, служит для уменьшения (или

исключения) фрагментации ионов при электронном ударе, что облегчает идентификацию веществ, и в определённых случаях позволяет избежать вкладов осколочных ионов других соединений в измеряемые масс-спектры.

2.1.2.2. Устройство плоской горелки

Предварительно перемешанные пламена метилпентаноата и метилдеcanoата, структура которых была исследована при атмосферном давлении, стабилизировались на плоской горелке (типа Бота-Сполдинга) диаметром 16 мм. Схема её устройства представлена на рисунке 2.3. Равномерное распределение потока горючей смеси над горелкой достигается с помощью фильтра горелки и засыпки стальными шариками диаметром 3 мм, помещенными внутрь горелки. Фильтр горелки представляет собой латунный диск (диаметром 16 мм), в котором просверлено около 470 отверстий диаметром 0.5 мм, расстояние между центрами отверстий составляет 0.7 мм.

Горелка вместе с испарителем и системой подачи жидкого горючего закреплены на сканирующем механизме (винтовая пара с микрометром), который позволяет перемещать горелку в вертикальном направлении относительно неподвижного пробоотборника с точностью до 0.01 мм и, таким образом, производить отбор пробы

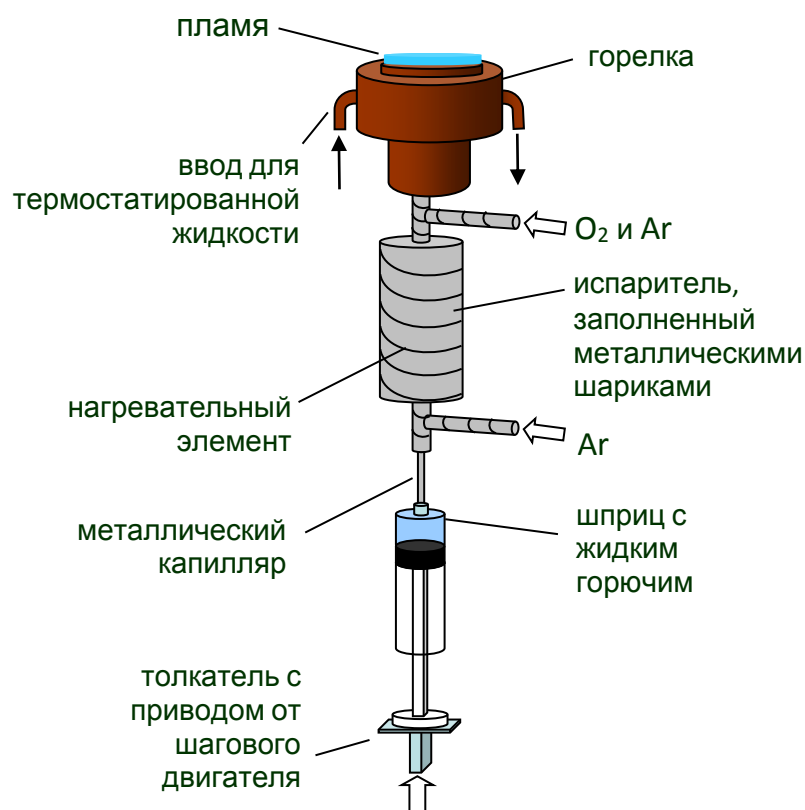


Рисунок 2.3. Плоская горелка и система подачи жидкого горючего.

зондом на различных расстояниях от поверхности горелки.

Метиловые эфиры с помощью шприца и шагового двигателя подавались с заданным расходом через стальной капилляр в нагретый испаритель, который представлял собой объем, выполненный из пирекса и заполненный стальными шариками для улучшения равномерности испарения. Температура испарителя поддерживалась при 130°C и 200°C в экспериментах, где в качестве горючего использовались метилпентаноат и метилдеканоат соответственно. Пары горючего из испарителя вместе с потоком аргона поступали в горелку через прогреваемую линию во избежание конденсации в ней. Горелка также поддерживалась при фиксированной температуре 95°C за счет принудительной циркуляции воды по специальному каналу, имеющемуся в корпусе горелки, при помощи лабораторного термостата. При исследовании пламени метилдеканоата в качестве рабочей жидкости использовался полиметилсилоксан (ПМС-100), а температура горелки была увеличена до 165°C. Хотя температура горелки была в обоих случаях несколько ниже температуры испарителя, конденсации паров горючего в ней не происходило, так как концентрации метиловых эфиров в горючей смеси были значительно ниже давления их насыщенных паров в соответствующих условиях.

Потоки кислорода и аргона задавались при помощи регуляторов массового расхода газа (MKS Instruments Inc.). Составы горючих смесей исследованных при атмосферном давлении, линейные скорости их потоков на выходе из горелки и массовые расходы потока приведены в таблице 2.

Таблица 2.

Составы горючих смесей, структура пламён которых исследовалась при атмосферном давлении. X_i – начальная мольная доля i -го вещества, v_0 – линейная скорость потока горючей смеси на выходе из горелки (при 25°C), V_m – массовый поток горючей смеси, ϕ – коэффициент избытка горючего.

ϕ	$X_{МПe}$	X_{MD}	X_{O_2}	X_{Ar}	v_0 , см/с	V_m , г/(с·см ²)
1.0	0.023	0	0.177	0.8	12.4	0.0205
1.5	0.047	0	0.253	0.7	7.5	0.013
1.0	0	0.01	0.157	0.833	14.9	0.0245

2.1.2.3. Описание молекулярно-пучковой масс-спектрометрической установки, использованной в экспериментах при низком давлении

Исследования структуры предварительно перемешанных пламён сложных метиловых эфиров в условиях низкого давления проводились совместно с сотрудниками Национальных лабораторий Сандия (Sandia National Laboratories, город Ливермор, США) на молекулярно-пучковой масс-спектрометрической установке, находящейся в центре синхротронного излучения Advanced Light Source (ALS) в городе Беркли, США [124]. В данной установке используется фотоионизация синхротронным излучением ультрафиолетового диапазона, которое за счёт высокой интенсивности позволяет

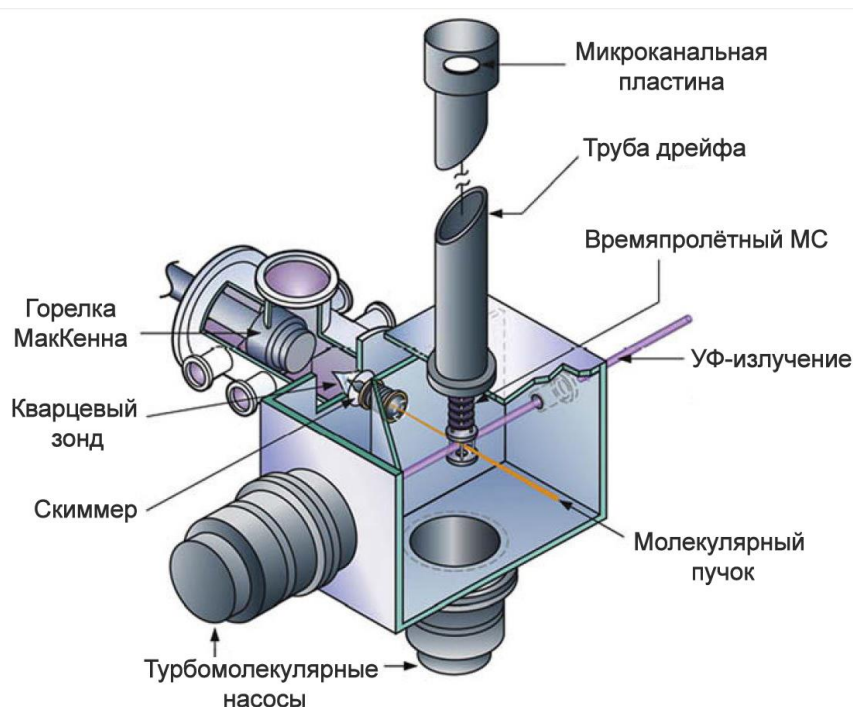
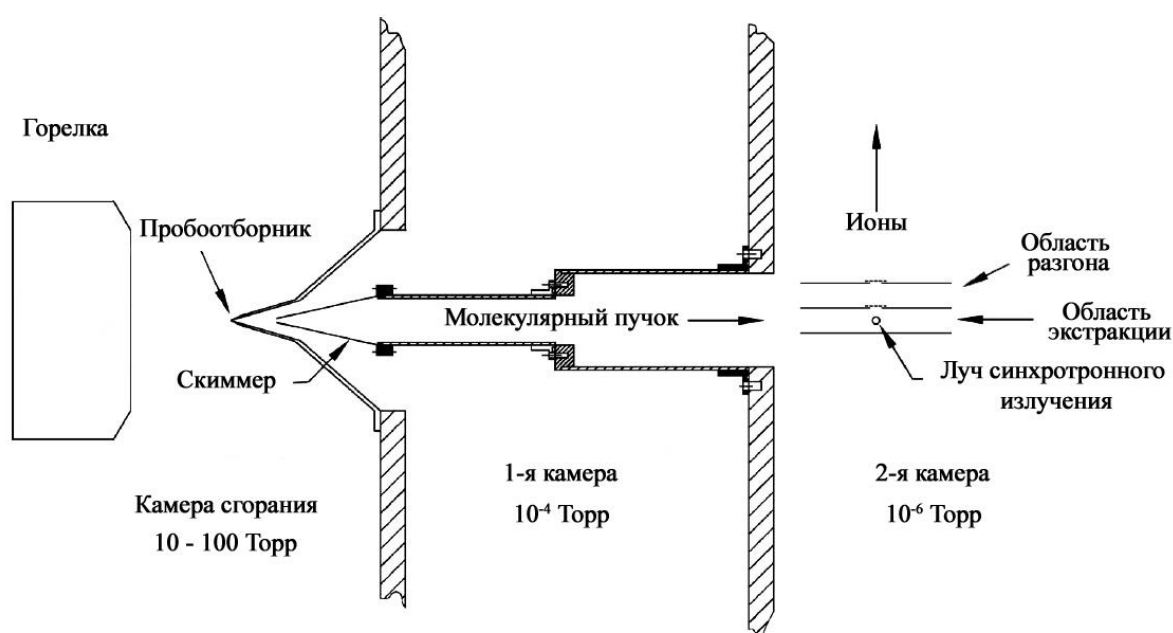


Рисунок 2.4. Схематическое изображение молекулярно-пучковой масс-спектрометрической установки с фотоионизацией синхротронным излучением.

достичь высокой точности измерений. Установка позволяет проводить исследования различных газовых пламён при давлениях от 10 до 100 торр и успешно использовалась ранее для изучения пламён разнообразных углеводородных топлив, включая лёгкие метиловые и этиловые эфиры [46, 67, 70, 125]. Общая схема установки показана на рисунке 2.4.

Отбор пробы из области пламени проводился при помощи кварцевого зонда конической формы с внутренним углом 40° и диаметром отверстия при вершине 0.35 мм, установленного на охлаждаемом фланце. Объём первой камеры поддерживался при давлении 2×10^{-4} торр за счёт откачки турбомолекулярным насосом производительностью 2400 л/с. Скиммер, осуществлявший выделение центральной части молекулярного пучка, был изготовлен из никеля и диаметр его отверстия составлял 2 мм. Расстояние между отверстиями зонда и скиммера составляло 23 мм. Молекулярный пучок, проходящий через скиммер, пересекался с лучом синхротронного излучения непосредственно в области экстракции масс-спектрометра, образованной двумя пластинами, расстояние между которыми составляло 2.54 см. Вторая камера масс-спектрометра, в которой осуществлялась фотоионизация молекулярного пучка, откачивалась двумя турбомолекулярными насосами производительностью 1000 и 2000 л/с до давления 10^{-6} торр.

Ионизирующее синхротронное излучение поступало с накопительного кольца с энергией частиц 1.9 ГэВ по каналу ондулятора, оснащённого монохроматором Eagle длиной 3 м и вольфрамовой дифракционной решёткой 600 штрихов/мм. Данная станция была разработана и сконструирована группой Химической динамики Национальной лаборатории им. Лоуренса, для того чтобы обеспечить разрешение по энергии $E/\Delta E \approx 400$, при энергии фотонов от 7.8 до 24 эВ, что соответствует длинам волн от 160 до 52 нм, лежащим в диапазоне вакуумного ультрафиолета. Также линия была оснащена газовым фильтром, который использовался для исключения из спектра излучения гармоник более высокого порядка и заполнялся гелием либо аргоном. Средний поток фотонов, попадающих в ионизационную камеру, составлял $5 \times 10^{13} \text{ с}^{-1}$ и непрерывно измерялся кремниевым фотодиодом (SXUV-100, International Radiation Detectors, Inc.) для последующей нормировки ионного сигнала масс-спектрометра.

Импульс напряжения амплитудой 300 В, приложенного перпендикулярно плоскости молекулярного пучка и луча ультрафиолетового излучения, выталкивал

ионы, образовавшиеся в процессе фотоионизации, из области экстракции в область разгона, где под действием напряжения в 3000 В они ускорялись в направлении трубы дрейфа времяпролётного масс-спектрометра рефлектронного типа (Stefan Kaesdorf) длиной 1.3 м. Давление в трубе дрейфа составляло 10^{-7} торр, за счёт дополнительной откачки турбомолекулярным насосом производительностью 200 л/с. Для запуска выталкивающего импульса с частотой 15 кГц использовался цифровой генератор (DEI PVM-4150), сигнал которого также использовался для синхронизации системы сбора данных. Поток ионов из трубы дрейфа попадал на микроканальную пластину, сигнал с которой считывался пересчётным модулем (multiscaler FAST Comtec P7886), осуществлявшим запись и накопление сигналов масс-спектрометра с использованием 15008 каналов шириной 2 нс. Запись одного масс-спектра от 1 до 200 а.е.м. занимала менее 25 мкс. В зависимости от интенсивности потока ионов в каждой точке пламени проводилось накопление масс-спектров на протяжении 2^{19} - 2^{22} последовательных запусков масс-спектрометра.

Предварительно перемешанные пламёна метилпентаноата и метилгексаноата, структура которых исследовалась при давлении 20 торр, стабилизировались на плоской горелке с матрицей из пористой нержавеющей стали (горелка МакКенна) диаметром 60 мм, оснащённой водяным охлаждением, и установленной внутри камеры сгорания. Камера сгорания также была оснащена смотровым окном, клапаном экстренного сброса давления и шаговым двигателем, осуществлявшим изменение положения горелки относительно зонда МПМС-установки. Подача жидких метиловых эфиров осуществлялась при помощи двухцилиндрового поршневого насоса (ISCO 500D) в испаритель, поддерживаемый при температуре 200°C, откуда пары эфиров поступали по прогреваемой линии в горелку вместе с потоком аргона. Регулирование массовых расходов газов и поддержание фиксированного давления в камере сгорания осуществлялось специальной системой контроля (MKS Instruments, Inc.). Составы горючих смесей исследованных при давлении 20 торр, линейные скорости их потоков на выходе из горелки и массовые расходы потока приведены в таблице 3. Исследование пламён метилдеcanoата на данной установке оказалось невозможным, из-за того что система подачи горючего в горелку оказалась неспособна поддерживать температуру, достаточно высокую для обеспечения нужного значения величины насыщенных паров метилдеcanoата.

Таблица 3.

Составы горючих смесей, структура пламён которых исследовалась при давлении 20 торр. X_i – начальная мольная доля i -го вещества, v_0 – линейная скорость потока горючей смеси на выходе из горелки (при 0°C), V_m – массовый поток горючей смеси, ϕ – коэффициент избытка горючего.

ϕ	$X_{МПe}$	$X_{MГ}$	X_{O_2}	X_{Ar}	v_0 , см/с	V_m , г/(с·см ²)
1.0	0.056	0	0.444	0.5	72.1	3.21×10^{-3}
1.5	0.079	0	0.421	0.5	72.1	3.37×10^{-3}
1.0	0	0.038	0.362	0.6	72.1	3.2×10^{-3}
1.3	0	0.048	0.352	0.6	60.0	2.73×10^{-3}

2.1.2.4. Измерение масс-спектров и идентификация соединений

При низком давлении в каждом пламени проводилось 2 вида измерений: (1) были измерены зависимости интенсивностей массовых пиков от расстояния между поверхностью горелки и кончиком зонда при фиксированных значениях энергий фотонов (9.5, 9.7, 10.0, 10.5, 11.0, 11.5, 12.3, 13.2, 14.35, 15.4, 16.2, 16.65 эВ); (2) проводились измерения зависимости интенсивностей массовых пиков от энергии фотонов (от 9 до 12 эВ) при фиксированном положении горелки (≈ 5 мм, что соответствует области максимальной концентрации для большинства промежуточных продуктов). Первые измерения дают информацию о пространственном распределении идентифицированных соединений в пламёнах, вторые – кривые эффективности ионизации, которые позволяют идентифицировать наблюдаемые частицы по их потенциалам ионизации. После этого для каждого идентифицированного соединения выбирался профиль интенсивности пика, соответствующий той энергии фотонов, при которой интенсивность пика была измерена с удовлетворительным соотношением «сигнал-шум». Справочные значения потенциалов ионизации частиц были взяты из базы данных NIST [126].

При атмосферном давлении проводились аналогичные измерения зависимости интенсивности массовых пиков от расстояния над поверхностью горелки при фиксированных значениях энергии ионизирующих электронов (11.0, 11.5, 12.3, 13.2,

14.35, 15.4, 16.65, 18.0 эВ). Профили концентрации метиловых эфиров в пламёнах, стабилизированных при атмосферном давлении, измерялись по пику наиболее интенсивного осколочного иона ($C_4H_6O_2$ – 55 а.е.м., $C_4H_8O_2$ – 57 а.е.м., $C_5H_8O_2$ – 69 а.е.м., $C_6H_{12}O_2$ – 74 а.е.м., $C_{11}H_{22}O_2$ – 143 а.е.м.). Профили концентраций всех остальных соединений измерялись по пику «материнского» иона, как и в пламёнах, стабилизированных при низком давлении.

Кроме того, для проведения анализа состава стабильных промежуточных продуктов горения в атмосферных пламёнах производился отбор пробы (на различных расстояниях от горелки) с помощью кварцевого пробоотборника, сочлененного со стеклянной откачиваемой колбой. Объем колбы перед экспериментом откачивался вакуумным насосом до давления около 1 торр, затем в отсеченную от линии откачки колбу через пробоотборник производился отбор пробы из пламени до достижения давления в колбе около 400 торр. В дальнейшем отобранная из пламени проба дополнительно разбавлялась аргоном (до достижения давления 1 атм.) и анализировалась при помощи хромато-масс-спектрометра (Agilent HP6890/5973N). Данный прибор использовал ионизацию электронным ударом с энергией 70 эВ, что позволило идентифицировать соединения по стандартным базам масс-спектров. В этих экспериментах не удалось получить количественной информации о лёгких промежуточных продуктах (менее 40 а.е.м.), из-за большой интенсивности сигнала аргона, и о тяжёлых продуктах окисления метилдеcanoата (более 100 а.е.м.), из-за их конденсации на стенках колбы. Однако были качественно определены составы промежуточных продуктов, наблюдаемых в исследуемых пламёнах, установлено соотношение между их изомерами и количественно измерены концентрации основных продуктов разложения метилпентаноата.

2.1.2.5. Обработка результатов

Для того чтобы определить значения мольной доли компонентов в анализируемой пробе из интенсивностей соответствующих массовых пиков, измеряемых масс-спектрометром, проводилась процедура калибровки, аналогичная описанной в работах [121, 127]. Известно, что интенсивность регистрируемого сигнала от иона i -го соединения в молекулярном пучке можно представить в следующем виде:

$$(2.1) \quad I_i = X_i \cdot S_i = X_i \cdot \Phi(E) \cdot \sigma_i(E) \cdot D(m_i) \cdot F(\alpha, T, P),$$

где X_i – мольная доля i -го соединения; S_i – коэффициент чувствительности установки к соединению i ; $\Phi(E)$ – плотность потока ионизирующих частиц; $\sigma_i(E)$ – эффективное сечение ионизации i -го соединения при энергии ионизирующих частиц E ; $D(m_i)$ – фактор разделения масс, другими словами, коэффициент характеризующий зависимость чувствительности МПМС-установки от массы детектируемых соединений, обусловленную обогащением центральной части пучка более тяжёлыми молекулами [128, 129]; $F(\alpha, T, P)$ – вспомогательная эмпирическая функция отбора пробы, которая связывает плотность молекулярного пучка в области ионизации с давлением P и локальной температурой T в пламени. $F(\alpha, T, P)$ определяется геометрией и газодинамическими характеристиками системы пробоотбора (зонда и скиммера), зависит от температуры и давления пламени, а также от удельной теплоемкости пробы α . Поскольку функция $F(\alpha, T, P)$ зависит от объемных свойств пробы пламени, она одинакова для всех входящих в пробу частиц.

Отношение измеренных ионных сигналов для одних и тех же частиц в двух различных точках отбора с температурой T и T_0 можно записать как:

$$(2.2) \quad I_i(T)/I_i(T_0) = [X_i(T)/X_i(T_0)] \cdot [F(\alpha, T, P)/F(\alpha, T_0, P)].$$

Для удобства вводится нормированная функция отбора:

$$(2.3) \quad FKT(T, T_0) = F(\alpha, T, P)/F(\alpha, T_0, P),$$

где в качестве T_0 выбирается температура поверхности горелки. Таким образом, если выполнить нормировку профиля интенсивности, измеренного масс-спектрометром, на функцию $FKT(T, T_0)$, то для получения профиля мольных долей достаточно вычислить коэффициент чувствительности для единственного значения температуры $S_i(T_0)$. Точное измерение функции $FKT(T, T_0)$ для больших температур, достигающихся в пламени (>1000 K), является достаточно сложной задачей, поэтому в данной работе она была вычислена приближённо, через профиль газа разбавителя – аргона (см. п.2.1.2.6).

Используя выражение (2.1) можно также выразить интенсивность ионного сигнала частиц i через ионный сигнал части j :

$$(2.4) \quad \frac{I_i}{I_j} = \frac{X_i \cdot \sigma_i(E) \cdot D(m_i)}{X_j \cdot \sigma_j(E) \cdot D(m_j)}.$$

Значения $D(m_i)$ были получены независимо для обеих установок при помощи калибровочных экспериментов со специальными смесями, включавшими по несколько инертных соединений разной молекулярной массы. Величины сечений ионизации $\sigma_i(E)$

были взяты из двух баз данных, в которых собрана информация о сечениях электронной ионизации и фотоионизации соответственно [130, 131]. Таким образом, выражение (2.4) позволяет выразить коэффициент чувствительности i -го соединения S_i через коэффициент чувствительности другого соединения S_j , определённый предварительно другим способом.

Процедура получения профилей мольных долей отдельных соединений состояла из следующих этапов:

(1) Все измеренные профили интенсивности сначала нормировались на функции $FKT(T, T_0)$ и $\Phi(E)$. Поток фотонов синхротронного излучения был измерен при помощи фотодиода (см. п. 2.1.2.3). В случае электронной ионизации, $\Phi(E)$ считалась постоянной в связи с наличием системы стабилизации тока катода.

(2) Для определения коэффициентов чувствительности основных стабильных соединений были проведены прямые калибровки с использованием смесей известного состава. В условиях атмосферного давления калибровочные смеси подавались к пробоотборнику через нагретую до 400°C кварцевую трубку, для того чтобы предотвратить образование кластеров частиц в молекулярном пучке.

(3) Для более точного вычисления мольных долей основных продуктов (CO , CO_2 , H_2O , H_2) использовались уравнения материального баланса, в предположении пренебрежимо малых концентраций остальных продуктов сгорания на большом расстоянии от поверхности горелки. Для этого из калибровочного эксперимента было определено соотношение $S_{\text{CO}}/S_{\text{CO}_2}$. Далее были определены мольные доли CO и CO_2 с использованием уравнения баланса по элементу C. Затем, используя уравнение баланса по элементам O и H, были последовательно определены мольные доли H_2O и H_2 соответственно.

(4) В пламёнах метилпентаноата при атмосферном давлении коэффициенты чувствительности четырёх соединений (метилпропеноат, метилпропаноат, метилбутеноат, бутаналь) были рассчитаны по соотношению площади интенсивности их пиков к площади интенсивности пика метилпентаноата, измеренным при хромато-масс-спектрометрическом анализе пробы.

(5) Коэффициенты чувствительности всех остальных соединений вычислялись, используя выражение (2.4), через соединения с известными коэффициентами

чувствительности. Для повышения точности метода в качестве соединения j по возможности выбирались соединения, близкие по массе и химической структуре.

