

УДК 536.46

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ПЛАМЕН ЭТИЛБУТАНОАТА И МЕТИЛПЕНТАНОАТА

А. М. Дмитриев^{1,2}, К. Н. Осипова^{1,2}, Д. А. Князьков^{1,3}, И. Е. Герасимов¹,
А. Г. Шмаков^{1,2}, О. П. Коробейничев¹

¹Институт химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского СО РАН, 630090 Новосибирск
artem_dmitriev@inbox.ru

²Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск

³Дальневосточный федеральный университет, 690091 Владивосток

Методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии исследована структура пламен предварительно перемешанных смесей этилбутаноат/O₂/Ar, стабилизированных на плоской горелке при атмосферном давлении. Профили молярной доли реагентов, стабильных продуктов и основных промежуточных соединений, а также профили температуры получены в пламенах стехиометрической ($\phi = 1$) и богатой ($\phi = 1.5$) горючей смеси. Экспериментальные данные и их анализ представлены в сравнении с экспериментальными и численными данными, полученными ранее в пламенах метилпентаноата. Проведено моделирование структуры пламен этилбутаноата на основе детального химико-кинетического механизма окисления сложных эфиров жирных кислот, представленного в литературе. Полученные экспериментальные профили сопоставлены с расчетными, проведен анализ путей превращения этилбутаноата. На основе сравнительного анализа экспериментальных и расчетных данных выделены основные недостатки представленной в литературе модели и предложены возможные способы улучшения модели. Обсуждаются особенности разложения этилбутаноата и метилпентаноата исходя из анализа их путей превращения, обозначены сходства и характерные различия процесса их окисления, обусловленные разной структурой молекул исходных топлив.

Ключевые слова: структура пламени, молекулярно-пучковая масс-спектрометрия, биотопливо, механизм горения.

DOI 10.15372/FGV20180201

ВВЕДЕНИЕ

Биодизельные топлива представляют большой интерес прежде всего в связи с необходимостью обеспечения экологической безопасности и легкодоступности топлив для нужд транспорта. Органическое происхождение и особенности молекулярного строения делают биодизельное топливо карбонейтральным возобновляемым топливом, практически не образующим вредных соединений и сажи при сгорании [1–3]. Биодизель уже представлен на топливном рынке и активно используется в некоторых странах, в частности, существуют технологические стандарты биодизельного топлива и его смесей с обычным топливом

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 15-08-05553).

© Дмитриев А. М., Осипова К. Н., Князьков Д. А., Герасимов И. Е., Шмаков А. Г., Коробейничев О. П., 2018.

в Европейском Союзе (EN 14214), США (D6751-02, D6751-08), Канаде (CAN/CGSB-3.524), имеются государственные программы по развитию биотопливной промышленности.

Само по себе биодизельное топливо представляет собой смесь сложных эфиров жирных кислот, которую получают в ходе реакции трансэтерификации растительных масел с легкими спиртами [4]. Обычно в промышленности для этого используется метанол или этанол. Поэтому различают метиловые и этиловые эфиры жирных кислот (МЭЖК и ЭЭЖК соответственно). В данный момент в индустрии наиболее распространены МЭЖК, так как метанол стоит дешевле, чем этанол. Однако биодизельное топливо становится полностью возобновляемым, только если спирт тоже производится из возобновляемого сырья. Большая часть метанола в мире производится из природного газа, в связи с этим возобновляемым ресурсом является только биоэтанол, по-

лучаемый из биомассы [5]. К тому же этанол менее токсичен и летуч, чем метанол, обладает меньшими коррозионными свойствами и, следовательно, более безопасен при использовании в производстве. Новые подходы в получении биоэтанола из биомассы, например отходов агропромышленности, делают биодизель на основе ЭЭЖК экономически выгодным [6].

Для разработки новых двигателей и систем сжигания с использованием современных методов моделирования требуются данные по химической кинетике превращения топлив при горении. Таким образом, успешное применение биодизельного топлива на практике во многом зависит от понимания химии горения МЭЖК и ЭЭЖК. Построение детальных кинетических механизмов горения МЭЖК и ЭЭЖК позволяет определить оптимальный состав топливной смеси, предсказать состав продуктов неполного сгорания и оптимизировать параметры горения в системе.