(6) Для разделения соединений с одинаковой молекулярной массой, сначала вычислялся профиль мольной доли соединения с меньшим потенциалом ионизации при такой энергии ионизирующих частиц, при которой ионизировалось только это соединение. Затем из профиля интенсивности, полученного при более высокой энергии ионизации, вычитался профиль интенсивности первого соединения, отмасштабированный в соответствии с его кривой эффективности ионизации.

Для примера на рисунке 2.5 представлена интенсивность ионного сигнала, соответствующая $m/z = 56$, измеренная в богатом пламени метилпентаноата при давлении 20 торр, а также кривые эффективности ионизации 1-бутена (потенциал ионизации 9.55 эВ) и его изомера 2-бутена (потенциал ионизации 9.1 эВ) из базы данных [131]. Для получения профиля мольной доли 2-бутена был использован ионный сигнал, измеренный при 9.5 эВ. Затем для получения профиля мольной доли 1-бутена из профиля интенсивности ионного сигнала, измеренного при энергии 10 эВ, был вычтен профиль интенсивности, измеренный при энергии 9.5 эВ, помноженный на отношение интенсивности ионного сигнала 2-бутена при этих энергиях, рассчитанное из справочных данных.

В таблице 4 представлены все соединения, профили мольных долей которых были

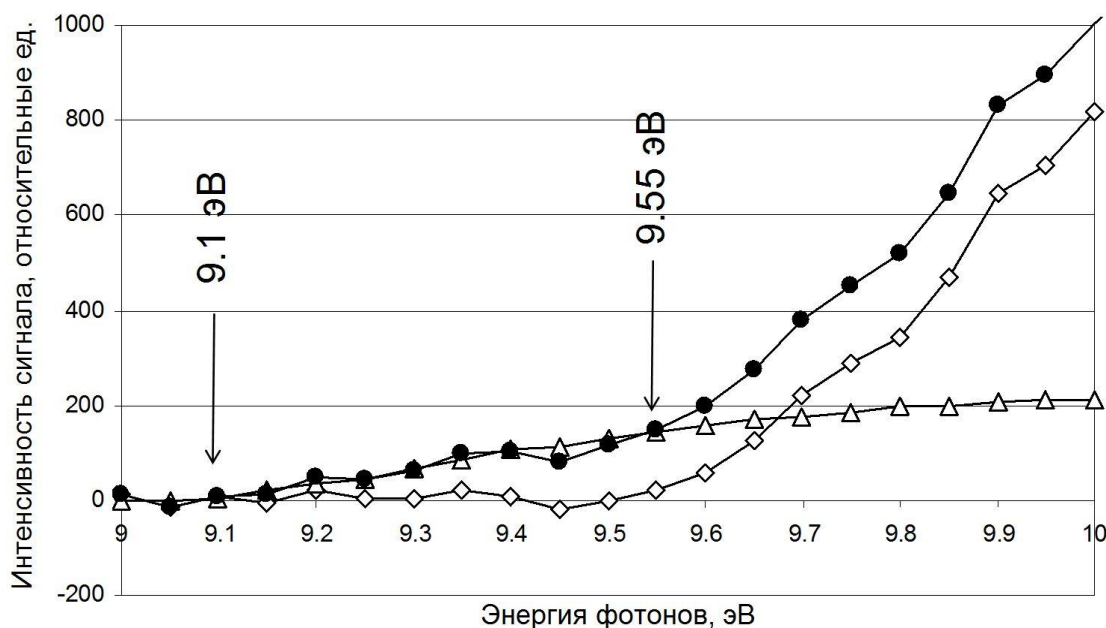


Рисунок 2.5. Экспериментально измеренная кривая эффективности ионизации для сигнала соответствующего $m/z = 56$ — чёрные точки. Кривые эффективности ионизации 2-бутена — треугольник, и 1-бутена — ромбы (справочные данные).

измерены в исследованных пламёнах. В таблице для каждого соединения также указаны: его потенциал ионизации (ПИ), использованная энергия ионизирующих частиц (E), эффективное сечение ионизации для данной E (σ) и метод калибровки.

Погрешность измерения основных стабильных продуктов и реагентов составила не более $\pm 15\%$. Промежуточные соединения, прокалиброванные напрямую или с помощью результатов хрома-масс-спектрометрического анализа, были получены с точностью $\pm 30\%$. Радикалы и стабильные интермедиаты, мольные доли которых определялись через уравнение (2.4), были определены с ошибкой от 1.5 до 2 раз, в связи с тем, что погрешность определения эффективных сечений ионизации составляет $\pm 20\text{--}30\%$.

Таблица 4.

Соединения, профили мольных долей которых были экспериментально измерены в исследованных пламёнах методом МПМС.

Метилпентаноат, $P = 1$ атм.				$\phi = 1.0$		$\phi = 1.5$		Калибровка ***
m/z	Формула	Название	ПИ, эВ*	E , эВ	σ , Å ² [130]	E , эВ	σ , Å ² [130]	
2	H ₂	Водород	15.43	-	-	16.65	-	Мат. баланс Н
15	CH ₃	Метильный радикал	9.84	13.2	0.241	13.2	0.241	(CH ₄)
16	CH ₄	Метан	12.61	15.4	0.212	15.4	0.212	Прямая
18	H ₂ O	Вода	12.62	14.35	-	14.35	-	Мат. баланс О
26	C ₂ H ₂	Ацетилен	11.4	13.2	0.371	12.3	0.182	(C ₂ H ₄)
28	C ₂ H ₄	Этилен	10.51	12.3	0.237	12.3	0.237	Прямая
28	CO	Моноксид углерода	14.01	15.4	-	15.4	-	Мат. баланс С
32	O ₂	Кислород	12.07	13.2	-	13.2	-	Прямая
40	C ₃ H ₄	Пропин	10.36	13.2	0.751	12.3	0.514	(C ₂ H ₄)
44	CO ₂	Углекислый газ	13.78	15.4	-	15.4	-	Мат. баланс С
54	C ₄ H ₆	1,3-Бутадиен	9.07	13.2	-	14.35	-	Прямая
56	C ₄ H ₈	1-Бутен	9.55	12.3	-	12.3	-	Прямая
72	C ₄ H ₈ O	н-Бутаналь	9.82	-	-	15.4	-	Хроматограмма
86	C ₄ H ₆ O ₂	Метилпропеноат	9.9	13.2	-	12.3	-	Хроматограмма
88	C ₄ H ₈ O ₂	Метилпропаноат	10.15	13.2	-	12.3	-	Хроматограмма
100	C ₅ H ₈ O ₂	Метил-3-бутеноат	9.7	13.2	-	15.4	-	Хроматограмма
116	C ₆ H ₁₂ O ₂	Метилпентаноат	10.4	12.3	-	12.3	-	Прямая

Метилдеcanoат, $P = 1$ атм.				$\varphi = 1.0$				
m/z	Формула	Название	ПИ, эВ*	E , эВ	σ , Å ² [130]	Калибровка ***		
15	CH ₃	Метильный радикал	9.84	14.35	0.322	(CH ₄)		
16	CH ₄	Метан	12.61	15.4	0.212	Прямая		
18	H ₂ O	Вода	12.62	14.35	-	Мат. баланс О		
26	C ₂ H ₂	Ацетилен	11.4	12.3	0.182	(C ₂ H ₄)		
28	C ₂ H ₄	Этилен	10.51	12.3	0.237	Прямая		
28	CO	Монооксид углерода	14.01	15.4	-	Мат. баланс С		
32	O ₂	Кислород	12.07	13.2	-	Прямая		
44	CO ₂	Углекислый газ	13.78	15.4	-	Мат. баланс С		
186	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	Метилдеcanoат	-	20.0	-	Прямая		
Метилпентаноат, $P = 20$ торр				$\varphi = 1.0$		$\varphi = 1.5$		
m/z	Формула	Название	ПИ, эВ*	E , эВ	σ , Мб	E , эВ	σ , Мб	Калибровка ***
2	H ₂	Водород	15.43	15.4	-	15.4	-	Мат. баланс Н
15	CH ₃	Метильный радикал	9.84	11.5	7.16 [132]	11.5	7.16 [132]	(CH ₄)
16	CH ₄	Метан	12.61	13.2	4.72 [133]	13.2	4.72 [133]	Прямая
18	H ₂ O	Вода	12.62	14.35	-	15.4	-	Мат. баланс О
26	C ₂ H ₂	Ацетилен	11.4	12.3	29.7 [134]	12.3	29.7 [134]	(C ₂ H ₄)
28	C ₂ H ₄	Этилен	10.51	12.3	8.5 [134]	12.3	8.5 [134]	Прямая
28	CO	Монооксид углерода	14.01	14.35	-	15.4	-	Мат. баланс С
30	H ₂ CO	Формальдегид	10.88	11.5	10.2 [134]	11.5	10.2 [134]	(C ₂ H ₄)
32	CH ₃ OH	Метанол	10.84	11.5	9.53 [134]	11.5	9.53 [134]	(C ₂ H ₄)
32	O ₂	Кислород	12.07	14.35	-	15.4	-	Прямая
40	C ₃ H ₄	Аллен	9.69	-	-	10	5.66 [135]	(CO ₂)
40	C ₃ H ₄	Пропин	10.36	11	43.84 [134]	10.5	23.06 [134]	(CO ₂)
42	C ₂ H ₂ O	Кетен	9.62	9.7	6.57 [135]	9.7	6.57 [135]	(CO ₂)
42	C ₃ H ₆	Пропен	9.73	10.5	11.09 [136]	10.5	11.09 [136]	(CO ₂)
44	C ₂ H ₄ O	Ацетальдегид	10.23	10.5	7.44 [136]	10.5	7.44 [136]	(CO ₂)
44	C ₃ H ₈	Пропан	10.94	11.5	11.46 [124]	11.5	11.46 [124]	(CO ₂)

44	CO ₂	Углекислый газ	13.78	14.35	18.21 [137]	15.4	18.21 [137]	Мат. баланс С
52	C ₄ H ₄	Винилацетилен	9.58	11.5	39.92 [134]	11.5	39.92 [134]	(C ₄ H ₈)
54	C ₄ H ₆	1,3-Бутадиен	9.07	10.5	8.32 [124]	10.5	8.32 [124]	(C ₄ H ₈)
56	C ₄ H ₈	2-Бутен	9.1	9.5	7.37 [135]	9.5	7.37 [135]	(C ₄ H ₈)
56	C ₄ H ₈	1-Бутен	9.55	10	9.43 [133]	10	9.43 [133]	Прямая
58	C ₃ H ₆ O	Ацетон	9.7	10	7.71 [138]	-	-	(C ₄ H ₈)
58	C ₃ H ₆ O	Пропиленоксид	10.22	11	8.7 [**]	10.5	8.3 [**]	(C ₄ H ₈)
72	C ₄ H ₈ O	н-Бутаналь	9.82	11.5	11.6 [135]	-	-	(C ₄ H ₈)
86	C ₄ H ₆ O ₂	Метилпропеноат	9.9	10.5	2.39 [139]	10.5	2.39 [139]	(C ₄ H ₈)
88	C ₄ H ₈ O ₂	Метилпропаноат	10.15	10.5	8.02 [139]	-	-	(C ₄ H ₈)
100	C ₅ H ₈ O ₂	Метил-3-бутеноат	9.7	10	2.9 [**]	10	2.9 [**]	(C ₄ H ₈)
116	C ₆ H ₁₂ O ₂	Метилпентаноат	10.4	11.5	-	11.5	-	Прямая
Метилгексаноат, P = 20 торр				φ = 1.0		φ = 1.3		
m/z	Формула	Название	ПИ, эВ*	E, эВ	σ, Мб	E, эВ	σ, Мб	Калибровка ***
2	H ₂	Водород	15.43	15.4	-	15.4	-	Мат. баланс Н
15	CH ₃	Метильный радикал	9.84	11	6.76 [132]	11	6.76 [132]	(CH ₄)
16	CH ₄	Метан	12.61	13.2	4.72 [133]	13.2	4.72 [133]	Прямая
18	H ₂ O	Вода	12.62	14.35	-	14.35	-	Мат. баланс О
26	C ₂ H ₂	Ацетилен	11.4	12.3	29.7 [134]	12.3	29.7 [134]	
28	C ₂ H ₄	Этилен	10.51	12.3	8.5 [134]	12.3	8.5 [134]	Прямая
28	CO	Моноксид углерода	14.014	14.35	-	14.35	-	Мат. баланс С
30	H ₂ CO	Формальдегид	10.88	11.5	10.2 [134]	11.5	10.2 [134]	(C ₂ H ₄)
32	CH ₃ OH	Метанол	10.84	11.5	9.53 [134]	11.5	9.53 [134]	(C ₂ H ₄)
32	O ₂	Кислород	12.07	14.35	-	14.35	-	Прямая
40	C ₃ H ₄	Пропин	10.36	11	43.84 [134]	11	43.84 [134]	(CO ₂)
42	C ₂ H ₂ O	Кетен	9.62	9.7	6.57 [135]	9.7	6.57 [135]	(CO ₂)
42	C ₃ H ₆	Пропен	9.73	10.5	11.09 [136]	10.5	11.09 [136]	(CO ₂)
44	C ₂ H ₄ O	Ацетальдегид	10.23	10.5	7.44 [136]	10.5	7.44 [136]	(CO ₂)
44	CO ₂	Углекислый газ	13.78	14.35	18.21 [137]	14.35	18.21 [137]	Мат. баланс С
54	C ₄ H ₆	1,3-Бутадиен	9.07	10.5	8.32 [123]	10.5	8.32 [123]	(C ₄ H ₈)

56	C ₄ H ₈	2-Бутен	9.1	9.5	7.37 [135]	9.5	7.37 [135]	(C ₄ H ₈)
56	C ₄ H ₈	1-Бутен	9.55	10	9.43 [133]	10	9.43 [133]	Прямая
58	C ₃ H ₆ O	Ацетон	9.7	10	7.71 [138]	10	7.71 [138]	(C ₄ H ₈)
58	C ₃ H ₆ O	Пропиленоксид	10.22	11	8.7 [**]	11	8.7 [**]	(C ₄ H ₈)
70	C ₅ H ₁₀	Пентен	9.5	10	14.38 [133]	10	14.38 [133]	(C ₄ H ₈)
86	C ₄ H ₆ O ₂	Метилпропеноат	9.9	10.5	2.39 [139]	10.5	2.39 [139]	(C ₄ H ₈)
88	C ₄ H ₈ O ₂	Метилпропаноат	10.15	10.5	8.02 [139]	10.5	8.02 [139]	(C ₄ H ₈)
100	C ₅ H ₈ O ₂	Метил-3-бутеноат	9.7	10	2.9 [**]	10	2.9 [**]	(C ₄ H ₈)
130	C ₇ H ₁₄ O ₂	Метилгексаноат	-	11.5	-	11.5	-	Прямая

* [126]

** оценка

*** в скобках указано соединение, относительно которого производилась калибровка, см. текст (5).

2.1.2.6. Расчёт функции отбора пробы

Интенсивность сигнала аргона в масс-спектре изменяется за счёт двух факторов: увеличение общего количества молей вещества, вызванное превращением тяжёлых молекул топлива в более лёгкие продукты, и снижением степени отбора пробы зондом, обусловленное уменьшением плотности вещества при повышении температуры в области отбора, которая собственно и определяет $FKT(T, T_0)$.

Для того чтобы найти зависимость $FKT(T, T_0)$, мы оценим изменение мольной доли аргона в пламени. Для этого делается предположение, что концентрация аргона вблизи горелки ($X_{Ar}(T_0)$) незначительно отличается от его доли в составе исходной горючей смеси, а в зоне конечных продуктов ($X_{Ar}(T_P)$) она соответствует термодинамически равновесному составу, рассчитанному по исходному составу горючей смеси, и измеренной в этой области температуре. Далее измеренный сигнал аргона масштабируется таким образом, чтобы профиль его концентрации удовлетворял данным значениям. Масштабное соотношение выглядит следующим образом:

$$(2.5) \quad \frac{X_{Ar}(T) - X_{Ar}(T_P)}{\Delta X_{Ar}} = \frac{I_{Ar}(T) - I_{Ar}(T_P)}{\Delta I_{Ar}},$$

где $\Delta X_{Ar} \equiv [X_{Ar}(T_0) - X_{Ar}(T_P)]$ и $\Delta I_{Ar} \equiv [I_{Ar}(T_0) - I_{Ar}(T_P)]$. Уравнение (2.5) можно переписать в виде:

$$(2.6) \quad \frac{X_{Ar}(T)}{X_{Ar}(T_0)} = \frac{X_{Ar}(T_P)}{X_{Ar}(T_0)} + \left[\frac{I_{Ar}(T) - I_{Ar}(T_P)}{\Delta I_{Ar}} \right] \cdot \frac{\Delta X_{Ar}}{X_{Ar}(T_0)}$$

Подставляя соотношения (2.3) и (2.6) в уравнение (2.2.), получаем эмпирическое выражение, из которого можно найти интересующую нас функцию:

$$(2.7) \quad FKT(T, T_0) = \frac{I_{Ar}(T)}{I_{Ar}(T_0)} / \left[\frac{X_{Ar}(T_P)}{X_{Ar}(T_0)} + \left[\frac{I_{Ar}(T) - I_{Ar}(T_P)}{\Delta I_{Ar}} \right] \cdot \frac{\Delta X_{Ar}}{X_{Ar}(T_0)} \right].$$

Дополнительно проведённый эксперимент по измерению степени отбора пробы в калибровочном пламени на различных расстояниях от горелки показал, что точность измерения $FKT(T, T_0)$ описанным выше методом лежит в пределах $\pm 5\%$.

2.1.3. Методы измерения температуры пламён

Использование экспериментально измеренного температурного профиля пламени, при расчёте его химической структуры методами численного моделирования, позволяет учесть различные теплотери и тепловые возмущения пламени пробоотборником, которые оказывают влияние на распределение различных компонентов в пламени. Поскольку введение кварцевого пробоотборника в пламя при его зондировании методом МПМС вызывает существенные тепловые и аэродинамические возмущения пламени, то основной задачей стало получение профилей температуры именно в возмущённых пламёнах, для последующего их использования при численном моделировании.

2.1.3.1. Измерение температуры при атмосферном давлении.

Для измерения температуры в пламёнах, стабилизированных при атмосферном давлении, использовались Pt/Pt-10%Rh термопары (термопары П-типа) с нанесенным на поверхность антикаталитическим покрытием. Диаметр термопар с покрытием составлял около 0.03 мм. Для изготовления термопар использовались платиновая и платина-родиевая проволоки диаметром 0.02 мм, которые сваривали друг с другом методом точечной сварки под микроскопом. Затем готовая термопара приваривалась к узлу крепления термопары, показанному на рисунке 2.6. Пружины, входящие в конструкцию узла крепления термопары, слегка растягивали термопару и препятствовали ее деформации при нагреве и охлаждении во время эксперимента. Общая длина плеч термопары составляла 10 мм. Для предотвращения рекомбинации радикалов на поверхности термопары она покрывалась тонким слоем SiO_2 . Покрытие наносилось путем внесения термопары в пламя спиртовки, на фитиль которой помещена капля

силиконового масла. Основным продуктом разложения силиконового масла в пламени спиртовки является двуокись кремния, которая осаждалась на термопаре.

Для учета тепловых потерь термопарой за счет излучения была использована формула, предложенная Кескеном [140]:

$$(2.8) \quad \Delta T = T_g - T_c = [1.25 \cdot \varepsilon \cdot \sigma_c \cdot d^{3/4} \cdot (T_c^4 - T_w^4) \cdot (\eta / \rho v)^{1/4}] / \lambda,$$

где T_g - температура газа, T_c - температура спая термопары, T_w - температура окружающей среды, ε - степень черноты термопары, σ_c - постоянная Стефана-Больцмана, d - диаметр термопары, λ , η - коэффициенты теплопроводности и вязкости газа, ρ , v - плотность и скорость газа.

Для учёта возмущений, вносимых пробоотборником в пламя, температурные профили были измерены в присутствии зонда на определённом расстоянии от его торца вверх по потоку. Ранее было определено, что оптимальное расстояние «зонд-термопара» для атмосферных пламён составляет около 0.2 мм [141]. Как можно видеть из рисунка 2.7 (1), внесение пробоотборника в пламя существенно увеличивает ширину зоны пламени, и понижает его температуру примерно на 200 К.

Точность измерения температуры составляла ± 40 К.

2.1.3.2. Измерение температуры при низком давлении

Измерения температуры пламён исследованных при низком давлении проводились сотрудниками национальных лабораторий Сандии методом лазерно-индуцированной флуоресценции (ЛИФ) радикалов ОН. Для возбуждения А-Х (0, 0) перехода в молекулах ОН использовалось импульсное лазерное излучение с частотой импульсов 50 Гц, создаваемое на выходе лазера на красителе (Sirah Precision-Scan). Полученное излучение удваивалось по частоте для генерации гармоники на длине волны ~ 306 нм и фокусировалось в пламени в области шириной ~ 100 мкм при помощи линзы с фокусным расстоянием 500 мм. Далее сигнал флуоресценции снимался фотоумножителем, нечувствительным к солнечному спектру, коэффициент усиления которого был оптимизирован так, чтобы достичь линейного отклика в ожидаемом диапазоне интенсивностей сигнала.

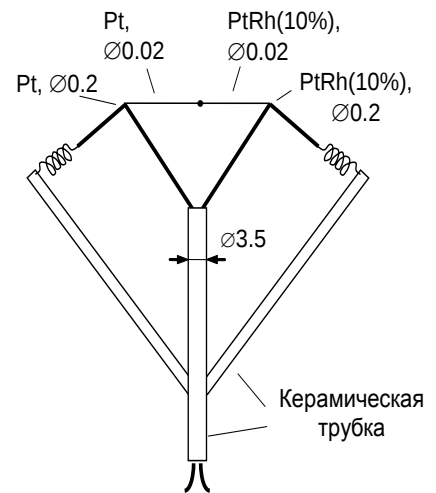


Рисунок 2.6. Схема узла крепления термопары.

Погрешность измерений температуры составила ± 100 К в области конечных продуктов, и несколько выше в области подогрева, из-за низких концентраций частиц ОН и большого градиента температуры. Температура вблизи поверхности горелки была оценена как 500 К.

К сожалению, из-за технических проблем методом ЛИФ не удалось измерить температуру в присутствии зонда пробоотборника. Для того чтобы хотя бы частично учесть возмущения вносимые зондом в пламя, использовался нижеописанный метод.

Из работы [142] следует, что количество молекул N , проходящих через отверстие пробоотборника S_p , пропорционально $T^{-1/2}$:

$$(2.9) \quad N = S_p \cdot N_a \cdot P \cdot (M\gamma / RT)^{1/2} \cdot (2/(\gamma+1))^b \propto FKT(k, T, P) \propto T^{-1/2},$$

где $b = (\gamma+1)/[2(\gamma-1)]$, N_a – число Авогадро, M – молярная масса газа, R – универсальная газовая постоянная, γ – показатель адиабаты.

Таким образом, зная функцию $FKT(T, T_0)$ для данного пламени и воспользовавшись масштабным соотношением аналогичным выражению (2.5), можно восстановить профиль температуры в возмущённом пламени. Для этого было предположено, что значения температуры вблизи поверхности горелки и в точке её максимума совпадают со значениями температуры, измеренными с помощью метода ЛИФ.

Результат вычисления профилей температуры в пламёнах метилпентаноата этим методом представлен на рисунке 2.7 (2). Видно, что температурные профили, рассчитанные для возмущённых пламён метилпентаноата, обладают шириной

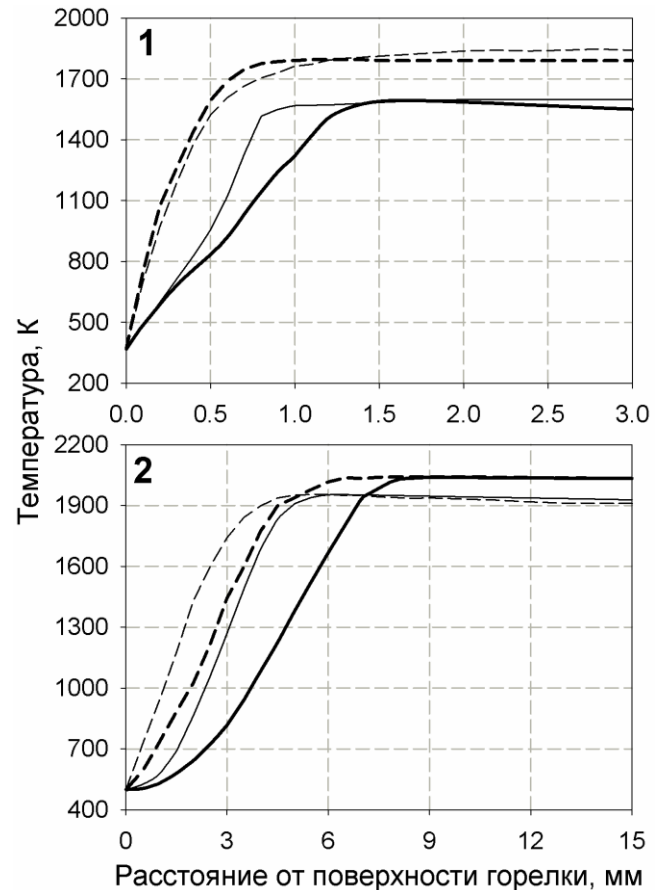


Рисунок 2.7. Профили температуры в пламёнах метилпентаноата при давлениях 1 атм. (1) и 20 торр (2). Невозмущённые пламёна – штрихованные линии, с учётом возмущений (см. текст) – сплошные. Тонкие линии – $\phi=1.0$, толстые линии – $\phi=1.5$.

зоны пламени на 1-2 мм больше, чем профили, измеренные методом ЛИФ в невозмущённых пламёнах. По аналогии с пламёнами, стабилизированными при атмосферном давлении, можно предположить, что температура возмущённых пламён также должна быть несколько ниже, однако достаточно точно определить величину этой поправки не удалось.

2.1.4. Определение скорости распространения пламени методом горелки Маха-Хебра

Измерение нормальной скорости распространения пламён предварительно перемешанных смесей метилпентаноата с воздухом при атмосферном давлении осуществлялось при помощи горелки Маха-Хебра [143] и метода теневой фотографии. Схема горелки, а также системы подачи жидкого метилпентаноата представлена на рисунке 2.8.

Горелка представляла собой стеклянную трубку диаметром 2 см и длиной 27 см, сужающуюся к концу до диаметра 1 см на длине 3 см (отношение площади сечений 4:7). Такая форма горелки позволяет получить пламя правильной конусообразной формы, так как скорость газа постоянна по всему сечению на выходе из трубки. Температуру горелки поддерживалась при 95°C, за счёт циркуляции воды из лабораторного

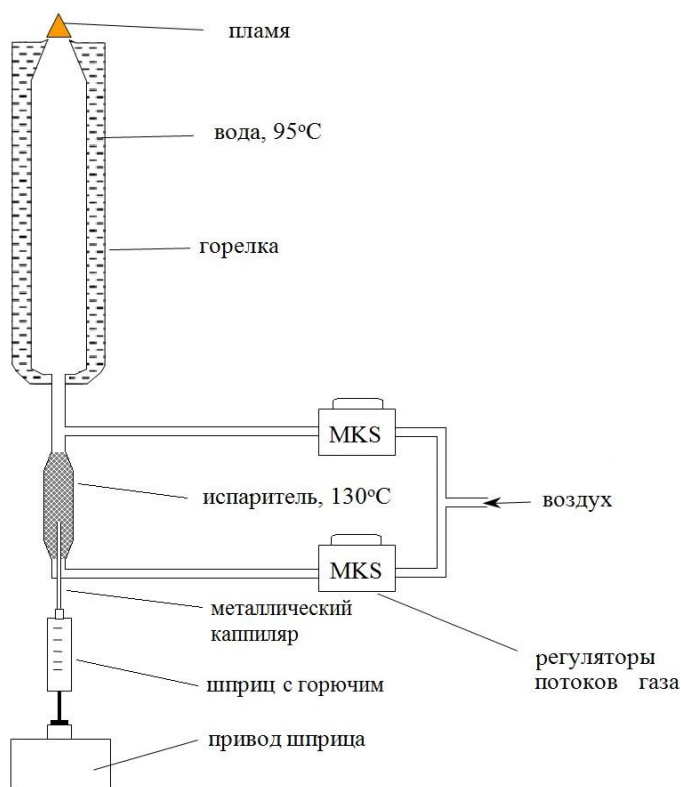


Рисунок 2.8. Схема горелки Маха-Хебра и системы подачи метилпентаноата.

термостата через водяную рубашку в корпусе горелки.

Подача жидкого метилпентаноата осуществлялась при помощи шприца и шагового двигателя через испаритель, заполненный стальными шариками и поддерживающийся при температуре 130°C, аналогично случаю плоской горелки (см п. 2.1.2.2). Сухой воздух подавался при помощи регуляторов массового расхода (MKS Instruments Inc.).

Скорость распространения пламени определялась по отношению потока горючей смеси к площади поверхности конуса пламени ($S_L = Q/s_c$, где Q – объемный расход горючей смеси, s_c – площадь поверхности конуса пламени).

Измерения скорости распространения пламени горючих смесей метилпентаноата с воздухом проводились во всём диапазоне коэффициентов избытка горючего, при которых удалось добиться стабильного горения пламени. Общий расход горючей смеси выбирался таким образом, чтобы достичь максимально правильной формы конуса пламени и тем самым снизить погрешность проводимых измерений. Составы исследованных горючих смесей, а также объёмные и массовые расходы их потоков приведены в таблице 5.

Точность измерения скорости распространения пламени методом горелки Маха-Хебра составляет примерно $\pm 5\%$, для стехиометрических пламен. В бедных и богатых пламенах из-за наличия флуктуаций пламени в погрешности измерения также было учтено среднеквадратичное отклонение скорости распространения, определённой по нескольким снимкам, в связи с чем, погрешность для этих пламен составляла до $\pm 25\%$.

Таблица 5.

Составы горючих смесей, исследованных на горелке Маха-Хебра. X_i – начальная мольная доля i -го вещества, Q – объёмный расход горючей смеси (при 25°C), ϕ – коэффициент избытка горючего.

ϕ	$X_{МПе}$	X_{O_2}	X_{N_2}	$Q, \text{ см}^3/\text{с}$
0.66	0.017	0.202	0.781	30.4
0.72	0.019	0.201	0.780	30.4
0.86	0.022	0.201	0.778	40.4
0.89	0.023	0.200	0.777	47.2

0.95	0.024	0.200	0.776	44.4
1.02	0.025	0.200	0.775	47.1
1.09	0.028	0.199	0.773	46.7
1.18	0.030	0.199	0.771	47.5
1.21	0.031	0.199	0.771	46.8
1.27	0.032	0.198	0.769	46.8
1.39	0.035	0.198	0.767	40.9
1.46	0.037	0.197	0.766	37.1
1.55	0.039	0.197	0.764	42.2

2.2. Методика моделирования

Методы численного моделирования широко применяются для расчета скорости распространения, химической и тепловой структуры многокомпонентных ламинарных и диффузионных пламён различных конфигураций. Как известно, стабилизированное на плоской горелке пламя на практике можно считать одномерным, что значительно ускоряет проведение численных расчётов, позволяет выполнять сравнение результатов экспериментальных измерений с моделированием, проводить проверку механизмов химических реакций и, таким образом, улучшать понимание процессов горения на уровне элементарных химических реакций.

Для проведения численных расчётов, результаты которых приведены в данной работе, использовалась программа Cosilab (версия 3.3.2) [144]. Данная программа включает в себя базы данных и подпрограммы, позволяющие решать различные газодинамические задачи с учетом детальной кинетики, а также термохимических и транспортных свойств веществ. В частности, программа Cosilab позволяет моделировать ламинарные предварительно перемешанные пламёна, обеспечивая одномерный расчет скорости распространения, а также профилей концентраций компонентов и температуры, в свободно распространяющихся или стабилизированных на плоской горелке пламёнах. Кроме того, программа также предоставляет информацию о

скоростях образования и расходования отдельных компонентов в пламени, и позволяет проводить анализ путей реакций в пламени.

В качестве входных данных в программе Cosilab используется информация о детальном механизме химических реакций (наборе элементарных реакции и констант их скорости в модифицированном аррениусовском виде), а также о термодинамических, и транспортных свойствах для каждого вещества, участвующего в процессе горения, в общепринятом формате. Кроме того, в специальный файл также заносятся параметры моделируемой системы, зависящие от типа решаемой задачи, и другие параметры, определяющие метод расчёта и формат вывода результатов. В свободно распространяющемся адиабатическом пламени по определению отсутствуют тепловые потери, поэтому скорость распространения, температура и концентрации веществ вычисляются исходя из уравнений сохранения. Для стабилизированного на горелке пламени скорость массового расхода известна, а температурное поле может задаваться непосредственно пользователем либо определяться программой из уравнения сохранения энергии.

Поскольку при зондировании пламён метод МПМС к тепловым потерям в горелку добавляются ещё тепловые возмущения зондом пробоотборником, структура всех исследованных в данной работе пламён рассчитывалась с использованием экспериментально измеренных профилей температуры.

2.2.1. Математическая постановка задачи

Для описания изобарического квазиодномерного пламени решается следующая система уравнений:

Уравнение состояния идеального газа:

$$(2.10) \quad P = \frac{\rho RT}{M}$$

Уравнение сохранения энергии:

$$(2.11) \quad \rho c_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + v \frac{\partial T}{\partial x} \right) = \frac{1}{S} \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda S \frac{\partial T}{\partial x} \right) - \frac{dT}{dx} \sum j_i c_{pi} - \sum_{i=1}^I h_i w_i - \frac{1}{S} \frac{\partial}{\partial x} (q_r S)$$

Уравнение сохранения компонентов:

$$(2.12) \quad \rho \left(\frac{\partial Y_i}{\partial t} + v \frac{\partial Y_i}{\partial x} \right) = - \frac{1}{S} \frac{\partial}{\partial x} (j_i S) + w_i, \quad i = 1, \dots, I,$$

Уравнение непрерывности:

$$(2.13) \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{1}{S} \frac{\partial}{\partial x} (\rho v S) = 0$$

В представленных уравнениях R – универсальная газовая постоянная, x – пространственная координата, t – время, T – температура, P – давление, ρ – массовая плотность, v – скорость газовой смеси, c_p , λ – теплоёмкость при постоянном давлении и теплопроводность газовой смеси, M – средний молекулярный вес смеси, S – площадь поперечного сечения трубки тока, ограничивающей пламя (по умолчанию площадь трубки тока принимается постоянной), q_r – тепловой поток, Y_i – массовая доля i -го компонента (всего I компонентов), c_{pi} – теплоёмкость при постоянном давлении k -го компонента, h_i – удельная энтальпия i -го компонента, $j_i = \rho Y_i V_i$ диффузионный поток i -го компонента, где V_i – диффузионная скорость i -го компонента, w_i – массовая скорость производства i -го компонента в химической реакции на единицу объема.

Уравнения (2.10) – (2.13) образуют закрытую систему из $I+3$ уравнений имеющую $I+3$ неизвестных: ρ , v , T , Y_1 , ..., Y_I , которая, как правило, может быть решена численно.

Термодинамические данные для каждого вещества, участвующего в процессе горения, задаются полиномами четвертого порядка по температуре:

Теплоёмкость:
$$\frac{c_p^0}{R} = c_{p,1}^0 + c_{p,2}^0 T + c_{p,3}^0 T^2 + c_{p,4}^0 T^3 + c_{p,5}^0 T^4$$

Энтальпия:
$$H_T^0 = c_{p,6}^0 R + \int_{T=298}^T c_p^0 dT$$

Энтропия:
$$S_T^0 = c_{p,7}^0 R + \int_{T=298}^T \frac{c_p^0}{T} dT$$

Параметры $c_{p,1}^0$ - $c_{p,7}^0$ задаются в специальном файле в виде таблиц данных для низких и высоких температур (индекс 0 означает стандартное состояние идеального газа при давлении 1 атм.; вещество берется в количестве 1 моль; индекс T означает, что термодинамическая функция рассчитывается при температуре T).

Диффузионная скорость определяется в приближении усреднения по смеси:

$$V_i = -\frac{D_i^M}{X_i} \nabla X_i - \frac{D_i^T}{\rho Y_i T} \nabla T \quad i = 1, \dots, I,$$

где D_i^M – коэффициент диффузии усреднённой смеси, определяющийся выражением:

$$D_i^M = \frac{1 - Y_i}{\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^I \frac{X_j}{D_{ij}}},$$

D_{ij} – бинарные коэффициенты диффузии, D_i^T – коэффициенты термодиффузии.

Константы скорости реакций задаются в модифицированной Аррениусовской форме:

$$k_i = A_i T^{b_i} \exp\left(-\frac{E_{ai}}{RT}\right),$$

где E_{ai} – энергия активации, b_i – температурный показатель степени, A_i – предэкспоненциальный множитель. Констант скорости реакций могут быть заданы в пределе низких и высоких давлений, и также могут быть заданы параметры переходной кривой. Константа скорости реакции обратной i -ой – k_{ri} либо задается непосредственно пользователем, либо вычисляется программой из константы равновесия с помощью термодинамических данных.

Для полного описания системы также задаются граничные условия, которые зависят от типа рассматриваемого пламени.

Для стабилизированного на горелке пламени сохраняется скорость массового потока $V_m = \rho v$. Температура и массовая скорость компонентов на «холодной» границе определяются из начальных условий. На «горячей» границе используется условие обращения в ноль градиентов температуры и концентраций всех компонентов. Последнее требование гарантирует отсутствие диффузионных потерь энергии и массы на горячей границе.

Для свободно распространяющегося пламени скорость массового потока V_m является собственным значением системы уравнений (2.10) – (2.13), то есть для решения задачи требуется дополнительное граничное условие. Для этого фиксируется температура в одной точке так, чтобы градиенты температуры и концентраций компонентов были близки к нулю на холодной границе. Такое условие позволяет «зафиксировать» решение в расчётной области и избежать его «сползания» в процессе расчёта.

Система уравнений (2.10) – (2.13), в совокупности с граничными условиями формируют полную краевую задачу, которая в программе Cosilab с помощью метода конечных разностей разделяется на систему алгебраических уравнений и решается модифицированным методом Ньютона.

2.2.2. Детальные механизмы химических реакций

Для численного моделирования пламён метилпентаноата и метилгексаноата, исследованных в данной работе, совместно с профессором Ч.К. Вестбруком из национальной лаборатории им. Лоурэнса (г. Ливермор) был разработан новый детальный механизм химических реакций, который был опубликован в работе [117]. Данный механизм включает в себя все лёгкие метиловые эфиры с длиной алкильной цепи от одного до шести атомов углерода, за исключением нелинейных изомеров метилпентаноата и метилгексаноата. Метод, с помощью которого был построен данный механизм химических реакций, описан в разделе 2.2.3. Механизм состоял из 404 соединений и 2561 элементарных реакций.

Кроме того, моделирование пламён метилпентаноата также выполнялось при помощи механизма, предоставленного Г. Даймой и соавторами [145]. Данный механизм был разработан на основе экспериментов по окислению метилпентаноата в реакторе струйного перемешивания, и практически не испытывался на других системах. Механизм состоял из 1630 реакций и 215 соединений, которые включали основные углеводороды и кислородсодержащие соединения до C_5 включительно, а также метилпентаноат и продукты его превращений. Хотя механизм окисления метилпентаноата не был опубликован отдельно, он был использован его авторами как основа для механизмов метилгексаноата [97] и метилгептаноата [98]. Тем не менее, механизм окисления метилгексаноата, опубликованный в работе [97], по словам его разработчиков не подходит для описания высокотемпературных процессов и требует расширения, и поэтому не использовался в данной работе.

Оба вышеупомянутых механизма химических реакций были рассчитаны на моделирование горения при высоких температурах и потому не содержали реакций и соединений, соответствующих низкотемпературному окислению посредством присоединения молекулярного кислорода.

Для моделирования пламени метилдеcanoата использовалось два различных детальных механизма химических реакций, опубликованных в работах [90, 92]. Механизм Сараси и соавт. [90] содержал 649 соединений и 2998 реакций и отрабатывался ранее на экспериментальных результатах, полученных в различных системах, включая горение диффузионного противоточного пламени метилдеcanoата. Механизм окисления метилдеcanoата, предложенный в работе [92], так же был испытан

на большом массиве экспериментальных данных, но интересен тем, что был создан другими авторами, которые использовали другой алгоритм при разработке. Оригинальный механизм содержит более 7 тысяч реакций, что делает его слишком большим для моделирования структуры пламени, однако авторами работы [92] также были предложены две сокращённых версии этого механизма, которые показали очень близкие результаты при моделировании с использованием каждого из них. В данной работе представлена структура пламени метилдеканоата, рассчитанная с использованием сокращённого варианта механизма из работы [92], содержавшего 530 соединений и 2396 элементарных стадий.

2.2.3. Метод построения детального механизма горения метиловых эфиров

Детальный механизм химических реакций, разработанный совместно с Ч.К. Вестбруком для описания пламён метилпентаноата и метилгексаноата, был сформирован на базе детального механизма горения метилбутаноата и его изомеров [67]. В исходном механизме были обновлены термодинамические данные и константы скорости реакций для лёгких соединений (C_0 - C_4) с использованием констант скорости из последней версии механизма горения лёгких углеводородов [146], а также были добавлены реакции и соединения соответствующие высокотемпературному окислению метилпентаноата, метилгексаноата и продуктов их превращений. Поскольку константы скорости большинства необходимых реакций не измерялись ранее экспериментально, был использован описанный ниже метод.

Для удобства введём нумерацию расположений атомов водорода в молекуле метилпентаноата так, как показано на рисунке 2.9. Молекула метилгексаноата будет выглядеть аналогично, за исключением того, что её алкильная цепь будет длиннее и атомы будут пронумерованы от 2 до 6. Опираясь на предыдущий опыт,

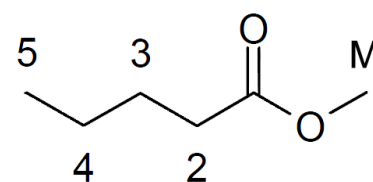


Рисунок 2.9. Нумерация атомов в молекуле метилпентаноата.

было сделано предположение, что реакции отрыва атомов водорода из положений '3' и '4' ('3', '4', '5' в случае МГ) имеют те же скорости, что и реакции его отрыва из вторичных положений в обычных предельных углеводородах. Далее, скорости реакций отрыва из концевых положений, т.е. из метоксильной группы (положение 'М') и из положения '5' ('6' для МГ) аналогичны скоростям отрыва из первичных положений в предельных углеводородах. Наименьшая энергия С-Н связи будет в положения '2'

вследствие оттягивания электронной плотности атомами кислорода в эфирной группе, в связи с чем было предположено, что скорости отрыва атомов водорода из положения '2' будут близки к скоростям его отрыва из третичных положений в предельных углеводородных молекулах, и, таким образом, отрыв из положения '2' является наиболее быстрым каналом распада исходных молекул метилпентаноата и метилгексаноата.

Первичные радикалы, образующиеся из исходных эфиров путём отрыва атома водорода, могут вступать в реакции изомеризации, вызванные внутримолекулярной миграцией атома водорода. Они также были включены в механизм с использованием тех же зависимостей скоростей реакций от энергии разрыва С-Н связей и размера кольца переходного состояния, задействованного в перемещении атома Н, как это было сделано для аналогичных углеводородных радикалов ранее [39]. Распад первичных радикалов происходит преимущественно по β -связям со скоростями, сопоставимыми со скоростями аналогичных процессов превращения предельных углеводородов. При распаде этих радикалов, как правило, происходит разрыв С-С или С-О связей с образованием метиловых и метоксильных радикалов. В отличие от этиловых эфиров, у которых существует быстрая шестицентровая реакция мономолекулярного распада, способная давать существенный вклад в расходование горючего, в том числе и в пламёнах [147], для метилпентаноата и метилгексаноата такая реакция невозможна.

Предварительный расчёт показал, что реакции низкотемпературного окисления через присоединение молекулярного кислорода к первичным радикалам не играют существенной роли в исследованных пламёнах в связи с тем, что низкотемпературная область, где происходят эти реакции очень мала. Поэтому данные реакции и участвующие в них химические соединения были исключены из механизма для ускорения численных расчётов.

Глава 3. Результаты. Экспериментальное исследование пламён сложных метиловых эфиров

В этой главе представлены результаты экспериментальных измерений химической структуры пламён предварительно перемешанных смесей трёх различных сложных метиловых эфиров с кислородом и аргоном, стабилизированных на плоских горелках в условиях атмосферного и низкого давления, а также результаты измерения скорости распространения пламён смесей метилпентаноата с воздухом различного состава. Все экспериментальные результаты сопоставляются с результатами численного моделирования, которое проводилось с использованием доступных механизмов химических реакций.

3.1. Структура пламён, исследованных при атмосферном давлении

В настоящем разделе приведены результаты исследования структуры пламён метилпентаноата и пламени метилдеканоата, исследованных в условиях атмосферного давления при помощи метода МПМС. На рисунках 3.1 и 3.3 представлены профили мольных долей реагентов (МПe, МД, O_2) и основных продуктов горения (H_2O , CO , CO_2), измеренные в исследованных пламёнах, а также профили, полученные при помощи численного моделирования с использованием детальных механизмов химических реакций. Кроме того, на рисунках 3.1 и 3.3 помещены профили температуры, которые использовались при численном моделировании этих пламён.

На представленных графиках видно, что результаты моделирования очень хорошо согласуются с экспериментом как по форме профилей, так и по абсолютным значениям мольных долей. Исключением является только концентрация CO , поскольку максимальная концентрация этого соединения завышена моделированием примерно в 1.5 и 2 раза в результатах численного моделирования стехиометрических пламён метилпентаноата и метилдеканоата соответственно. Важно отметить, что профили мольных долей, полученные численно и экспериментально, дают одинаковую ширину зоны пламени и не требуют дополнительного смещения по оси горелки, которое, как правило, используется для согласования МПМС измерений с моделированием [148-152]. Это достигнуто за счёт того, что измерения температуры проводились непосредственно в возмущённых пламёнах в присутствии пробоотборника.

На рисунке 3.2 представлены профили промежуточных продуктов, которые были получены экспериментально и численно в пламёнах метилпентаноата, стабилизированных при атмосферном давлении. Учитывая погрешность измерения концентрации этих соединений, можно сказать, что профили водорода, метильного радикала, метана, 1-бутена, метилпропеноата и метил-3-бутеноата были воспроизведены

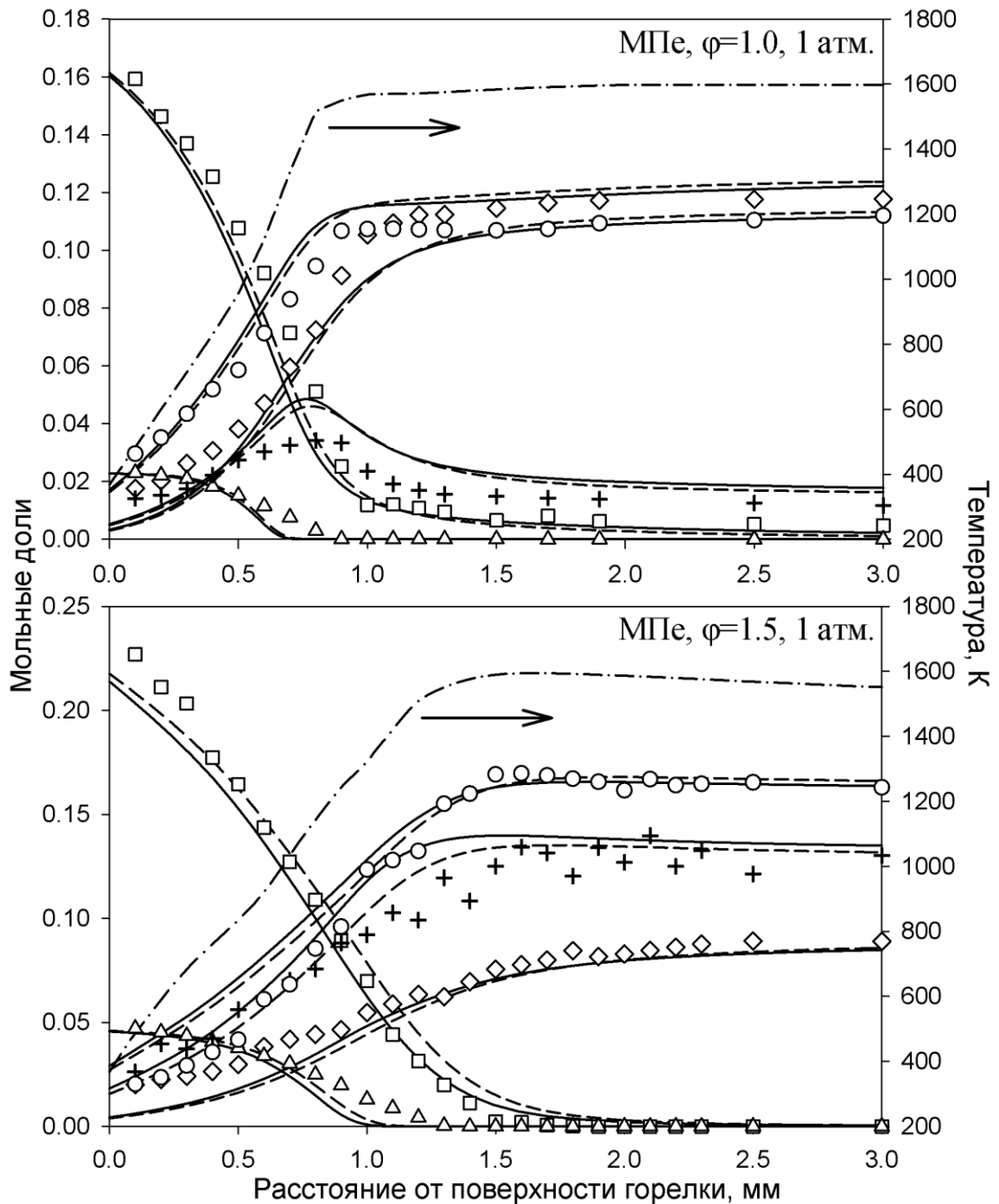


Рисунок 3.1. Профили температуры и мольных долей основных стабильных продуктов и реагентов в пламёнах метилпентаноата при давлении 1 атм. Символы – эксперимент: $\circ$ – H_2O , $\diamond$ – CO_2 , $\square$ – O_2 , $+$ – CO , Δ – МПе; сплошные линии – моделирование с механизмом [117], пунктирные линии – моделирование с механизмом [145], штрихпунктирные линии – температура.