На данный момент в литературе представлено достаточно много экспериментальных и численных исследований МЭЖК. Подробные обзоры по этой теме можно найти в работах [7, 8]. Однако работ по исследованию горения и термического разложения ЭЭЖК заметно меньше. Эта проблема подробно освещена в обзоре [9]. Анализируя современное состояние дел в исследовании горения биодизельного топлива, авторы статьи особое внимание уделяют сравнению МЭЖК и ЭЭЖК. В частности, они подчеркивают особую роль реакции мономолекулярного распада ЭЭЖК с образованием промежуточного шестицентрового цикла. Например, эта реакция для этилпропаноата протекает с образованием пропионовой кислоты и этилена: $C_2H_5COOC_2H_5 \rightarrow C_2H_5COOH + C_2H_4$. Именно по этому характерному для ЭЭЖК пути преимущественно идет их деструкция в пламени. Данная реакция была включена в один из первых детальных механизмов окисления этиловых эфиров — механизм окисления этилпропаноата [10, 11]. В этих работах авторы исследовали высокотемпературное окисление метилбутаноата (МБ) и этилпропаноата (ЭП) в серии экспериментов по измерению задержек воспламенения в ударной трубе. Полученные результаты показали, что ЭП имеет более короткие задержки воспламенения, чем МБ. Способность этиловых эфиров к более быстрому воспламенению была проверена в работе [12], в которой также проводились опыты в ударной

трубе. В этой работе авторы определяли влияние различных алкильных групп метиловых и этиловых эфиров на задержку воспламенения. В целом этиловые эфиры показали большую реакционную способность по сравнению с соответствующими метиловыми изомерами. В работе [13] исследовался набор из трех малых этиловых эфиров: этилформиат, этилацетат и ЭП. Используя лазерную диагностику в среднем инфракрасном диапазоне, авторам статьи удалось для каждого эфира проследить изменение концентраций H_2O , CO_2 и CO в ударной трубе в зависимости от времени. Экспериментальные данные показали значительные различия выхода продуктов в ходе пиролиза этих трех соединений. Результаты моделирования на основе усовершенствованного механизма Меткалфа [10, 11] показали хорошее совпадение с экспериментальными данными для этилформиата и этилацетата, но неудовлетворительное для ЭП. В статье [14] исследовалось окисление МБ и этилбутаноата (ЭБ) в ударной трубе и в реакторе идеального перемешивания. Как и в предыдущих работах, этиловый эфир показал большую реакционную способность в ударной трубе. На основе полученных экспериментальных результатов была предложена новая кинетическая модель. Проведя анализ чувствительности и анализ путей реакций, авторы объяснили разницу между реакционной способностью МБ и ЭБ более легкой инициацией ЭБ в ходе мономолекулярной реакции с дальнейшим образованием радикалов H . Однако неоднозначные результаты экспериментов в струйном реакторе не были корректно описаны с помощью предложенного механизма. Авторы статьи отмечают необходимость дополнительных исследований с использованием различных реакторов и методов диагностики. Вышеупомянутый механизм был усовершенствован в работе [15]. Полученная модель была проверена на экспериментальных данных по окислению ЭБ в проточном реакторе идеального вытеснения. Методами газовой хроматографии и ИК-спектроскопии были измерены профили концентрации реагентов, стабильных промежуточных и конечных продуктов.

Экспериментальные данные по пространственному распределению концентраций соединений и температуры во фронте пламени дают детальную картину о химических путях превращения топлива. Сопоставление этих данных с расчетными на основе предполагаемо-

го механизма превращения топлива является одним из основных методов разработки и проверки механизмов горения. Первые эксперименты по исследованию химического состава пламени сложного этилового эфира были выполнены авторами работы [16]. Используя газовую хроматографию с микрозондовой системой отбора пробы из пламени, они измерили профили молярной доли соединений в пламени смеси этилацетат/ $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ при низком давлении. В работе [17] пять эфиров с общей формулой $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$, включая ЭП, были исследованы в качестве добавки в ламинарное, предварительно не перемешанное пламя метана при атмосферном давлении. В работе [18] авторы измерили молярные доли основных и промежуточных соединений в предварительно перемешанных ламинарных пламенах метилацетата и этилформиата при низком давлении методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии (МПМС) с ионизацией вакуумным ультрафиолетом (ВУФ). Анализируя первичные пути превращений топлива, авторы отмечают, что метилацетат преимущественно образует формальдегид, а этилформиат — заметно больше ацетальдегид. На основе этих экспериментальных данных был предложен новый кинетический механизм окисления малых эфиров [19]. Он включает в себя различные реакционные пути расходования метиловых и этиловых эфиров. Для проверки и совершенствования предложенного механизма эта же исследовательская группа изучила три эфира-изомера с общей формулой $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ [20]. Используя метод МПМС-ВУФ, они получили профили молярной доли стабильных компонентов и некоторых интермедиатов в ламинарных, предварительно перемешанных пламенах МБ, метилизобутаноата и ЭП при низком давлении. Дополнительные пути реакций, включающие эти соединения, были добавлены в механизм из предыдущей работы [19] для построения иерархической химико-кинетической модели. Как продолжение этих работ, в статье [21] методом МПМС-ВУФ были исследованы три ненасыщенных эфира с общей формулой $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ для выявления влияния двойной связи в молекуле топлива на пути его превращения.