обоими механизмами достаточно хорошо. Мольные доли ацетилена в богатом пламени очень сильно завышены обоими механизмами (результаты моделирования для этого пламени на графике уменьшены в 2 раза). Данный факт исследовался на примере пламени этилена ранее в работе [121], где было показано, что многие существующие детальные механизмы горения недостаточно точно описывают расходование ацетилена

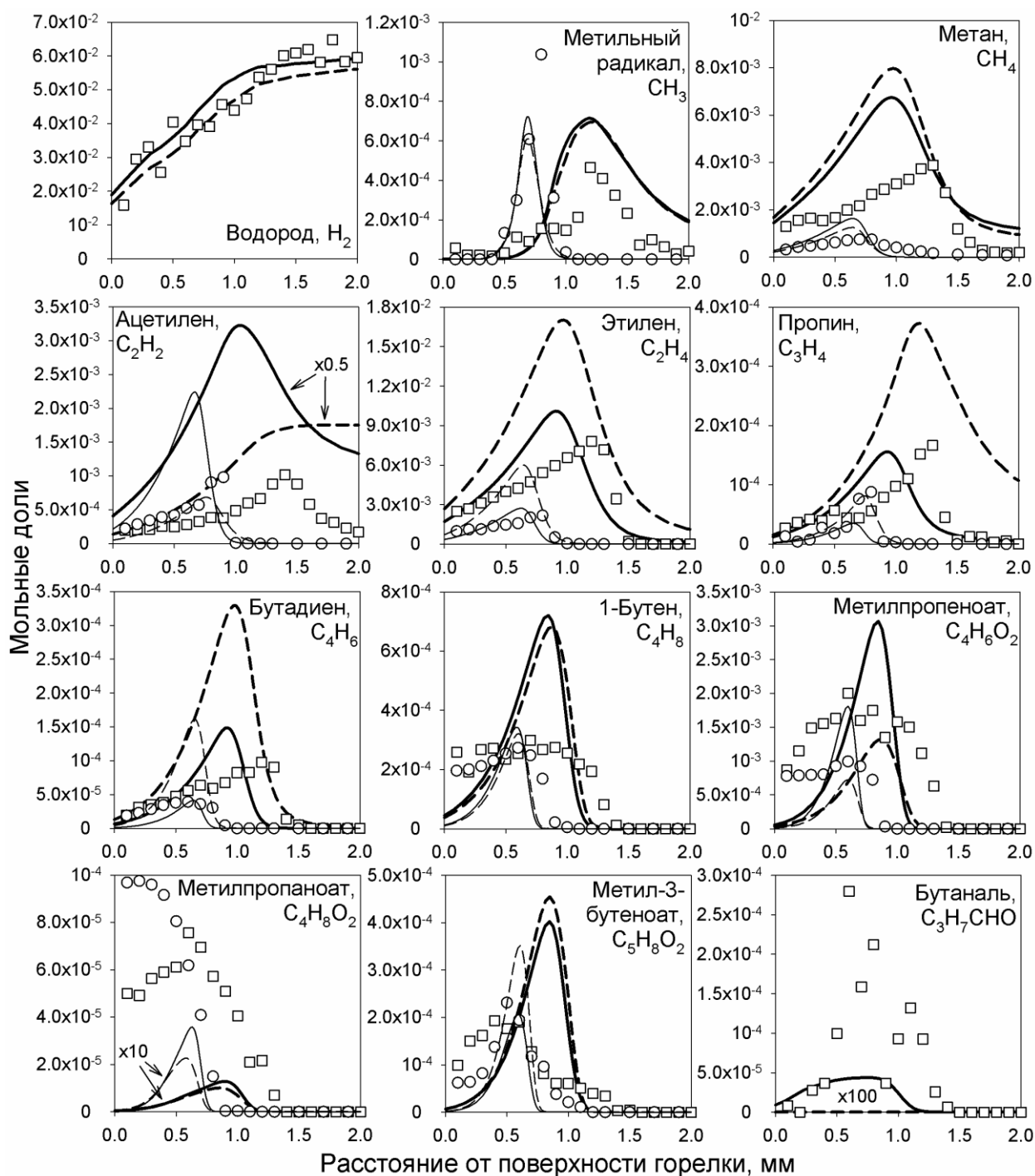


Рисунок 3.2. Профили мольной доли промежуточных продуктов горения, идентифицированных в пламенах метилпентаноата при давлении 1 атм. Символы – эксперимент, линии – моделирование (сплошные – механизм [117], пунктирные – механизм [145]). Круги и тонкие линии - $\phi=1.0$, квадраты и толстые линии - $\phi=1.5$.

в условиях атмосферного давления, и предложено частичное решение этой проблемы путём замены констант скорости нескольких выбранных реакций. Тем не менее, в стехиометрическом пламени концентрация C_2H_2 хорошо предсказана механизмом [145] и несколько завышена в механизме [117]. На рисунке 3.2 можно также заметить, что профили мольной доли этилена, пропина, бутадиена и метилпропеноата, рассчитанные с использованием различных механизмов, отличаются по абсолютной величине примерно в 2 раза, из чего можно сделать вывод, что, хотя общая схема превращения метилпентаноата в этих двух механизмах совпадает, соотношения между отдельными путями превращения в них различаются. Следует также отметить, что оба механизма предсказали сильно заниженные значения мольной доли метилпропаноата и бутаналя (для наглядности на этих двух графиках все результаты моделирования увеличены в 10 и 100 раз). Обобщая можно сказать, что структура этих пламён, рассчитанная с использованием механизма [117], согласуется с результатами экспериментов несколько точнее результатов, полученных с механизмом [145].

Поскольку в пламени метилдеканоата образуется очень большое количество промежуточных продуктов, достоверно идентифицировать и измерить профили концентрации удалось лишь для нескольких соединений, представленных на рисунке

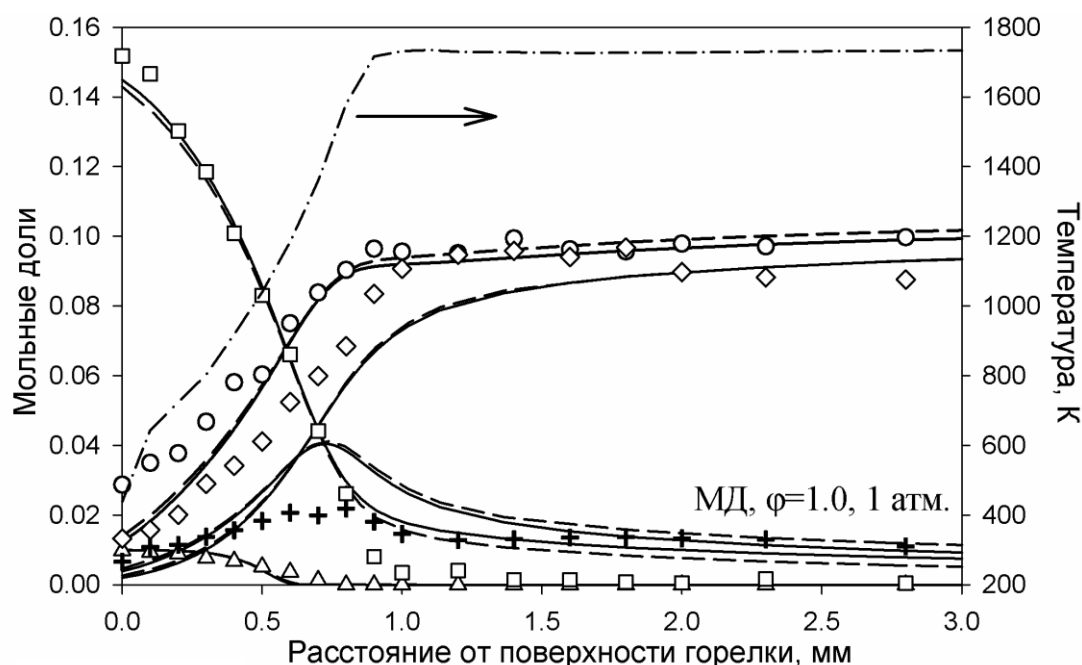


Рисунок 3.3. Профили температуры и мольных долей основных стабильных продуктов и реагентов в пламени метилдеканоата. Символы — эксперимент: $\circ$ — H_2O , $\diamond$ — CO_2 , $\square$ — O_2 , $+$ — CO , Δ — МД; сплошные линии — моделирование с механизмом [92], пунктирные линии — моделирование с механизмом [90], штрихпунктирная линия — температура.

3.4. В первую очередь, интересно отметить, что хотя детальные механизмы окисления метилдеcanoата были созданы разными группами авторов, результаты моделирования с использованием механизмов [90] и [92] показали очень близкие результаты, как для стабильных, так и для промежуточных соединений. Наибольшее расхождение между результатами моделирования и эксперимента здесь наблюдается для профилей ацетилена, в которых максимальные значения мольных долей были завышены в моделировании примерно в 4 раза. Аналогичное несоответствие наблюдалось при моделировании стехиометрического пламени метилпентаноата механизмом [117]. Мольные доли этилена в расчетах также завышены в 1.5 и 2 раза для различных механизмов по сравнению с измеренными мольными долями C_2H_4 . Учитывая то, что расхождения в значениях максимальной концентрации между моделированием и экспериментом для CO , C_2H_2 и C_2H_4 превышают оцененные величины погрешности измерения, и то, что в стехиометрическом пламени метилпентаноата наблюдались подобные отклонения, можно сделать вывод, что кинетические параметры реакций превращения метиловых эфиров, отвечающих за раннее образование CO и C_2 олефинов, которые используются в различных моделях, определены с недостаточной точностью.

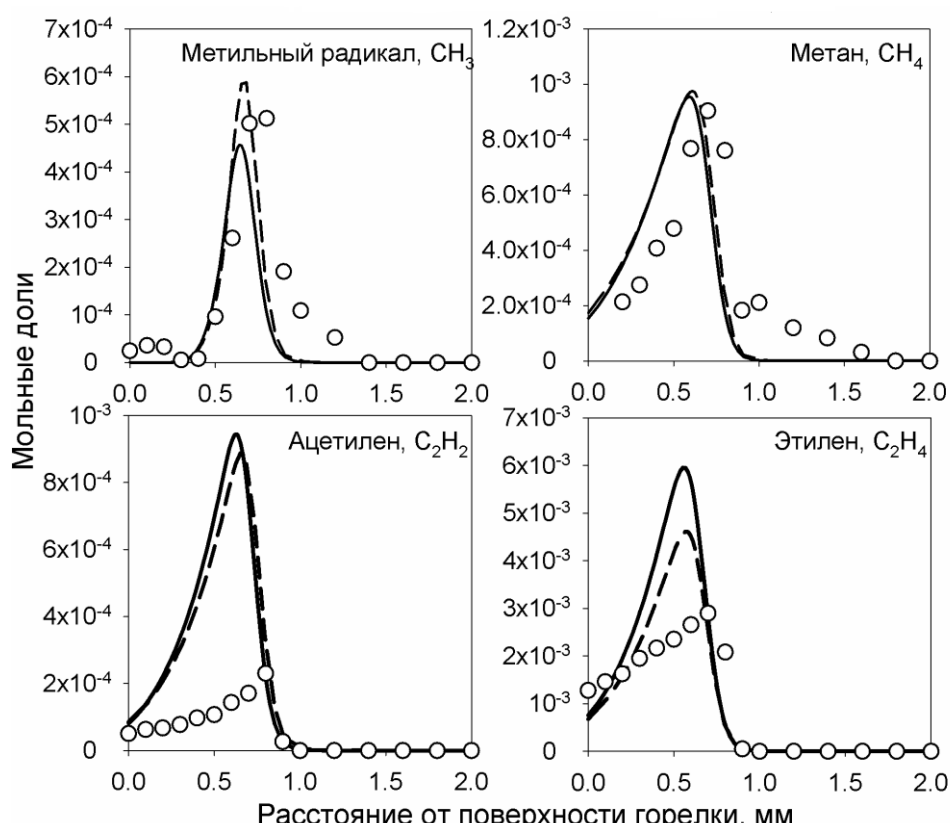


Рисунок 3.4. Профили мольной доли промежуточных продуктов горения, идентифицированных в пламени метилдеcanoата. Символы – эксперимент, линии – моделирование (сплошные – механизм [92], пунктирные – механизм [90]).

Дополнительные выводы о механизме горения метилдеканоата можно извлечь из качественного хромато-масс-спектрометрического анализа продуктов его горения. Проведённые исследования показали, что основными промежуточными продуктами превращения метилдеканоата в пламени являются следующие соединения: бутadiен, изобутен, 1-бутен, изопентен, пентадиен, 1-пентен, 1-гексен, 1-гептен, 1-октен, 1-нонен, метилпропеноат, метилпропаноат, метил-3-бутеноат, метил-4-пентеноат, метил-5-гексеноат, метил-6-гептеноат, метил-7-октеноат и метил-8-ноненоат. Хотя определить точный количественный состав этих продуктов не удалось, можно отметить, что концентрации большинства обнаруженных непредельных эфиров были величинами примерно одного порядка. Наличие в составе промежуточных продуктов горения метилдеканоата большого разнообразия различных олефинов и непредельных эфиров указывает на то, что распад молекул исходного горючего происходит по различным связям внутри них с незначительным влиянием энергий этих связей на процесс разложения. Такой состав интермедиатов подтверждает правильность предложенной ранее схемы высокотемпературного окисления метиловых эфиров (рисунок 1.1, реакции 1 и 2), и позволяет сделать заключение, что на начальном этапе горения метилдеканоата радикальные реакции преобладают над реакциями мономолекулярного распада. Далее, в разделе 4.1 схема превращения метилдеканоата в пламени будет рассмотрена более подробно.

3.2. Структура пламён, исследованных при низком давлении

В этом разделе представлены результаты исследования структуры двух пламён метилпентаноата и двух пламён метилгексаноата, исследованных при давлении 20 торр с помощью метода МПМС с ионизацией синхротронным излучением. Поскольку механизм [145] не включал метилгексаноат и продукты его превращений, на графиках 3.6, 3.9 и 3.10, изображены результаты расчётов только с механизмом [117].

На рисунках 3.5 и 3.6 представлены профили мольных долей реагентов (МПe, МГ, O_2) и основных продуктов горения (H_2O , CO , CO_2), измеренные экспериментально и рассчитанные при помощи численного моделирования, а также профили температуры, которые использовались при численном моделировании этих пламён, полученные по методу, описанному в разделе 2.1.3. Поскольку экспериментально определить величину тепловых возмущений этих пламён пробоотборником не удалось, ширина зоны пламени в численных и экспериментальных результатах не совпадала. Для того чтобы

обеспечить более корректное сопоставление численного моделирования с экспериментом все экспериментально измеренные профили мольных долей, представленные в этом разделе, были сдвинуты по направлению к поверхности горелки на 1.5 и 2 мм для пламён метилпентаноата и метилгексаноата соответственно.

На рисунках 3.5 и 3.6 видно, что оба использованных механизма химических реакций хорошо описывают значения мольных долей веществ, представленных на этих

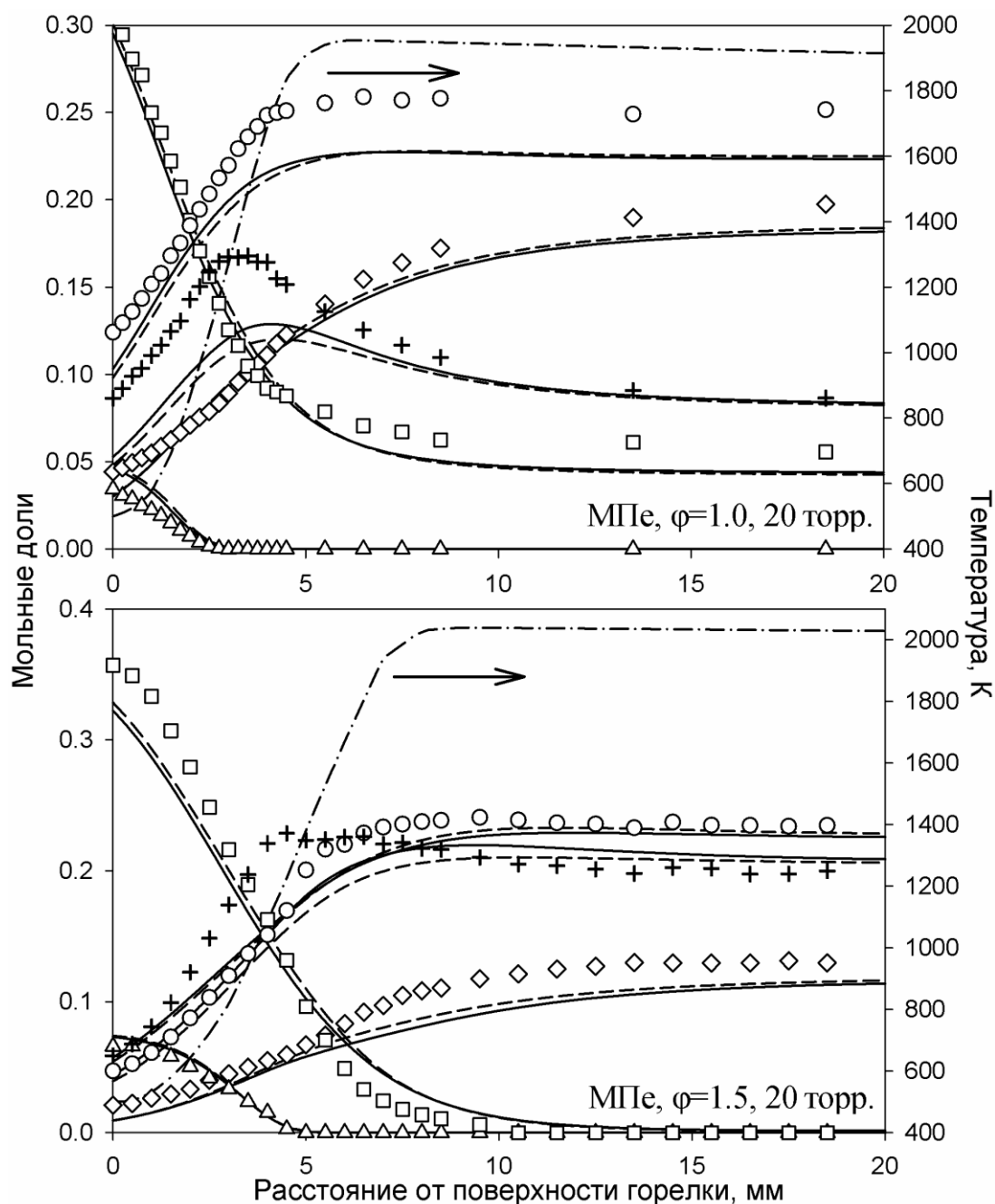


Рисунок 3.5. Профили температуры и мольных долей основных стабильных продуктов и реагентов в пламёнах метилпентаноата при давлении 20 торр. Символы – эксперимент: $\circ$ – H_2O , $\diamond$ – CO_2 , $\square$ – O_2 , $+$ – CO , Δ – МПе; сплошные линии – моделирование с механизмом [117], пунктирные линии – моделирование с механизмом [145], штрихпунктирные линии – температура.

графиках. Небольшие расхождения, наблюдаемые на этих рисунках, связаны преимущественно с погрешностями использованных методов калибровок. Как и в случае пламён при атмосферном давлении, единственным существенным недостатком использованных химико-кинетических механизмов в описании профилей концентрации соединений, представленных на рисунках 3.5 и 3.6, являются значения мольных долей

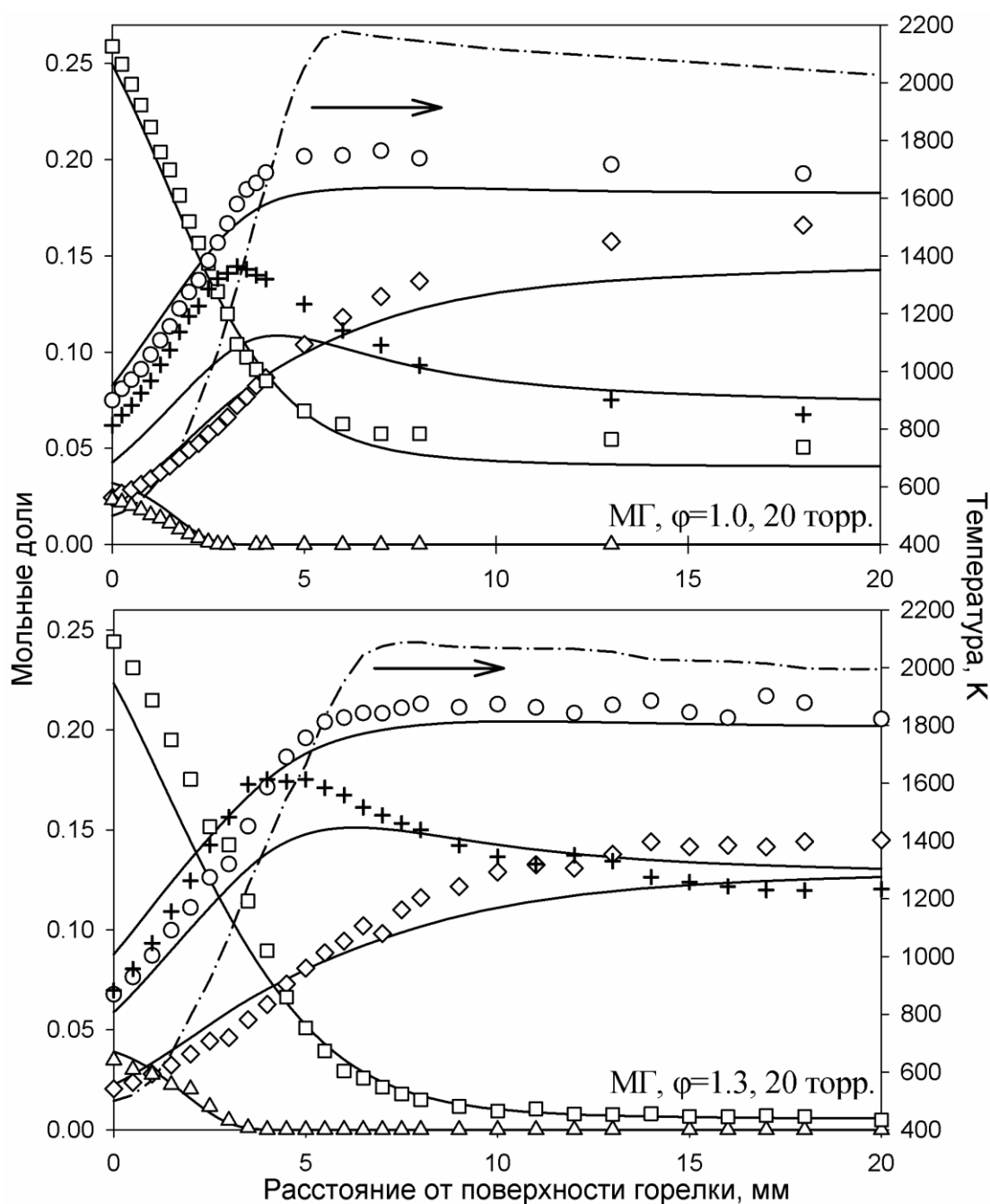


Рисунок 3.6. Профили температуры и мольных долей основных стабильных продуктов и реагентов в пламёнах метилгексаноата. Символы – эксперимент: $\circ$ – H_2O , $\diamond$ – CO_2 , $\square$ – O_2 , $+$ – CO , Δ – МПe; сплошные линии – моделирование с механизмом [117], штрихпунктирные линии – температура.

СО. Однако, в отличие от случая атмосферного давления, при давлении 20 торр моделирование предсказало значения максимальной концентрации СО на 20% ниже, чем в эксперименте.

Профили мольных долей промежуточных продуктов, идентифицированных в пламёнах метилпентаноата, стабилизированных при давлении 20 торр, представлены на

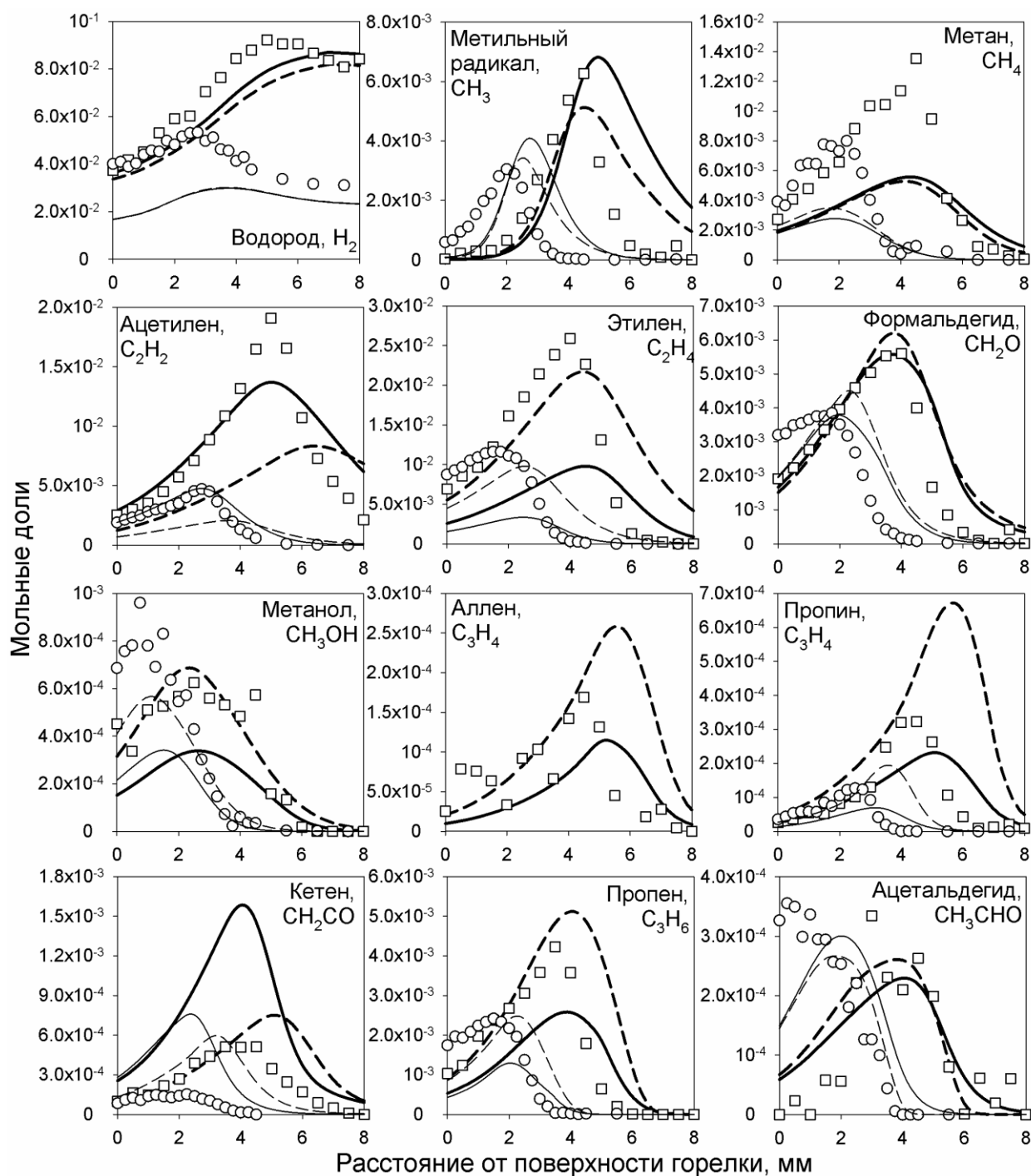


Рисунок 3.7. Профили мольной доли промежуточных продуктов горения, идентифицированных в пламёнах метилпентаноата при давлении 20 торр. Символы – эксперимент, линии – моделирование (сплошные – механизм [117], пунктирные – механизм [145]). Круги и тонкие линии - $\phi=1.0$, квадраты и толстые линии - $\phi=1.5$.

рисунках 3.7 и 3.8. Главные особенности, наблюдаемые в этих двух пламенах, схожи с результатами, полученными в пламенах при атмосферном давлении, т.е. рассчитанные максимальные концентрации многих соединений отличаются примерно в 2 раза при моделировании с использованием различных механизмов. Однако, в отличие от случая атмосферного давления, механизм [117] в целом оказался менее точен, чем механизм

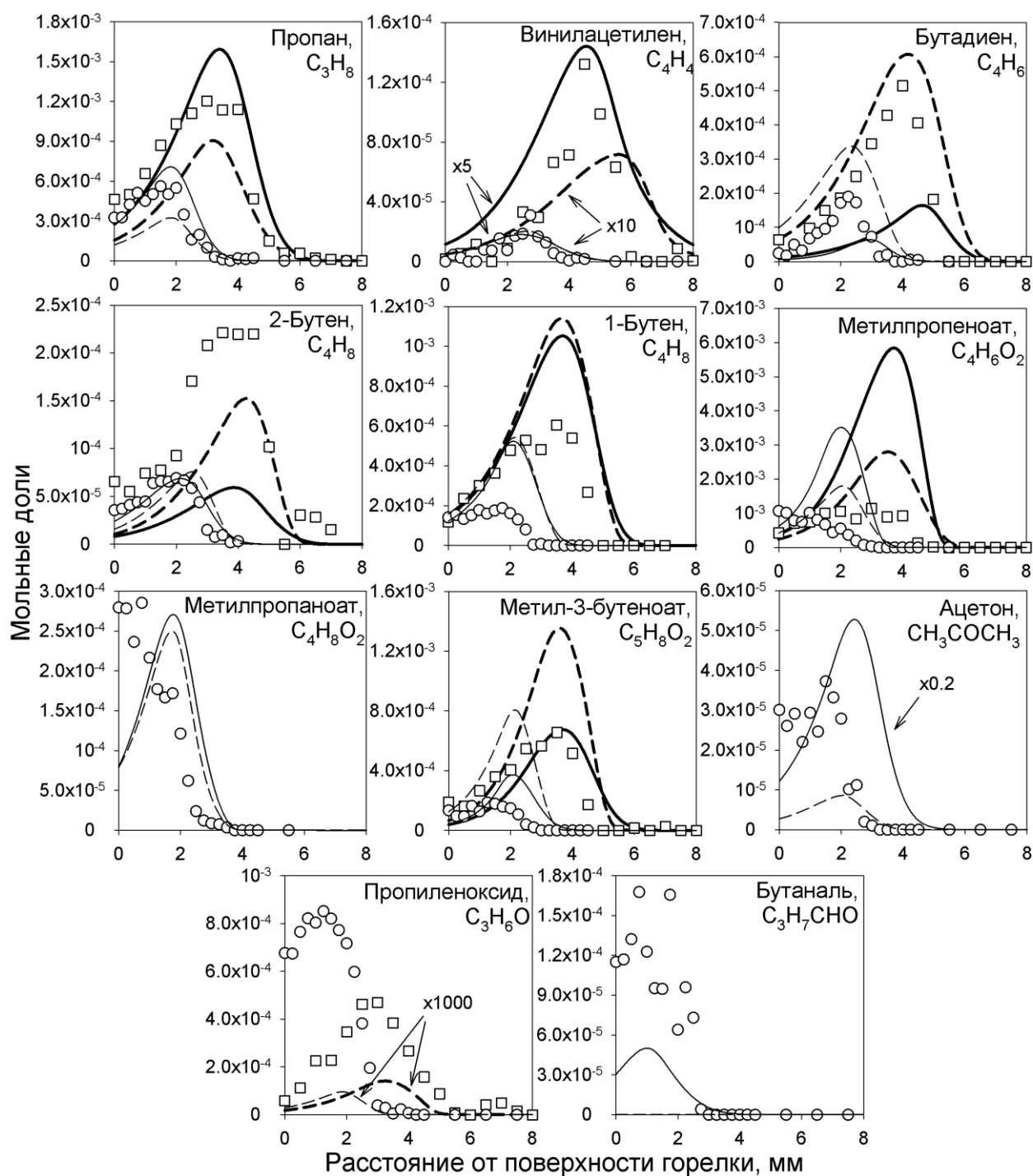


Рисунок 3.8. Профили мольной доли промежуточных продуктов горения, идентифицированных в пламенах метилпентаноата при давлении 20 торр. Символы – эксперимент, линии – моделирование (сплошные – механизм [117], пунктирные – механизм [145]). Круги и тонкие линии - $\phi=1.0$, квадраты и толстые линии - $\phi=1.5$.

[145], при сопоставлении результатов расчётов с экспериментом. Для начала можно отметить, что оба детальных механизма при моделировании очень хорошо воспроизводят профили концентрации большинства C_1 - C_3 интермедиатов, в частности: водорода, метильного радикала, метана, ацетилена, формальдегида, метанола, аллена, пропина, пропена, ацетальдегида и пропана. Тем не менее, в результатах расчётов по механизму [117] существенно занижены мольные доли этилена, бутадиена и 2-бутена, а мольные доли кетена и метилпропеноата завышены. Также интересно отметить, что результаты моделирования концентрации метилпропаноата и бутаналя, которые были сильно занижены при атмосферном давлении, находятся в достаточно хорошем согласии с экспериментом, что говорит о слишком большом влиянии давления на константы скорости реакций, которые отвечают за образование и расходование этих соединений. Наконец, профили винилацетилена и ацетона, полученные при помощи численного моделирования, оказались в очень плохом согласии с экспериментом, а результаты моделирования пропиленоксида с использованием механизма [145] (в механизме [117] это соединение отсутствует) отличаются по максимальной величине его концентрации более чем в 1000 раз.

На рисунках 3.9 и 3.10 также представлены профили концентрации промежуточных продуктов горения метилгексаноата, измеренные в пламёнах этого соединения и рассчитанные с использованием механизма [117]. Сопоставление с экспериментом позволяет сделать вывод, что основные достоинства и недостатки этого механизма остались те же, что и в случае пламён метилпентаноата. Можно отметить более хорошее согласие экспериментальных и расчетных профилей 2-бутена и ацетона, а так же несколько более сильное расхождение профилей метанола и пропена. Кроме того, в пламёнах метилгексаноата был измерен профиль концентрации 1-пентена, однако результаты моделирования дают более чем в 5 раз завышенную максимальную концентрацию этого соединения.

Подводя итог, отдельно необходимо отметить, что во всех исследованных пламёнах, и в частности в пламёнах смесей с избытком горючего, как при низком, так и при атмосферном давлении, не удалось измерить профили основных предшественников сажи, таких как пропаргильный радикал (C_3H_3) и бензол (C_6H_6) [31, 32]. Однако, ранее при исследовании пламён различных углеводородных топлив с использованием тех же экспериментальных установок [121, 153] эти соединения были успешно

идентифицированы и измерены. Это позволяет сделать заключение, что концентрации предшественников сажи в исследованных пламёнах очень малы и они находились за пределом детектирования МПМС-установок. Таким образом, можно сделать вывод, что образование сажи в пламёнах метиловых эфиров происходит существенно меньше, чем в пламёнах углеводородных топлив.

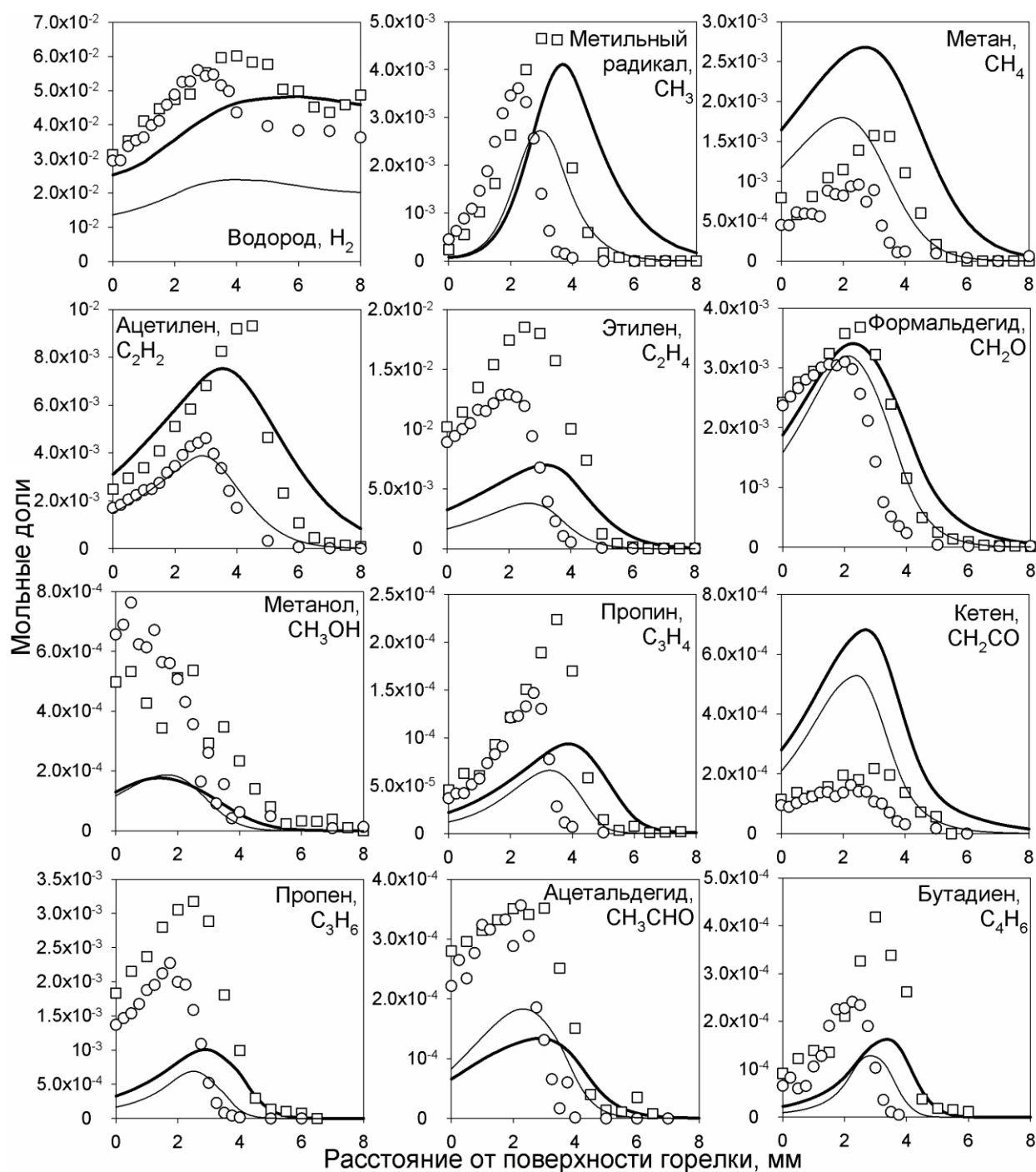


Рисунок 3.9. Профили мольной доли промежуточных продуктов горения, идентифицированных в пламёнах метилгексаноата. Символы – эксперимент, линии – моделирование с механизмом [117]. Круги и тонкие линии - $\phi=1.0$, квадраты и толстые линии - $\phi=1.5$.

Обобщив представленные в этом разделе результаты можно сделать заключение, что в целом оба химико-кинетических механизма очень хорошо описали химическую структуру исследованных пламён. Однако, судя по серьёзным расхождениям между экспериментом и моделированием в профилях определённых соединений можно прийти к выводу, что некоторые пути превращения исследованных метиловых эфиров в пламёнах определены недостаточно точно, либо отсутствуют в данных механизмах вообще. Кроме того, сопоставление результатов, полученных при низком и атмосферном давлениях, позволяет предположить, что зависимости констант скорости некоторых реакций от давления, в том числе и реакций, ведущих к образованию CO, заданы в детальных механизмах недостаточно точно. Чтобы выявить константы скорости реакций, которые нуждаются в более точном измерении для достижения более

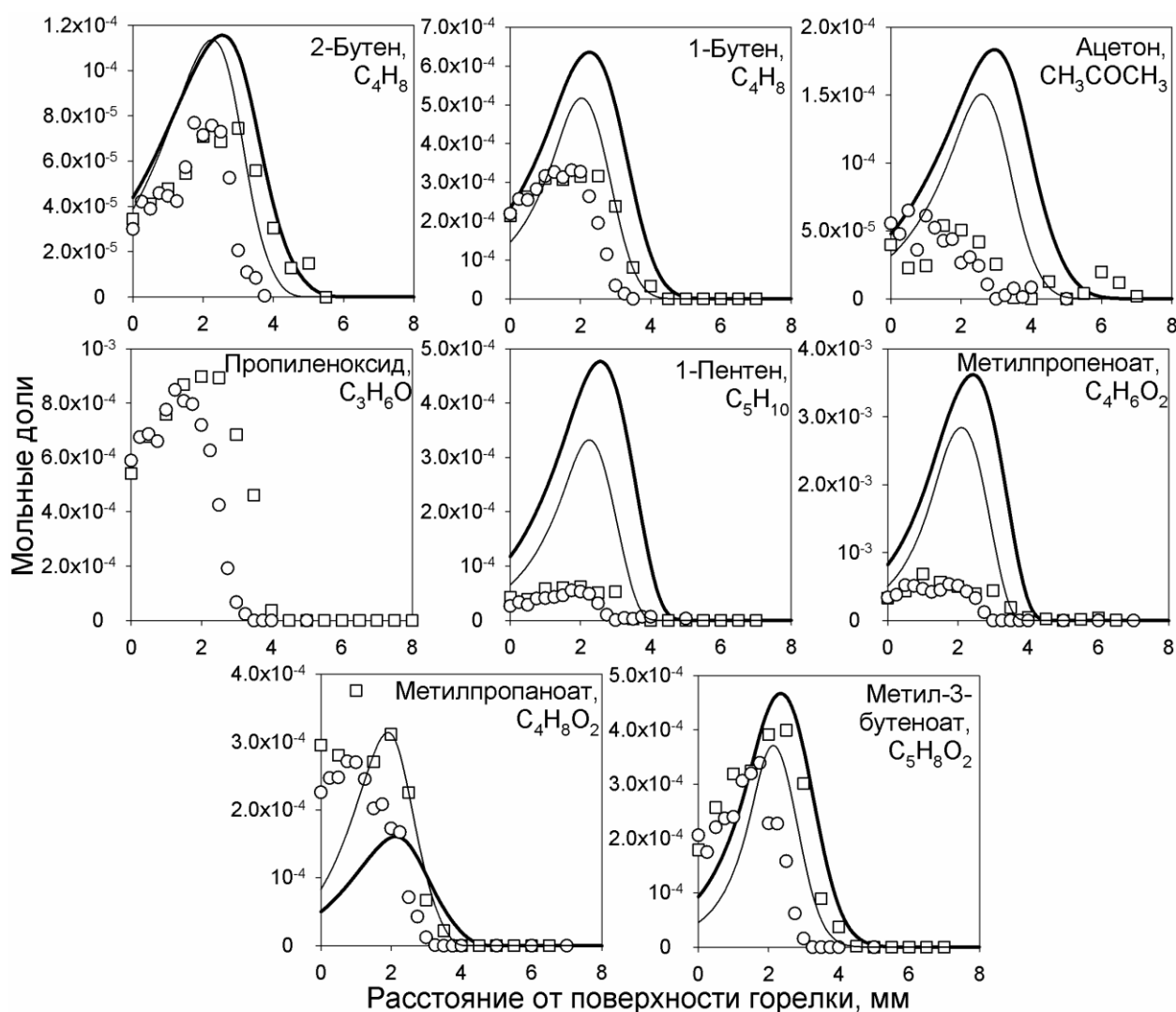


Рисунок 3.10. Профили мольной доли промежуточных продуктов горения, идентифицированных в пламёнах метилгексаноата. Символы – эксперимент, линии – моделирование с механизмом [117]. Круги и тонкие линии - $\phi=1.0$, квадраты и толстые линии - $\phi=1.5$.

хорошего согласия результатов численного моделирования с экспериментом, а также причину различий в результатах двух использованных детальных механизмов, был проведён анализ путей превращения метиловых эфиров в исследованных пламёнах. Результаты этого анализа приведены в следующей главе.

3.3. Скорость распространения пламён предварительно перемешанных смесей метилпентаноата с воздухом

На рисунке 3.11 представлены результаты измерения скорости распространения пламён предварительно перемешанных смесей метилпентаноата с воздухом, полученные при помощи методов теневой фотографии и горелки Маха-Хебра. Измерения проводились для смесей в диапазоне коэффициента избытка горючего (ϕ), в котором удалось достичь стабильного горения пламени. На рисунке так же отображена погрешность измерения каждой точки, при расчёте которой было учтено стандартное математическое отклонение экспериментальных результатов, и результаты численного моделирования с применением двух детальных механизмов химических реакций [117, 145].

На рисунке 3.11 видно, что результаты обоих механизмов оказались существенно

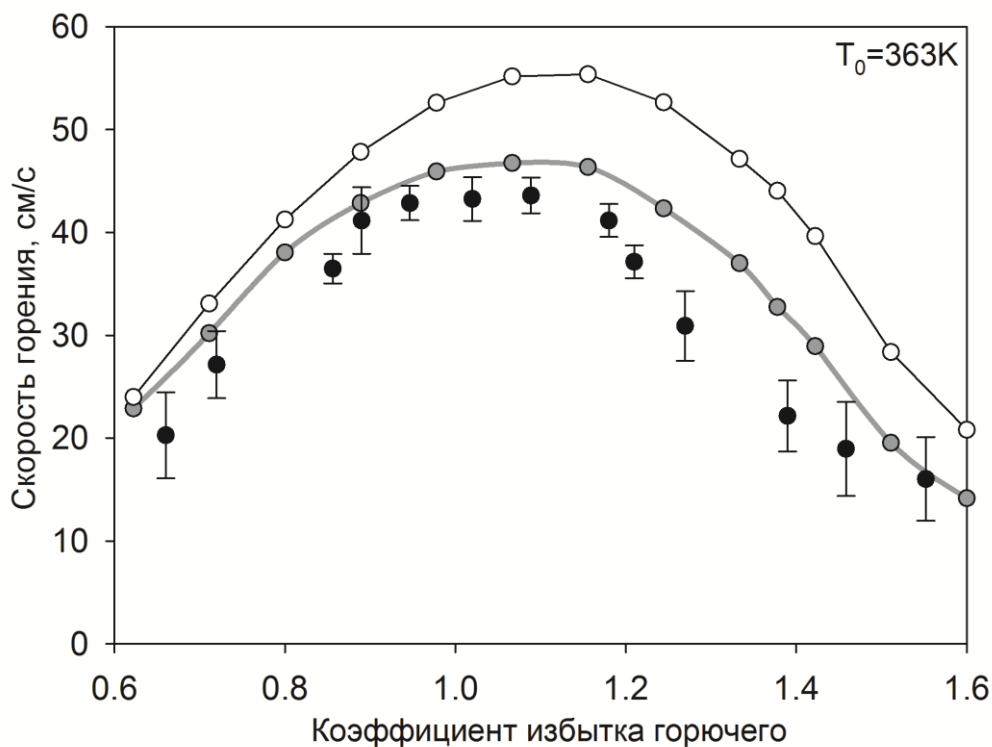


Рисунок 3.11. Скорость свободного распространения пламён предварительно перемешанных смесей метилпентаноата с воздухом различного состава. Чёрные точки – эксперимент, белые точки – моделирование с механизмом [117], серые точки – моделирование с механизмом [145].

завышенными по сравнению с результатами эксперимента. Тем не менее, результаты моделирования с механизмом [145] можно считать удовлетворительными в области бедных и стехиометрических пламён, а также в области большого избытка горючего вещества ($\varphi > 1.5$). Наибольшая ошибка наблюдается для богатых пламён в диапазоне $1.2 < \varphi < 1.5$, где различия в результатах эксперимента и численного моделирования достигают 30%.

Механизм [117] предсказал ещё более высокие значения скорости распространения пламени, чем механизм [145], для всего диапазона исследованных φ . Результаты численного моделирования с механизмом [117] превышают экспериментально измеренные значения почти в 2 раза в области богатых пламён и примерно на 30% для стехиометрического и близких к нему составов. Тем не менее, следует отметить, что в области бедных пламён ($\varphi < 0.8$) результаты механизма [117] достаточно близки к результатам механизма [145], что говорит о том, что разница в предсказаниях этих двух механизмов должна быть вызвана непосредственно различиями в химии горения метилпентаноата и промежуточных продуктов его окисления.

Причины столь сильного завышения скорости свободного распространения пламён метилпентаноата в численном моделировании проанализированы в разделе 4.2 при помощи анализа коэффициентов чувствительности скорости распространения пламени к константам скорости реакций.

Глава 4. Результаты. Анализ детальных механизмов горения сложных метиловых эфиров

В данной главе проведён анализ использованных механизмов химических реакций при помощи расчётов путей превращения в пламёнах и коэффициентов чувствительности скорости распространения пламени к константам скорости реакций. Опираясь на сопоставление численных и экспериментальных результатов, представленных в предыдущей главе, данный анализ позволяет сделать определённые заключения об возможных причинах расхождения результатов эксперимента и данных численного моделирования и указать реакции, константы скорости которых требуют более точного измерения для оптимизации использованных механизмов химических реакций.

4.1. Анализ путей превращения сложных метиловых эфиров в пламёнах

Чтобы установить причины несоответствий между результатами экспериментов и результатами численного моделирования, а также различий в предсказаниях использованных химико-кинетических механизмов реакций, был проведён анализ первичных путей превращения исследованных метиловых эфиров. Для этого были вычислены интегральные скорости всех реакций протекающих в пламёнах (ω_i), аналогично тому, как это было сделано в работе [154]:

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

где ω'_i – мгновенная скорость химической реакции i (моль/(см³*с)), v – локальная скорость газа (см/с), x – расстояние от поверхности горелки (интегрирование ведется по всей области расчёта). Далее полученные значения нормировались на сумму интегральных скоростей расходования исходного горючего соединения во всех реакциях. Таким образом, поскольку во всех исследованных пламёнах горючее расходовалось практически полностью, полученные значения представляют собой мольную долю исходного вещества, превратившуюся в соответствующие продукты в данной реакции в течение всего процесса горения. На основании этой информации были построены 3 схемы, на которых показаны промежуточные продукты превращения

исследуемых эфиров в пламёнах с указанием процента горючего, преобразовавшегося в них. В тех случаях, когда несколько различных реакций соответствовали одному и тому же превращению, в частности реакции горючего с различными радикалами, на схемах указывалась сумма по всем таким реакциям.

Для удобства обозначения алкильных радикалов, образующихся из молекул метиловых эфиров путём отрыва одного атома водорода, использованы обозначения аналогичные используемым в детальных механизмах химических реакций. Радикалы метилпентаноата обозначены как МПе*(2), МПе*(3), МПе*(4), МПе*(5) и МПе*(м) в зависимости от того из какого положения произошёл отрыв водорода в соответствии с нумерацией атомов в молекуле метилпентаноата, представленной на рисунке 2.9. Радикалы метилгексаноата и метилдеcanoата обозначены как МГ*(х) и МД*(х) соответственно, где на месте 'х' стоит номер положения, пронумерованного аналогичным методом.

На рисунке 4.1 представлена схема первичных путей превращения метилдеcanoата в пламени при атмосферном давлении. Поскольку расчёты с использованием двух детальных механизмов показали очень близкие результаты, то на схеме представлены расчёты только для механизма [90]. Как видно из представленной схемы, первичным этапом превращения молекул метилдеcanoата являются реакции отщепления водорода из одного из 10 возможных положений в результате взаимодействия молекулы метилдеcanoата с различными радикалами. С максимальной скоростью такие превращения происходят при взаимодействии метилдеcanoата с атомами Н и радикалами ОН с образованием Н₂ и Н₂О соответственно. Далее образующиеся радикалы МД* распадаются через разрыв по β-связи с образованием нового радикала и непредельного эфира либо алкена, как показано на рисунке 4.1. При этом за счёт мономолекулярного распада самой молекулы метилдеcanoата разлагается менее 1% от всего горючего.

Как можно видеть из представленной схемы, наиболее вероятным путём превращения метилдеcanoата, как и у других эфиров, является путь отщепления атома водорода из положения '2', поскольку энергия С-Н связи в этом положении существенно ниже, из-за оттягивания электронной плотности на атом кислорода. Наиболее высокую энергию связи имеют атомы водорода, находящиеся в концевых положениях в молекуле – в конце алифатической цепи и в метильной группе (положения '10' и 'м'), в связи с чем

скорости реакций отщепления Н из этих положений примерно в 2 раза ниже по сравнению со скоростями из положений с '3' по '9', которые по энергии С-Н связи очень

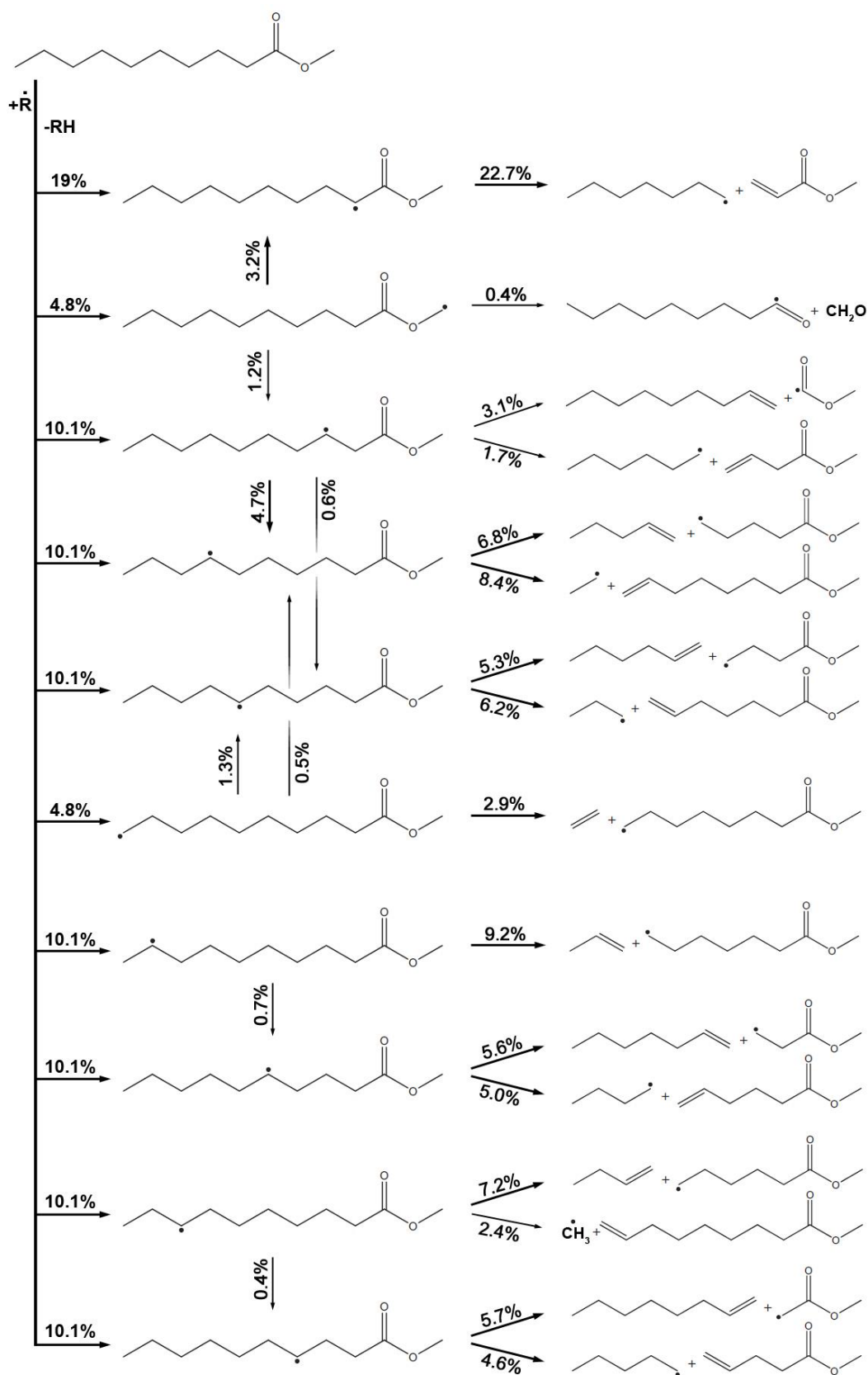


Рисунок 4.1. Схема первичных этапов превращения метилдеcanoата и его радикалов в исследованном пламени, рассчитанная с использованием механизма [90].

близки между собой. Кроме того, в механизмах присутствуют реакции изомеризации, за счёт которых, образование продуктов из радикалов '3', '10' и 'м' существенно снижается в пользу продуктов распада других более стабильных радикалов.

Приведенная схема первичных стадий превращения метилдеcanoата находится в хорошем согласии с результатами определения состава промежуточных продуктов его горения, проведенного с помощью хромато-масс-спектрометра. В частности численный расчёт показал присутствие в пламени всех интермедиатов, идентифицированных в эксперименте, включая 1-бутен, 1-пентен, 1-гексен, 1-гептен, 1-октен, 1-нонен, метилпропеноат, метилпропаноат, метил-3-бутеноат, метил-4-пентеноат, метил-5-гексеноат, метил-6-гептеноат, метил-7-октеноат и метил-8-ноненоат, а также их концентрации, сопоставимые с интенсивностью экспериментально измеренных сигналов.

Хотя данная схема высокотемпературного окисления метилдеcanoата и была предложена ранее, экспериментальная идентификация многих его продуктов превращения в пламени, в частности тяжёлых непредельных метиловых эфиров, была проведена впервые [90].

Далее, на рисунках 4.2 и 4.3 представлен расчёт первичных путей превращения метилгексаноата и метилпентаноата в исследованных пламёнах. Общая схема окисления этих эфиров аналогична той, что была рассмотрена на примере метилдеcanoата, т.е. сначала происходит отщепление атома водорода от молекулы исходного топлива за счёт реакций с различными радикалами, а затем полученный эфир-алкильный радикал распадается по β -связи. Однако, в связи с меньшим размером молекул этих эфиров, гораздо бóльшую роль в распределении промежуточных продуктов горения здесь играют реакции изомеризации радикалов.

Поскольку, как уже говорилось ранее, отрыв атома водорода из положения '2' является наиболее вероятным для любых линейных метиловых эфиров жирных кислот, можно утверждать, что метилпропеноат будет являться одним из основных промежуточных продуктов в пламёнах этих соединений. Однако, как видно из рисунка 4.2, согласно механизму [117] более половины образовавшихся радикалов $MG^*(m)$, $MG^*(6)$ и $MG^*(5)$ за счёт реакций изомеризации преобразуются в более стабильный радикал $MG^*(2)$. В результате чего более 50% от всего метилгексаноата расходуется через реакцию образование метилпропеноата и пропильного радикала (C_3H_7). Поскольку

концентрация метилпропеноата, наблюдаемая в экспериментах, в несколько раз ниже, чем в моделировании, то можно предположить, что влияние изомеризации на этот процесс в действительности несколько слабее, нежели задано в детальном механизме химических реакций [117].

Кроме того, на рисунке 4.2 также продемонстрировано то, что, хотя переход от стехиометрического к богатому пламени оказывает существенное влияние на

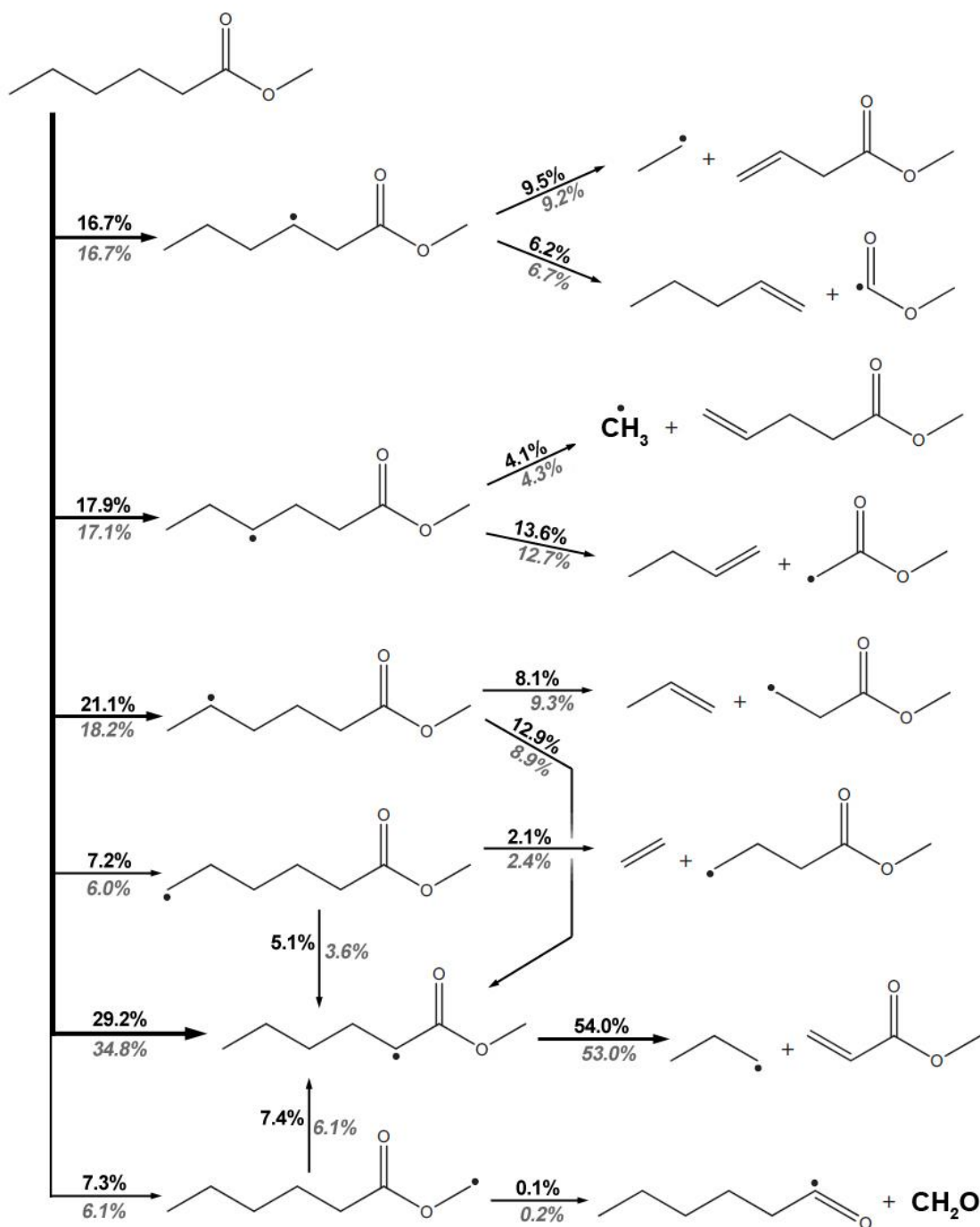
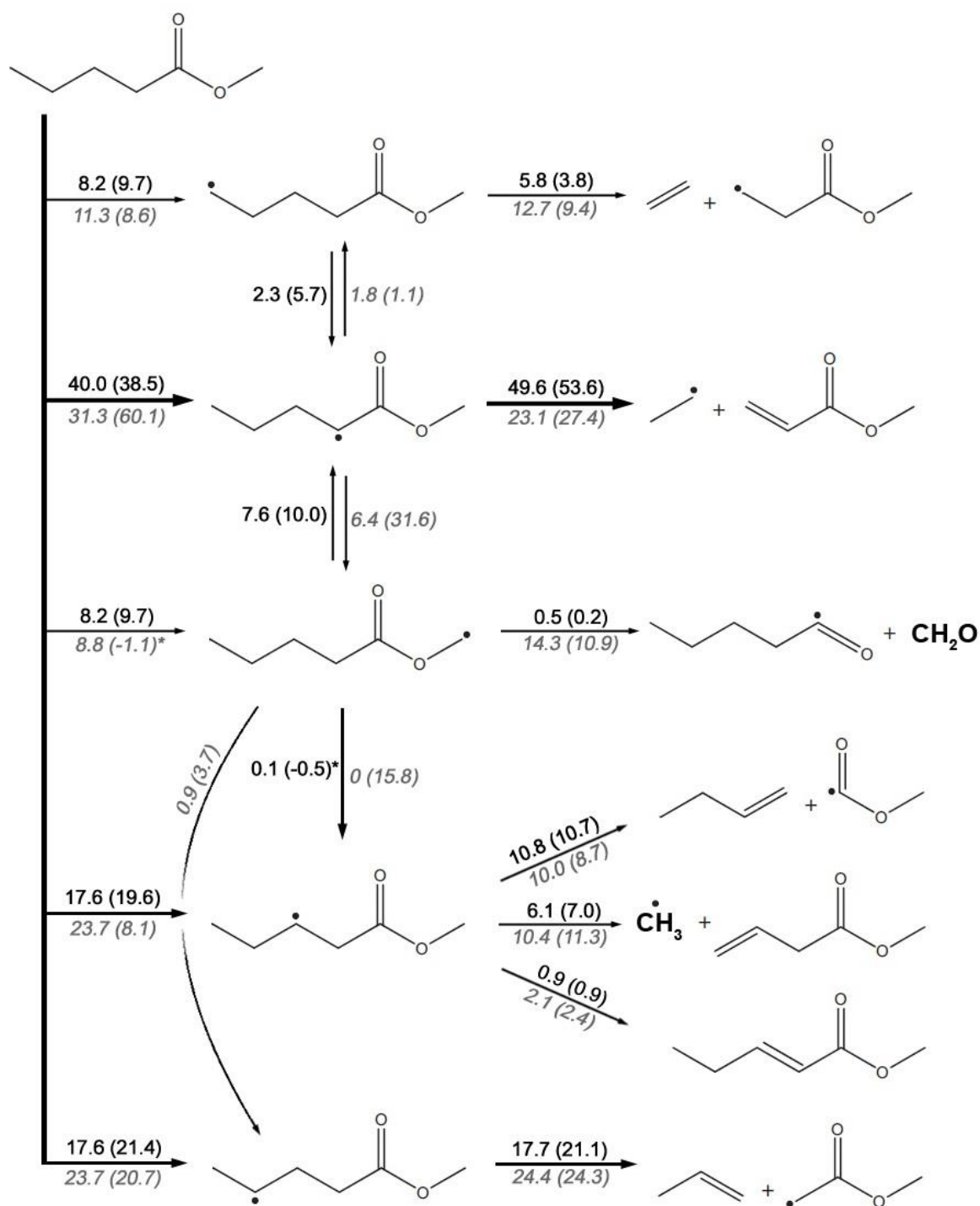


Рисунок 4.2. Схема первичных этапов превращения метилгексаноата и его радикалов в пламенах при давлении 20 торр, рассчитанная с использованием механизма [117]. Чёрные числа – $\phi=1.0$, серые – $\phi=1.3$.

концентрации отдельных соединений, соотношения между первичными промежуточными продуктами окисления эфиров при этом практически не изменяется.

На схеме первичных этапов превращения метилпентаноата, представленной на



* в этом случае реакция протекает в противоположном направлении

Рисунок 4.3. Схема первичных этапов превращения метилпентаноата и его радикалов в стехиометрических пламенах при давлении 1 атм., и при давлении 20 торр (числа в скобках). Числа обозначают процент от молярной доли исходного топлива, чёрные – расчёт с механизмом [117], серые – расчёт с механизмом [145].

рисунке 4.3, приведены результаты расчётов сразу для двух механизмов. В механизме [117] распределение между различными путями расходования метилпентаноата аналогично случаю метилгексаноата, т.е. существенная часть радикалов МПе*(5) и МПе*(м) превращается в радикал МПе*(2), что, впоследствии, ведёт к образованию большого количества метилпропеноата. Однако, хотя механизм [145] в целом предполагает те же пути реакций превращения метилпентаноата в пламени, расчёт показал, что распределение между этими путями отличается, вследствие того что некоторые реакции метилпентаноата и реакции изомеризации радикалов заданы другим образом. В частности, вследствие более высокой скорости реакции:



и меньшей стабильности радикала МПе*(2) в механизме [117], образование метилпропеноата в нём происходит примерно в два раза быстрее, чем в случае механизма [145], что и является причиной различий в величинах максимумов концентраций метилпропеноата в предсказаниях двух механизмов, которые были продемонстрированы на рисунках 3.2 и 3.8. Разница в соотношении этих путей превращения аналогичным образом повлияла и на соотношения концентраций других тяжёлых интермедиатов, таких как аллен, пропин, пропен, кетен, пропан и метил-3-бутеноат, наблюдаемые в результатах моделирования структуры пламён метилпентаноата с использованием этих двух механизмов.

Также можно отметить, что в случае пламен при атмосферном давлении реакции изомеризации протекают значительно медленнее, чем в случае пониженного давления, хотя существенного влияния на соотношение различных путей превращения метилпентаноата это не оказало.

4.2. Анализ коэффициентов чувствительности скорости распространения пламени

При наличии решения системы уравнений горения, коэффициенты чувствительности могут быть вычислены как частные производные скорости распространения пламени (либо другой величины, например температуры или концентрации определённого вещества) по константам скорости реакций при постоянном времени. Проанализировав чувствительность данной величины к константам скорости различных реакций, можно лучше понять суть протекающих в

пламени процессов и определить лимитирующие их элементарные химические стадии. Поскольку подавляющее большинство констант скорости реакций превращения тяжёлых метиловых эфиров оценивались теоретически и не измерялись напрямую, анализ коэффициентов чувствительности должен также позволить определить элементарные стадии, требующие более точного измерения или расчёта методами квантовой химии.

Результаты, представленные в разделе 3.3, показали, что численное моделирование предсказывает сильно завышенные величины скорости распространения пламён метилпентаноата, особенно в горючих смесях с избытком топлива. В связи с этим был проведён расчёт коэффициентов чувствительности скорости распространения пламени к константам скорости реакций превращения метилпентаноата и его промежуточных продуктов для обоих использованных механизмов химических реакций [117, 145]. Расчёт проводился для пламени с коэффициентом избытка топлива $\varphi = 1.24$, в котором расхождение моделирования и эксперимента оказалось максимальным (см. рисунок 3.11).

На рисунке 4.4 приведены элементарные химические реакции с участием метиловых эфиров и их радикалов, имеющие наибольшие величины коэффициентов чувствительности скорости распространения пламени к константам скорости этих реакций. На рисунке видно, что очень большое влияние на скорость распространения пламени в механизме [117] оказывает реакция мономолекулярного распада метилпропеноата на два радикала (R1). Хотя в механизме [145] эта реакция тоже присутствует, её влияние на скорость распространения пламени малó в связи с тем, что в этом механизме энергия активации реакции R1 задана существенно выше (71000 и 90170 кал/моль для механизмов [117] и [145] соответственно), что делает её вклад незначительным при данных условиях. К сожалению, в литературе нет достоверных данных по экспериментальному измерению или теоретическому расчёту константы скорости реакции R1, однако, учитывая результаты измерений скоростей распространения пламён метилпентаноата, автор данной работы считает, что оценка константы скорости реакции R1, предложенная в механизме [145], ближе к действительности. Тем не менее, расчёт свободного распространения пламени метилпентаноата с использованием механизма [117], в котором были изменены

значения констант скорости реакции R1, показал уменьшение скорости свободного распространения пламени всего примерно на 5% по абсолютной величине.

Большая чувствительность к константе скорости реакции R1 также объясняет высокие коэффициенты чувствительности реакций R3 и R4 в механизме [117]. В реакции R3 происходит образование радикала МПе*(2), который почти полностью распадается с образованием метилпропеноата и C_2H_5 , а реакция R4 является альтернативным каналом расходования метилпропеноата, в котором нет образования новых радикалов и разветвления цепи, что объясняет отрицательное значение её коэффициента чувствительности.

Интересно также отметить, что реакции отрыва атома водорода из молекулы метилпентаноата в положениях '3' и '4' имеют отрицательную чувствительность (реакции R2, R8, R11), т.е. при увеличении скоростей этих реакций скорость

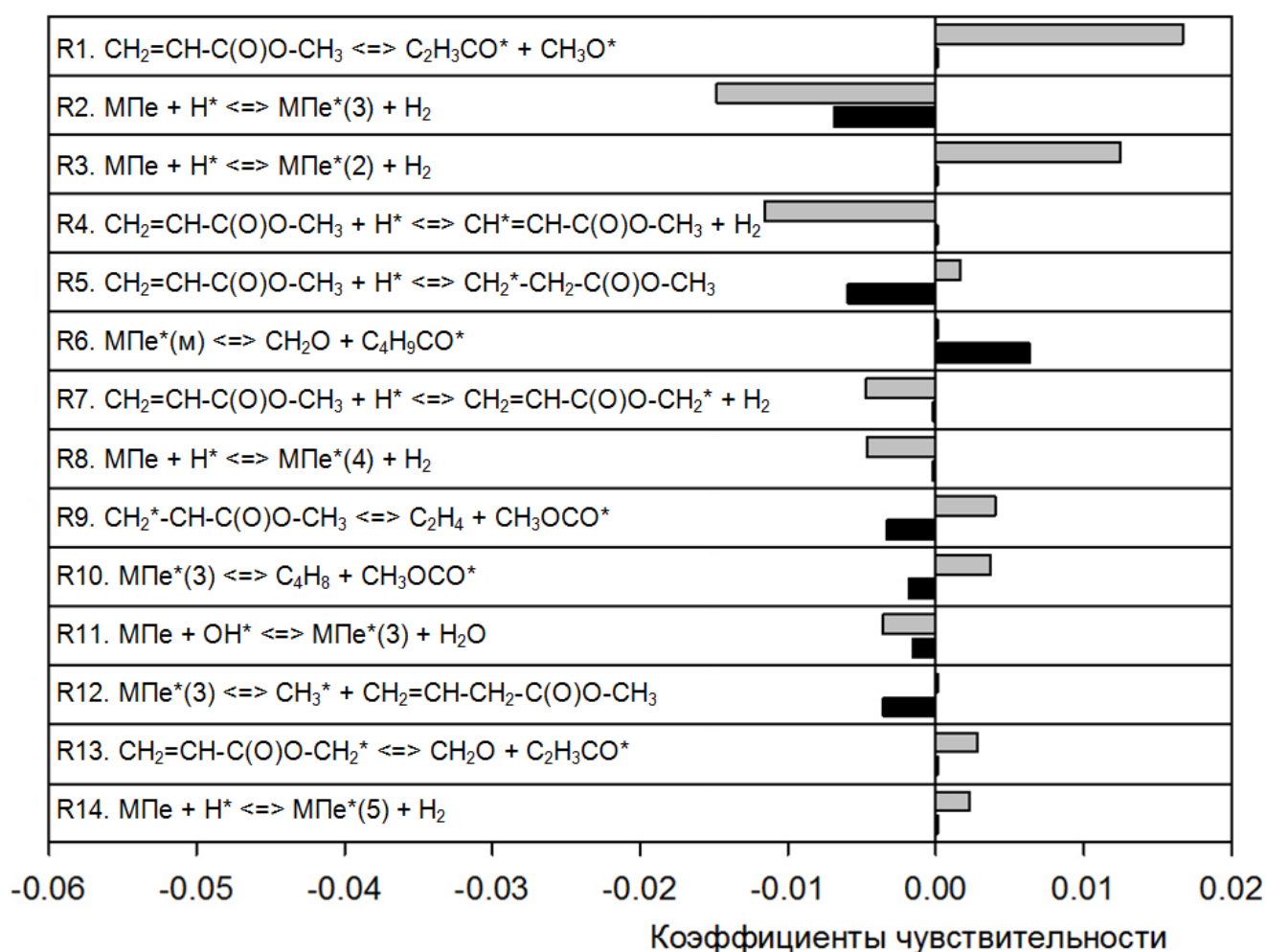


Рисунок 4.4. Коэффициенты чувствительности скорости распространения пламени смеси метилпентаноата с воздухом ($\varphi=1.24$) к константам скорости основных реакций с участием метиловых эфиров. Серые - механизм [117], чёрные – механизм [145].

распространения пламени будет уменьшаться. Это можно объяснить тем, что продукты, образующиеся из радикалов $\text{МПе}^*(3)$ и $\text{МПе}^*(4)$, стабильнее продуктов, образующихся при распаде других радикалов метилпентаноата (см. рисунок 4.3), и с меньшей вероятностью участвуют в реакциях, ведущих к увеличению количества радикалов в пламени. Таким образом, увеличение скоростей реакций образования радикалов $\text{МПе}^*(3)$ и $\text{МПе}^*(4)$ снижает долю исходного горючего, превращающегося по другим путям. На первый взгляд, наибольшую роль в этом процессе играет реакция разветвления цепи R1. Однако стоит отметить, что реакция R2 имеет существенную отрицательную чувствительность в обоих механизмах. Кроме того, дополнительный расчёт показал, что исключение реакции R1 из механизма [117] снижает коэффициенты чувствительности реакций R2 и R4 до значений -0.013 и -0.007 соответственно, однако не меняет картины в целом. Более того, радикал C_2H_5 , образующийся вместе с метилпропеноатом при распаде частицы $\text{МПе}^*(2)$, также обладает высокой реакционной способностью и высокая скорость его образования может влиять на скорость распространения пламени.

Опираясь на всё вышеописанное и учитывая тот факт, что концентрация метилпропеноата была существенно завышена в результатах моделирования структуры пламени при помощи механизма [117], можно сказать, что одной из главных причин большого завышения рассчитанной с помощью механизма [117] скорости распространения пламени метилпентаноата с воздухом является высокая скорость образования частицы $\text{МПе}^*(2)$ и продуктов её распада, обладающих высокой реакционной способностью в пламени. Учитывая заниженные концентрации пропена и некоторых других соединений в результатах моделирования структуры пламени метилпентаноата, можно предположить, что для улучшения согласия между экспериментом и моделированием, в механизме [117] необходимо увеличить скорости образования радикалов $\text{МПе}^*(4)$ и $\text{МПе}^*(\text{м})$ и продуктов их распада, а также радикала $\text{МПе}^*(3)$ и некоторых наименее активных продуктов его распада, например метилпентеноата.

Тем не менее, значения констант скорости большинства реакций взаимодействия метилпентаноата с различными радикалами в механизмах [117] и [145] в том диапазоне температур, в котором происходит основное расходование метилпентаноата в пламенах, оказались очень близки. Дополнительный расчёт скорости распространения пламени

подтвердил, что замена значений констант реакций для этих реакций в механизме [117] на константы этих реакций из механизма [145] оказывает минимальное влияние на значение скорости свободного распространения пламени. Кроме того, расчёт энтальпии образования для интересующих нас соединений и радикалов с использованием коэффициентов заложенных в два различных детальных механизма также показал очень близкие значения. Это позволяет сделать заключение, что причиной различий в результатах расчётов структуры пламён с использованием механизмов [117] и [145] являются различия в кинетике радикалов МПе*.

Поскольку расчёт коэффициентов чувствительности проводился для пламён при атмосферном давлении, влияние реакций изомеризации радикалов МПе* оказалось незначительно, однако, как было показано в разделе 4.1, роль этих реакций при низких давлениях должна быть выше, что позволяет предположить, что они также могут оказывать существенное влияние на скорость распространения пламени в других условиях.

В заключение данного раздела можно сказать, что более точное измерение или квантово-химический расчёт констант скорости реакций окисления исходных горючих (метилпентаноата и метилгексаноата), а также реакций изомеризации и распада их радикалов позволит более точно описать соотношение между различными путями превращения этих веществ с помощью детальных механизмов химических реакций. Это, в свою очередь, позволит достичь не только лучшего согласия с экспериментальными данными по структуре пламени, но и более точно рассчитать скорость распространения пламён этих соединений, а также продолжить развитие механизмов горения тяжёлых метиловых эфиров жирных кислот.

Основные результаты и выводы

1. Методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии и моделирования установлена химическая структура стехиометрических и богатых плоских предварительно перемешанных пламён модельных компонентов биодизельных топлив на основе метиловых эфиров жирных кислот: метилпентаноата, метилгексаноата и метилдеcanoата, при давлениях 20 торр и 1 атм. Впервые идентифицированы основные промежуточные продукты горения исследованных метиловых эфиров и подтверждена корректность предложенного в литературе механизма первичных стадий высокотемпературного окисления сложных метиловых эфиров жирных кислот среднего и тяжёлого молекулярного веса.
2. Измерены скорости свободного распространения пламени предварительно перемешанных смесей метилпентаноата с воздухом в широком диапазоне значений коэффициента избытка горючего смесей (от $\varphi = 0.66$ до $\varphi = 1.55$).
3. Установлено, что при горении модельных биодизельных топлив в диапазоне давлений от 20 торр до 1 атм. образование прекурсоров сажи происходит значительно слабее, чем при горении ископаемых углеводородных топлив. Полученные данные подтверждают гипотезу о том, что использование биодизельного топлива уменьшает образование частиц сажи в процессах горения, по сравнению с традиционными дизельными топливами.
4. Проведено моделирование структуры предварительно перемешанного пламени метилдеcanoата при давлении 1 атм. с использованием существующих детальных механизмов химических реакций его окисления и показано что эти механизмы удовлетворительно описывают структуру его пламени.
5. Проведена проверка нового детального механизма химических реакций окисления метилпентаноата и метилгексаноата, разработанного совместно с профессором Ч.К. Вестбруком на основе механизмов окисления нормальных углеводородов и метилбутаноата с использованием структурных аналогий для оценки неизвестных констант скорости реакций. На основе этого механизма установлена схема путей превращений метилпентаноата и метилгексаноата в промежуточные продукты их окисления. Показано, что новый механизм не достаточно точен в предсказании

концентраций отдельных промежуточных продуктов горения и скорости свободного распространения пламени метилпентаноата.

6. При помощи численных методов анализа путей превращения соединений и коэффициентов чувствительности к константам скорости реакций показано, что для достижения лучшего согласия между результатами эксперимента и численного моделирования необходимо изменить соотношение между различными возможными путями превращения метилпентаноата и метилгексаноата в пламёнах. Для этого требуется проведение более точных измерений и/или квантово-химических расчётов констант скорости реакций метилпентаноата и метилдеканоата с атомами и радикалами, а также констант скорости реакций изомеризации первичных радикалов этих веществ.

Литература

- (1) U.S. Energy Information Administration. *International Energy Outlook 2013*. - Report number: DOE/EIA-0484 (2013).
- (2) Edwards R., Hass H., Larivé J.F., Lonza L., Maas H., Rickeard D. *Well-to-wheels analysis of future automotive fuels and powertrains in the European context*. - Joint Research Centre-EUCAR-CONCAWE collaboration. - Report number: EUR 26236 EN. - 2014.
- (3) Agarwal A.K. *Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines* // *Progress in Energy and Combustion Science*. - V. 33 (3). - 2007. - P. 233-271.
- (4) Bozbas K. *Biodiesel as an alternative motor fuel: Production and policies in the European Union* // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. - V. 12 (2). - 2008. - P. 542-552.
- (5) Lapuerta M., Armas O., Rodríguez-Fernández J. *Effect of biodiesel fuels on diesel engine emissions* // *Progress in Energy and Combustion Science*. - V. 34 (2). - 2008. - P. 198-223.
- (6) Van Gerpen J., Shanks B., Pruszko R., Clements D., Knothe G. *Biodiesel production technology* // National Renewable Energy Laboratory subcontractor report NREL/SR-510-36244. - 2004.
- (7) Westbrook C.K., Naik C.V., Herbinet O., Pitz W.J., Mehl M., Sarathy S.M., Curran H.J. *Detailed chemical kinetic reaction mechanisms for soy and rapeseed biodiesel fuels* // *Combustion and Flame*. - V. 158 (4). - 2011. - P. 742-755.
- (8) Coniglio L., Bennadji H., Glaude P.A., Herbinet O., Billaud F. *Combustion chemical kinetics of biodiesel and related compounds (methyl and ethyl esters): Experiments and modeling – Advances and future refinements* // *Progress in Energy and Combustion Science*. - V. 39 (4). - 2013. - P. 340-382.
- (9) Harwood H.J. *Oleochemicals as a fuel: Mechanical and economic feasibility* // *Journal of the American Oil Chemists' Society*. - V. 61 (2). - 1984. - P. 315-324.
- (10) Wang X., Huang Z., Kuti O.A., Zhang W., Nishida K. *An experimental investigation on spray, ignition and combustion characteristics of biodiesels* // *Proceedings of the Combustion Institute*. - V. 33. - 2011. - P. 2071-2077.

- (11) Wadumesthrige K., Ara M., Salley S.O., Simon Ng K.Y. *Investigation of lubricity characteristics of biodiesel in petroleum and synthetic fuel* // Energy & Fuels. - V. 23 (4). - 2009. - P. 2229-2234.
- (12) McIlroy A., McRae G., Sick V., Siebers D.L., Westbrook C.K., Smith P.J., Taatjes C., Trouve A., Wagner A.F. *Basic research needs for clean and efficient combustion of 21st century transportation fuels* / Report of the Basic Energy Sciences Workshop (2006), available on: http://science.energy.gov/w/media/bes/pdf/reports/files/ctf_rpt.pdf.
- (13) Assessment and Standards Division (Office of Transportation and Air Quality of the US Environmental Protection Agency). *A comprehensive analysis of biodiesel impacts on exhaust emissions*. - 2002. - EPA420-P-02-001.
- (14) Choi C.Y., Reitz R.D. *A numerical analysis of the emissions characteristics of biodiesel blended fuels* // Journal of Engineering for Gas Turbines and Power. - V. 121 (1). - 1999. - P. 31-37.
- (15) Serdari A., Fragioudakis K., Teas C., Zannikos F., Stournas S., Lois E. *Effect of biodiesel addition to diesel fuel on engine performance and emissions* // Journal of Propulsion and Power. - V. 15 (2). - 1999. - P. 224-231.
- (16) Wang W.G., Lyons D.W., Clark N.N., Gautam M., Norton P.M. *Emissions from nine heavy trucks fuelled by diesel and biodiesel blend without engine modification* // Environmental Science & Technology. - V. 34 (6). - 2000. - P. 933-939.
- (17) Cardone M., Prati M.V., Rocco V., Seggiani M., Senatore A., Vitolo S. *Brassica Carinata as an alternative oil crop for the production of biodiesel in Italy: engine performance and regulated and unregulated exhaust emissions* // Environmental Science & Technology. - V. 36 (21). - 2002. - P. 4656-4662.
- (18) Graboski M.S., McCormick R.L., Alleman T.L., Herring A.M. *The effect of biodiesel composition on engine emissions from a DDC series 60 diesel engine* // National Renewable Energy Laboratory. - Report NREL/SR-510-31461, 2003.
- (19) Lapuerta M., Armas O., Ballesteros R., Fernández J. *Diesel emissions from biofuels derived from Spanish potential vegetable oils* // Fuel. - V. 84 (6). - 2005. - P. 773-780.
- (20) Szybist J.P., Kirby S.R., Boehman A.L. *NO_x Emissions of alternative diesel fuels: a comparative analysis of biodiesel and FT diesel* // Energy & Fuels. - V. 19 (4). - 2005. - P. 1484-1492.

- (21) Cheng A.S., Upatnieks A., Mueller C.J. *Investigation of the impact of biodiesel fuelling on NO_x emissions using an optical direct injection diesel engine* // International Journal of Engine Research. - V. 7 (4). - 2006. - P. 297-318.
- (22) Lapuerta M., Herreros J.M., Lyons L.L., García-Contreras R., Briceño Y. *Effect of the alcohol type used in the production of waste cooking oil biodiesel on diesel performance and emissions.* // Fuel. - V. 87 (15-16). - 2008. - P. 3161-3169.
- (23) Fang T., Lee C.F. *Biodiesel effects on combustion processes in an HSDI diesel engine using advanced injection strategies* // Proceedings of the Combustion Institute. - V. 32. - 2009. - P. 2785-2792.
- (24) Yuan W., Hansen A.C. *Computational investigation of the effect of biodiesel fuel properties on diesel engine NO_x emissions* // International Journal of Agricultural and Biological Engineering. - V. 2 (2). - 2009. - P. 41-48.
- (25) Graboski M.S., McCormick R.L. *Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines* // Progress in Energy and Combustion Science. - V. 24 (2). - 1998. - P. 125-64.
- (26) Monyem A., Van Gerpen J.H. *The effect of biodiesel oxidation on engine performance and emissions* // Biomass and Bioenergy. - V. 20 (4). - 2001. - P. 317-325.
- (27) Kado N.Y., Kuzmicky P.A. *Bioassay analyses of particulate matter from a diesel bus engine using various biodiesel feedstock fuels.* - National Renewable Energy Laboratory report NREL/SR-510-31463. - 2003.
- (28) Armas O., Hernández J.J., Cárdenas M.D. *Reduction of diesel smoke opacity from vegetable oil methyl esters during transient operation* // Fuel. - V. 85 (17-18). - 2006. - P. 2427-2438.
- (29) Schumacher L.G., Marshall W., Krah J., Wetherell W.B., Grabowski M.S. *Biodiesel emissions data from series 60 DDC engines* // Transactions of the ASAE. - V. 44 (6). - 2006. - P. 1465–1468.
- (30) Leung D.Y.C., Luo Y., Chan T.L. *Optimization of exhaust emissions of a diesel engine fuelled with biodiesel* // Energy & Fuels. - V. 20 (3). - 2006. - P. 1015-1023.
- (31) Frenklach M. *Reaction mechanism of soot formation in flames* // Physical Chemistry Chemical Physics. - V. 4 (11). - 2002. - P. 2028-2037.
- (32) Вовель К., Дельфо Ж.-Л., Пилье Л. *Структура углеводородных ламинарных пламён* // Физика Горения и Взрыва. - Т. 45 (4). - 2009. - С. 22-42.

- (33) *A comprehensive analysis of biodiesel impacts on exhaust emissions*. - Assessment and Standards Division (Office of Transportation and Air Quality of the US Environmental Protection Agency). - Report EPA420-P-02-001. - 2002.
- (34) Shi X., Yu Y., He H., Shuai S., Wang J., Li R. *Emission characteristics using methyl soyate-ethanol-diesel fuel blends on a diesel engine* // *Fuel*. - V. 84 (12-13). - 2005. - P. 1543-1549.
- (35) Al-Widyan M., Tashtoush G., Abu-Qudais M. *Utilization of ethyl ester of waste vegetable oils as fuel in diesel engines* // *Fuel Processing Technology*. - 76 (2). - 2002. - P. 91-103.
- (36) Simmie J.M. *Detailed chemical kinetic models for the combustion of hydrocarbon fuels* // *Progress in Energy and Combustion Science*. - V. 29 (6). - 2003. - P. 599-634.
- (37) Battin-Leclerc F. *Detailed chemical kinetic models for the low-temperature combustion of hydrocarbons with application to gasoline and diesel fuel surrogates* // *Progress in Energy and Combustion Science*. - V. 34 (4). - 2008. - P. 440-498.
- (38) Pitz W.J., Mueller C.J. *Recent progress in the development of diesel surrogate fuels* // *Progress in Energy and Combustion Science*. - V. 37 (3). - 2011. - P. 330-350.
- (39) Curran H.J., Gaffuri P., Pitz W.J., Westbrook C.K. *A comprehensive modeling study of n-heptane oxidation* // *Combustion and Flame*. - V. 114 (1-2). - 1998. - P. 149-177.
- (40) Curran H.J., Gaffuri P., Pitz W.J., Westbrook C.K. *A comprehensive modeling study of iso-octane oxidation* // *Combustion and Flame*. - V. 129 (3). - 2002. - P. 253-280.
- (41) Fisher E.M., Pitz W.J., Curran H.J., Westbrook C.K. *Detailed chemical kinetic mechanisms for combustion of oxygenated fuels* // *Proceedings of the Combustion Institute*. - V. 28. - 2000. - P. 1579-1586.
- (42) Herbinet O., Pitz W.J., Westbrook C.K. *Detailed chemical kinetic oxidation mechanism for a biodiesel surrogate* // *Combustion and Flame*. - V. 154 (3). - 2008. - P. 507-528.
- (43) Naik C.V., Westbrook C.K., Herbinet O., Pitz W.J., Mehl M. *Detailed chemical kinetic reaction mechanism for biodiesel components methyl stearate and methyl oleate* // *Proceedings of the Combustion Institute*. - V. 33. - 2011. - P. 383-389.
- (44) HadjAli K., Crochet M., Vanhove G., Ribaucour M., Minetti R. *A study of the low temperature autoignition of methyl esters* // *Proceedings of the Combustion Institute*. - V. 32. - 2009. - P. 239-246.

- (45) Dagaut P., Smoucovit N., Cathonnet M. *Methyl acetate oxidation in a JSR: experimental and detailed kinetic modeling study* // Combustion Science and Technology. - V. 127. - 1997. - P. 275-291.
- (46) Osswald P., Struckmeier U., Kasper T., Kohse-Höinghaus K., Wang J., Cool T.A., Hansen N., Westmoreland P.R. *Isomer-specific fuel destruction pathways in rich flames of methyl acetate and ethyl formate and consequences for the combustion chemistry of esters* // Journal of Physical Chemistry A. - V. 111 (19). - 2007. - P. 4093-4101.
- (47) Westbrook C.K., Pitz W.J., Westmoreland P.R., Dryer F.L., Chaos M., Oßwald P., Kohse-Höinghaus K., Cool T.A., Wang J., Yang B., Hansen N., Kasper T. *A detailed chemical kinetic reaction mechanism for oxidation of four small alkyl esters in laminar premixed flames* // Proceedings of the Combustion Institute. - V. 32. - 2009. - P. 221-228.
- (48) Diévar P., Won S.H., Gong J., Dooley S., Ju Y. *A comparative study of the chemical kinetic characteristics of small methyl esters in diffusion flame extinction* // Proceedings of the Combustion Institute. - V. 34. - 2013. - P. 821-829.
- (49) Akih-Kumgeh B., Berghorson J.M. *Structure-reactivity trends of C1–C4 alkanolic acid methyl esters* // Combustion and Flame. - V. 158 (6). - 2011. - P. 1037-1048.
- (50) Good D.A., Francisco J.S. *Tropospheric oxidation mechanism of dimethyl ether and methyl formate* // Journal of Physical Chemistry A. - V. 104 (6). - 2000. - P. 1171-1185.
- (51) Metcalfe W.K., Simmie J.M., Curran H.J. *Ab Initio Chemical Kinetics of Methyl Formate Decomposition: The Simplest Model Biodiesel* // Journal of Physical Chemistry A. - V. 114 (17). - 2010. - P. 5478-5484.
- (52) Dooley S., Dryer F.L., Yang B., Wang J., Cool T.A., Kasper T., Hansen N. *An experimental and kinetic modeling study of methyl formate low-pressure flames* // Combustion and Flame. - V. 158 (4). - 2011. - P. 732-741.
- (53) Grana R., Frassoldati A., Cuoci A., Faravelli T., Ranzi E. *A wide range kinetic modeling study of pyrolysis and oxidation of methyl butanoate and methyl decanoate. Note I: Lumped kinetic model of methyl butanoate and small methyl esters* // Energy. - V. 43 (1). - 2012. - P. 124-139.
- (54) Wang Y.L., Lee D.J., Westbrook C.K., Egolfopoulos F.N., Tsotsis T.T. *Oxidation of small alkyl esters in flames* // Combustion and Flame. - V. 161 (3). - 2014. - P. 810-817.

- (55) Farooq A., Davidson D.F., Hanson R.K., Huynh L.K., Violi A. *An experimental and computational study of methyl ester decomposition pathways using shock tubes* // Proceedings of the Combustion Institute. - V. 32. - 2009. - P. 247-253.
- (56) Schwartz W.R., McEnally C.S., Pfefferle L.D. *Decomposition and hydrocarbon growth process for esters in non-premixed flames* // Journal of Physical Chemistry A. - V. 110 (21). - 2006. - P. 6643-6648.
- (57) Gail S., Thomson M.J., Sarathy S.M., Syed S.A., Dagaut P., Diévar P., Marchese A.J., Dryer F.L. *Wide-ranging kinetic modeling study of methyl butanoate combustion* // Proceedings of the Combustion Institute. - V. 31. - 2007. - P. 305-311.
- (58) Metcalfe W.K., Dooley S., Curran H.J., Simmie J.M., El-Nahas A.M., Navarro M.V. *Experimental and modeling study of C₅H₁₀O₂ ethyl and methyl esters* // Journal of Physical Chemistry A. - V. 111 (19). - 2007. - P. 4001-4014.
- (59) Sarathy S.M., Gail S., Syed S.A., Thomson M.J., Dagaut P. *A comparison of saturated and unsaturated C₄ fatty acid methyl esters in an opposed flow diffusion flame and jet stirred reactor* // Proceedings of the Combustion Institute. - V. 31. - 2007. - P. 1015-1022.
- (60) Gail S., Sarathy S.M., Thomson M.J., Diévar P., Dagaut P. *Experimental and chemical kinetic modeling study of small methyl esters oxidation: methyl (E)-2-butenate and methyl butanoate* // Combustion and Flame. - V. 155 (4). - 2008. - P. 635-650.
- (61) Dooley S., Curran H.J., Simmie J.M. *Autoignition measurements and a validated kinetic model for the biodiesel surrogate, methyl butanoate* // Combustion and Flame. - V. 153 (1-2). - 2008. - P. 2-32.
- (62) Walton S.M., Wooldridge M.S., Westbrook C.K. *An experimental investigation of structural effects on the auto-ignition properties of two C₅ esters* // Proceedings of the Combustion Institute. - V. 32. - 2009. - P. 255-262.
- (63) Hakka M.H., Bennadji H., Biet J., Yahyaoui M., Sirjean B., Warth V., Coniglio L., Herbinet O., Glaude P.A., Billaud F., Battin-Leclerc F. *Oxidation of methyl and ethyl butanoates* // International Journal of Chemical Kinetics. - V. 42 (4). - 2010. - P. 226-252.
- (64) Akih-Kumgeh B., Bergthorson J.M. *Comparative study of methyl butanoate and n-heptane high temperature autoignition* // Energy & Fuels. - V. 24 (4). - 2010. - P. 2439-2448.

- (65) Wang Y.L., Feng Q., Egolfopoulos F.N., Tsotsis T.T. *Studies of C4 and C10 methyl ester flames* // Combustion and Flame. - V. 158 (8). - 2011. - P. 1507-1519.
- (66) Liu W., Kelley A.P., Law C.K. *Non-premixed ignition, laminar flame propagation and mechanism reduction of n-butanol, iso-butanol, and methyl butanoate* // Proceedings of the Combustion Institute. - V. 33. - 2011. - P. 995-1002.
- (67) Yang B., Westbrook C.K., Cool T.A., Hansen N., Kohse-Höinghaus K. *Fuel-specific influences on the composition of reaction intermediates in premixed flames of three C₅H₁₀O₂ ester isomers* // Physical Chemistry and Chemical Physics. - V. 13 (15). - 2011. - P. 6901-6913.
- (68) Dooley S., Uddi M., Won S.H., Dryer F.L., Ju Y. *Methyl butanoate inhibition of n-heptane diffusion flames through an evaluation of transport and chemical kinetics* // Combustion and Flame. - V. 159 (4). - 2012. - P. 1371-1384.
- (69) Farooq A., Ren W., Lam K.Y., Davidson D.F., Hanson R.K., Westbrook C.K. *Shock tube studies of methyl butanoate pyrolysis with relevance to biodiesel* // Combustion and Flame. - V. 159 (11). - 2012. - P. 3235-3241.
- (70) Yang B., Westbrook C.K., Cool T.A., Hansen N., Kohse-Höinghaus K. *Photoionization mass spectrometry and modeling study of premixed flames of three unsaturated C₅H₈O₂ esters* // Proceedings of the Combustion Institute. - V. 34. - 2013. - P. 443-451.
- (71) Zhang Y., Boehman A.L. *Oxidation behavior of soot generated from the combustion of methyl 2-butenate in a co-flow diffusion flame* // Combustion and Flame. - V. 160 (4). - 2013. - P. 112-119.
- (72) Parsons B.I., Dandy C.J. *The oxidation of hydrocarbons and their derivatives. Part I: The observation of the progress of the reaction by pressure change and by analysis* // Journal of the Chemical Society. - 1956. - P. 1795-1798.
- (73) Parsons B.I., Hinshelwood C. *The oxidation of hydrocarbons and their derivatives. Part II: Structural effects in the ester series* // Journal of the Chemical Society. - 1956. - P. 1799-1803.
- (74) Parsons B.I. *The oxidation of hydrocarbons and their derivatives. Part III. The role of intermediates* // Journal of the Chemical Society. - 1956. - P. 1804-809.
- (75) Hoare D.E., Li T.M., Walsh A.D. *Cool flames and molecular structure* // Proceedings of the Combustion Institute. - V. 11. - 1967. - P. 879-887.

- (76) Benson S.W. *Thermochemical kinetics*. – 2nd ed. New York: John Wiley and Sons, Inc. 1976.
- (77) Dagaut P., Pengloan G., Ristori A. *Oxidation, ignition and combustion of toluene: Experimental and detailed chemical kinetic modeling* // *Physical Chemistry and Chemical Physics*. - V. 4 (10). - 2002. - P. 1846-1854.
- (78) El-Nahas A.M., Navarro M.V., Simmie J.M., Bozzelli J.W., Curran H.J., Dooley S., Metcalfe W. *Enthalpies of Formation, Bond Dissociation Energies and Reaction Paths for the Decomposition of Model Biofuels: Ethyl Propanoate and Methyl Butanoate* // *Journal of Physical Chemistry A*. - V. 111 (19). - 2007. - P. 3727-3739.
- (79) Curran H.J. *Rate constant estimation for C1 to C4 alkyl and alkoxy radical decomposition* // *International journal of chemical kinetics*. - V. 38 (4). - 2006. - P. 250-275.
- (80) Buda F., Bounaceur R., Warth V., Glaude P.A., Fournet R., Battin-Leclerc F. *Progress toward a unified detailed kinetic model for the autoignition of alkanes from C4 to C10 between 600 and 1200 K* // *Combustion and Flame*. - V. 142 (1-2). - 2005. - P. 170-186.
- (81) Biet J., Hakka M.H., Warth V., Glaude P.A., Battin-Leclerc F. *Experimental and modeling study of the low-temperature oxidation of large alkanes* // *Energy & Fuels*. - V. 22 (4). - 2008. - P. 2258-2269.
- (82) Touchard S., Fournet R., Glaude P.A., Warth V., Battin-Leclerc F., Vanhove G., Ribaucour M., Minetti R. *Modeling of the oxidation of large alkenes at low temperature* // *Proceedings of the Combustion Institute*. - V. 30. - 2005. - P. 1073-1081.
- (83) Battin-Leclerc F., Biet J., Bounaceur R., Côme G.M., Fournet R., Glaude P.A., et al. *EXGAs-ALKANES-ESTERS: a software for automatic generation of mechanisms for the oxidation of alkanes and esters*. – Nancy, France. LRGP. - 2010.
- (84) Huynh L.K., Violi A. *Thermal decomposition of methyl butanoate: ab initio study of a biodiesel fuel surrogate* // *The Journal of Organic Chemistry*. - V. 73. - 2008. - P. 94-101.
- (85) Szybist J.P., Song J., Alam M., Boehman A.L. *Biodiesel combustion, emissions and emission control* // *Fuel Processing Technology*. - V. 88 (7). - 2007. - P. 679-691.
- (86) Szybist J.P., Boehman A.L., Haworth D.C., Koga H. *Premixed ignition behavior of alternative diesel fuel-relevant compounds in a motored engine experiment* // *Combustion and Flame*. - V. 149 (1-2). - 2007. - P. 112-128.

- (87) Seshadri K., Lu T., Herbinet O., Humer S., Niemann U., Pitz W.J., Seiser R., Law C.K. *Experimental and kinetic modeling study of extinction and ignition of methyl decanoate in laminar non-premixed flows* // Proceedings of the Combustion Institute. - V. 32. - 2009. - P. 1067-1074.
- (88) Hoffmann S.R., Abraham J. *A comparative study of n-heptane, methyl decanoate, and dimethyl ether combustion characteristics under homogeneous charge compression-ignition engine conditions* // Fuel. - V. 88 (6). - 2009. - P. 1099-1108.
- (89) Glaude P.A., Herbinet O., Bax S., Biet J., Warth V., Battin-Leclerc F. *Modeling of the oxidation of methyl esters – validation for methyl hexanoate, methyl heptanoate, and methyl decanoate in a jet-stirred reactor* // Combustion and Flame. - V. 157 (11). - 2010. - P. 2035-2051.
- (90) Sarathy S.M., Thomson M.J., Pitz W.J., Lu T. *An experimental and kinetic modeling study of methyl decanoate combustion* // Proceedings of the Combustion Institute. - V. 33. - 2011. - P. 399-405.
- (91) Herbinet O., Glaude P.A., Warth V., Battin-Leclerc F. *Experimental and modeling study of the thermal decomposition of methyl decanoate* // Combustion and Flame. - 158 (7). - 2011. - P. 1288-1300.
- (92) Diévar P., Won S.H., Dooley S., Dryer F.L., Ju Y. *A kinetic model for methyl decanoate combustion* // Combustion and Flame. - V. 159 (5). - 2012. - P. 1793-1805.
- (93) Wang W., Oehlschlaeger M.A. *A shock tube study of methyl decanoate autoignition at elevated pressures* // Combustion and Flame. - V. 159 (2). - 2012. - P. 476-481.
- (94) Haylett D.R., Davidson D.F., Hanson R.K. *Ignition delay times of low-vapor pressure fuels measured using an aerosol shock tube* // Combustion and Flame. - V. 159 (2). - 2012. - P. 552-561.
- (95) Grana R., Frassoldati A., Saggese C., Faravelli T., Ranzi E. *A wide range kinetic modeling study of pyrolysis and oxidation of methyl butanoate and methyl decanoate. Note II: Lumped kinetic model of decomposition and combustion of methyl esters up to methyl decanoate* // Combustion and Flame. - V. 159 (7). - 2012. - P. 2280-2294.
- (96) Pyl S.P., Van Geem K.M., Puimège P., Sabbe M.K., Reyniers M.-F., Marin G.B. *A comprehensive study of methyl decanoate pyrolysis* // Energy. - V. 43 (1). - 2012. - P. 146-160.

- (97) Dayma G., Gaïl S., Dagaut P. *Experimental and kinetic modeling study of the oxidation of methyl hexanoate* // Energy & Fuels. - V. 22 (3). - 2008. - P. 1469-1479.
- (98) Dayma G., Togbé C., Dagaut P. *Detailed kinetic mechanism for the oxidation of vegetable oil methyl esters: new evidence from methyl heptanoate* // Energy & Fuels. - V. 23 (9). - 2009. - P. 4254-4268.
- (99) HadjAli K., Crochet M., Vanhove G., Ribaucour M., Minetti R. *A study of the low temperatures autoignition of methyl esters* // Proceedings of the Combustion Institute. - V. 32. - 2009. - P. 239-246.
- (100) Dayma G., Sarathy S.M., Togbé C., Yeung C., Thomson M.J., Dagaut P. *Experimental and kinetic modeling of methyl octanoate oxidation in an opposed-flow diffusion flame and a jet-stirred reactor* // Proceedings of the Combustion Institute. - V. 33. - 2011. - P. 1037-1043.
- (101) Rotavera B., Petersen E.L. *Ignition behavior of pure and blended methyl octanoate, n-nonane, and methylcyclohexane* // Proceedings of the Combustion Institute. - V. 34. - 2013. - P. 435-442.
- (102) Muller C., Michel V., Scacchi G., Côme G.M. *THERGAS: a computer program for the evaluation of thermochemical data of molecules and free radicals in the gas phase* // Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique. - V. 92 (5). - 1995. - P. 1154-1177.
- (103) Dagaut P., Gaïl S., Sahasrabudhe M. *Rapeseed oil methyl ester oxidation over extended ranges of pressure, temperature, and equivalence ratio: experimental and modeling kinetic study* // Proceedings of the Combustion Institute. - V. 31. - 2007. - P. 2955-2961.
- (104) Davidson D.F., Herbon J.T., Horning D.C., Hanson R.K. *OH concentration time histories in n-alkane oxidation* // International Journal of Chemical Kinetics. - V. 33 (12). - 2001. - P. 775-783.
- (105) Herbinet O., Pitz W.J., Westbrook C.K. *Detailed chemical kinetic mechanism for the oxidation of biodiesel fuels blend surrogate* // Combustion and Flame. - V. 157 (5). - 2010. - P. 893-908.
- (106) Billaud F., Dominguez V., Broutin P., Busson C. *Production of hydrocarbons by pyrolysis of methyl-esters from rapeseed oil* // Journal of the American Oil Chemists' Society. - V. 72 (10). - 1995. - P. 1149-1154.

- (107) Pedersen J.R., Ingemarsson A., Olsson J.O. *Oxidation of rapeseed oil, rapeseed methyl ester (RME) and diesel fuel studied with GC/MS* // Chemosphere. - V. 38 (11). - 1999. - P. 2467-2474.
- (108) Dagaut P., Gail S. *Chemical kinetic study of the effect of a biofuel additive on jet-A1 combustion* // Journal of Physical Chemistry A. - V. 111 (19). - 2007. - P. 3992-4000.
- (109) Golovitchev V.I., Yang J. *Construction of combustion models for rapeseed methyl ester bio-diesel fuel for internal combustion engine applications* // Biotechnology Advances. - V. 27 (5). - 2009. - P. 641-655.
- (110) Chong C.T., Hochgreb S. *Measurements of laminar flame speeds of liquid fuels: Jet-A1, diesel, palm methyl esters and blends using particle imaging velocimetry (PIV)* // Proceedings of the Combustion Institute. - V. 33. - 2011. - P. 979-986.
- (111) Saggese C., Frassoldati A., Cuoci A., Faravelli T., Ranzi E. *A lumped approach to the kinetic modeling of pyrolysis and combustion of biodiesel fuels* // Proceedings of the Combustion Institute. - V. 34. - 2013. - P. 427-434.
- (112) Hakka M.H., Glaude P.A., Herbinet O., Battin-Leclerc F. *Experimental study of the oxidation of large surrogates for diesel and biodiesel fuels* // Combustion and Flame. - V. 156 (11). - 2009. - P. 2129–2144.
- (113) Bax S., Hakka M.H., Glaude P.A., Herbinet O., Battin-Leclerc F. *Experimental study of the oxidation of methyl oleate in a jet-stirred reactor* // Combustion and Flame. - V. 157 (6). - 2010. - P. 1220-1229.
- (114) Herbinet O., Biet J., Hakka M.H., Warth V., Glaude P.A., Nicolle A., Battin-Leclerc F. *Modeling study of the low-temperature oxidation of large methyl esters from C11 to C19* // Proceedings of the Combustion Institute. - V. 33. - 2011. - P. 391-398.
- (115) Campbell M.F., Davidson D.F., Hanson R.K., Westbrook C.K. *Ignition delay times of methyl oleate and methyl linoleate behind reflected shock waves* // Proceedings of the Combustion Institute. - V. 34. - 2013. - P. 419-425.
- (116) Ristori A., Dagaut P., Cathonet M. *The oxidation of n-hexadecane: experimental and detailed kinetic modeling* // Combustion and Flame. - V. 125 (3). - 2001. - P. 1128-1137.
- (117) Korobeinichev O.P., Gerasimov I.E., Knyazkov D.A., Shmakov A.G., Bolshova T.A., Hansen N., Westbrook C.K., Dayma G., Yang B. *An experimental and kinetic modeling*

- study of premixed laminar flames of methyl pentanoate and methyl hexanoate // Zeitschrift für Physikalische Chemie.* - V. 229 (5). - 2015. - P. 759-780.
- (118) Korobeinichev O.P., Ilyin S.B., Mokrushin V.V., Shmakov A.G. *Destruction chemistry of dimethyl methylphosphonate in $H_2/O_2/Ar$ flame studied by molecular beam mass spectrometry // Combustion Science and Technology.* - V. 116-117 (1-6). - 1996. - P. 51-67.
- (119) Korobeinichev O.P., Ilyin S.B., Shvartsberg V.M., Chernov A.A. *The destruction chemistry of organophosphorus compounds in flames—I: quantitative determination of final phosphorus-containing species in hydrogen-oxygen flames // Combustion and Flame.* - V. 118 (4). - 1999. P. 718-726.
- (120) 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 CH_4/N_2 and O_2/N_2 doped with trimethylphosphat // Combustion and Flame.* - V. 151 (1-2). - 2007. - P. 37-45.
- (121) Gerasimov I.E., Knyazkov D.A., Yakimov S.A., Bolshova T.A., Shmakov A.G., Korobeinichev O.P. *Structure of atmospheric-pressure fuel-rich premixed ethylene flame with and without ethanol // Combustion and Flame.* - V. 159 (5). - 2012. - P. 1840-1850.
- (122) Коробейничев О.П., Терещенко А.Г., Емельянов И.Д., Куйбида Л.В., Мавлиев Р.А. и др. *Обоснование метода масс-спектрометрического зондирования пламен конденсированных систем с узкими зонами горения.* - Препринт №14. ИХКиГ, ИТПМ, НГУ. - 1985. - Новосибирск.
- (123) Патент на изобретение SU 1122106А, Апарина Е.В., Балакай А.А., Додонов А.Ф., Кирьяков Н.В., Маркин М.И. *Ионный источник.* - заявка №3626919/18-25 от 21.07.83.
- (124) Cool T.A., McIlroy A., Qi F., Westmoreland P.R., Poisson L., Peterka D.S., Ahmed M. *Photoionization mass spectrometer for studies of flame chemistry with a synchrotron light source // Review Of Scientific Instruments.* - V. 76 (9). - 2005. - 094102.
- (125) Hansen N., Cool T.A., Westmoreland P.R., Kohse-Höinghaus K. *Recent contributions of flame-sampling molecular-beam mass spectrometry to a fundamental understanding of combustion chemistry // Progress in Energy and Combustion Science.* - V. 35 (2). - 2009. - P. 168-191.

- (126) Linstrom P.J., Mallard W.G. NIST Chemistry WebBook. *NIST Standard Reference Database Number 69*. – National Institute of Standards and Technology. Gaithersburg MD. - 20899. - <<http://webbook.nist.gov>>.
- (127) Cool T.A., Nakajima K., Taatjes K.A., McIlroy A., Westmoreland P.R., Law M.E., Morel A. *Studies of a fuel-rich propane flame with photoionization mass spectrometry* // *Proceedings of the Combustion Institute*. - V. 30. - 2005. - P. 1681-1688.
- (128) Knuth E.L., in: Springer G.S., Patterson D.J. (Eds.), *Engine Emissions: Pollutant Formation and Measurement*. - Plenum. New York. - 1973. - P. 319-363.
- (129) Sharma P.K., Knuth E.L., Young W.S. *Species enrichment due to Mach-number focusing in a molecular-beam mass-spectrometer sampling system* // *Journal of Chemical Physics*. - V. 64 (11). - 1976. - P. 4345-4351.
- (130) Kim Y.-K., Irikura K.K., Rudd M.E., Ali M.A., Stone P.M., Chang J., Coursey J.S., Dragoset R.A., Kishore A.R., Olsen K.J., Sansonetti A.M., Wiersma G.G., Zucker D.S., Zucker M.A. *Electron-Impact Cross Sections for Ionization and Excitation*. - <<http://physics.nist.gov/PhysRefData/Ionization>>.
- (131) *Photonization Cross Section Database (Version 1.0)*. - National Synchrotron Radiation Laboratory. Hefei. China. - 2011. - <<http://flame.nsl.ustc.edu.cn/database.htm>>.
- (132) Gans B., Vieira Mendes L.A., Boyé-Péronne S., Douin S., Garcia G., Soldi-Lose H., Cunha de Miranda B.K., Alcaraz C., Carrasco N., Pernot P., Gauyacq D. *Determination of the Absolute Photoionization Cross Sections of CH₃ and I Produced from a Pyrolysis Source, by Combined Synchrotron and Vacuum Ultraviolet Laser Studies* // *Journal of Physical Chemistry A*. - V. 114 (9). - 2010. - P. 3237-3246.
- (133) Wang J., Yang B., Cool T.A., Hansen N., Kasper T. *Near-threshold absolute photoionization cross-sections of some reaction intermediates in combustion* // *International Journal of Mass Spectrometry*. - V. 269 (3). - 2008. - P. 210-220.
- (134) Cool T.A., Wang J., Nakajima K., Taatjes C.A., McIlroy A. *Photoionization cross sections for reaction intermediates in hydrocarbon combustion* // *International Journal of Mass Spectrometry*. - V. 247 (1-3). - 2005. - P. 18-27.
- (135) Yang B., Wang J., Cool T.A., Hansen N., Skeen S., Osborn D.L. *Absolute photoionization cross-sections of some combustion intermediates* // *International Journal of Mass Spectrometry*. - V. 309. - 2012. - P. 118-128.

- (136) Cool T.A., Nakajima K., Mostefaoui T.A., Qi F., McIlroy A., Westmoreland P.R., Law M.E., Poisson L., Peterka D.S., Ahmed M. *Selective detection of isomers with photoionization mass spectrometry for studies of hydrocarbon flame chemistry* // Journal of Chemical Physics. - V. 119 (16). - 2003. - P. 8356-8365.
- (137) Shaw D.A., Holland D.M.P., Hayes M.A., MacDonald M.A., Hopkirk A., McSweeney S.M. *A study of the absolute photoabsorption, photoionisation and photodissociation cross sections and the photoionisation quantum efficiency of carbon dioxide from the ionisation threshold to 345 Å* // Chemical Physics. - V. 198 (3). - 1995. - P. 381-396.
- (138) Zhou Z., Xie M., Wang Z., Qi F. *Determination of absolute photoionization cross-sections of aromatics and aromatic derivatives* // Rapid Communications in Mass Spectrometry. - V. 23 (24). - 2009. - P. 3994-4002.
- (139) Wang J., Yang B., Cool T.A., Hansen N. *Absolute cross-sections for dissociative photoionization of some small esters* // International Journal of Mass Spectrometry. - V. 292 (1-3). - 2010. - P. 14-22.
- (140) Kaskan W.E. *The dependence of flame temperature on mass burning velocity* / Sixth Symposium (International) on Combustion. - N.Y.: Reinold Publishing Corp. - 1957. - P. 134-141.
- (141) Shmakov A.G., Korobeinichev O.P., Rybitskaya I.V., Chernov A.A., Knyazkov D.A., Bolshova T.A., Konnov A.A. *Formation and consumption of NO in $H_2+O_2+N_2$ flames doped with NO or NH_3 at atmospheric pressure* // Combustion and Flame. - V. 157 (3). - 2010. - P. 556-565.
- (142) Hayhurst A.N., Telford N.R. *Mass spectrometric sampling of ions from atmospheric pressure flames – I: Characteristics and calibration of the sampling system* // Combustion and Flame. - V. 28. - 1977. - P. 67-80.
- (143) Mache H., Hebra A. *Zur messung der verbrennungsgeschwindigkeit explosiver gasemische* // Sitzungsber. Osterreich, Akad. Wiss., Abt.IIa. - V. 150. - 1941. - P. 157.
- (144) Cosilab Software. - Rotexo GmbH and Co. KG. - Bochum. Germany. - 2007. - <www.rotexo.com>.
- (145) Dayma G., Togbé C., Dagaut P. *Experimental and modeling study of methyl pentanoate oxidation*. - CM0901 3rd Annual Meeting, General Meeting in Nancy: Sept 15-17. 2011.

- (146) Metcalfe W.K., Burke S.M., Ahmed S.S., Curran H.J. *A hierarchical and comparative kinetic modeling study of $C_1 - C_2$ hydrocarbon and oxygenated fuels* // International Journal of Chemical Kinetics. - V. 45 (10). - 2013. - P. 638-675.
- (147) Metcalfe W., Togbe P., Dagaut P., Curran H.J., Simmie J.M. *A jet-stirred reactor and kinetic modeling study of ethyl propanoate oxidation* // Combustion and Flame. - V. 156 (1). - 2009. - P. 250-260.
- (148) Biordi J.C., Lazzara C.P., Papp J.F. *Molecular beam mass spectrometry applied to determining the kinetics of reactions in flames. I. Empirical characterization of flame perturbation by molecular beam sampling probes* // Combustion and Flame. - V. 23 (1). - 1974. - P. 73-82.
- (149) Stepowski D., Puechberty D., Cottureau M.J. *Use of laser-induced fluorescence of OH to study the perturbation of a flame by a probe* // Proceedings of the Combustion Institute. - V. 18. - 1981. - P. 1567-1573.
- (150) Cattolica R.J., Yoon S., Knuth E.L. *OH concentration in an atmospheric-pressure methane-air flame from molecular-beam mass spectrometry and laser absorption spectroscopy* // Combustion Science and Technology. - Vol. 28 (5-6). - 1982. - P. 225-239.
- (151) Yi A.C., Knuth E.L. *Probe-induced concentration distortions in molecular-beam mass-spectrometer sampling* // Combustion and Flame. - V. 63 (3). - 1986. - P. 369-379.146
- (152) Knuth E.L. *Composition distortion in MBMS sampling* // Combustion and Flame. - V. 103 (3). - 1995. - P. 171-180.
- (153) Hansen N., Miller J.A., Westmoreland P.R., Kasper T., Kohse-Hüinghaus K., Wang J., Cool T.A. *Isomer-specific combustion chemistry in allene and propyne flames* // Combustion and Flame. - V. 156 (11). - 2009. - P. 2153-2164.
- (154) Metcalfe W., Togbé P., Dagaut P., Curran H.J., Simmie J.M. *A jet-stirred reactor and kinetic modeling study of ethyl propanoate oxidation* // Combustion and Flame. - V. 156 (1). - 2009. - P. 250-260.