Таким образом, расширение базы экспериментальных данных по структуре пламен сложных этиловых эфиров имеет большое значение для дальнейшей разработки детальных механизмов горения биодизельных топлив на

основе ЭЭЖК. Особый интерес представляют данные по горению сложных эфиров с длинной алкильной цепью, близкой к компонентам реального биодизельного топлива, которое представляет собой, как правило, смесь этиловых (метиловых) эфиров стеариновой (C_{18}), пальмитиновой (C_{16}) и других кислот, в том числе с ненасыщенной алкильной цепью. Основные трудности при исследовании горения компонентов биодизеля вызывают относительно большие молекулярные массы и сложные структуры молекул, что приводит к большому разнообразию продуктов их горения. Анализ такой сложной смеси веществ достаточно трудно выполнить с помощью большинства традиционных методов исследования. Кроме того, создаваемые различными научными группами механизмы горения тяжелых эфиров содержат большое количество реакций и соединений, что серьезно затрудняет их детальный анализ и последующее модифицирование [22, 23]. В связи с этим, как видно из приведенного выше литературного обзора, многие исследователи изучают механизмы окисления более легких эфиров, чтобы в дальнейшем использовать полученную информацию при разработке механизмов окисления более тяжелых компонентов биодизельного топлива.

Данная работа продолжает цикл исследований горения легких метиловых и этиловых эфиров, направленный на получение информации, необходимой для разработки и совершенствования механизмов горения биотоплив на основе сложных эфиров. Для этой цели в настоящей работе проведено экспериментальное исследование структуры предварительно перемешанных пламен ЭБ. Полученные результаты представлены в данной статье в сопоставлении с результатами [24] по структуре пламен метилпентаноата (МП), который является изомером ЭБ (их общая формула $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$). Поэтому состав и условия стабилизации пламен ЭБ были выбраны такими же, как для пламен МП в работе [24]. Такой подход позволил не только установить отличия или сходства в концентрациях одних и тех же компонентов в пламенах топлив-изомеров, но и сравнить в близких условиях кинетику и пути химических превращений этих двух эфиров.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследовались структуры двух ламинарных пламен предварительно перемешанных

Таблица 1

Состав пламен этилбутаноата (исследованных в этой работе)
и метилпентаноата (исследованных в работе [24])

Топливо	ϕ	Молярная доля, %			Линейная скорость газа, см/с
		Эфир	O ₂	Ar	
Этилбутаноат <chem>CCCC(=O)OCC</chem>	1.0	2.22	17.78	80	15.43
	1.5	4.74	25.26	70	9.4
Метилпентаноат <chem>CCCCC(=O)OC</chem>	1.0	2.3	17.7	80	12.5
	1.5	4.7	25.1	70.2	7.6

смесей ЭБ/O₂/Ar с коэффициентами избытка горючего $\phi = 1.0$ (стехиометрическая смесь) и $\phi = 1.5$ (богатая смесь), стабилизированных на плоской горелке при атмосферном давлении. Используемая в данной работе экспериментальная методика ранее успешно применялась для изучения структуры атмосферных пламен, в том числе пламен МП [24, 25].

Пламена стабилизировались на плоской горелке типа Бота — Сполдинга, представляющей собой перфорированный латунный диск радиусом 16 мм и толщиной 3 мм с диаметром отверстий 0.5 мм и расстоянием между ними 0.7 мм. Диск закреплен в латунном корпусе с водяной рубашкой, подключенной к термостату. Температура горелки поддерживалась равной 95 °С. Потоки кислорода и аргона задавались при помощи контроллеров массового расхода газов MKS System Inc. Жидкое топливо (ЭБ) при помощи шприца, приводимого в действие шаговым двигателем, подавалось в испаритель через металлический капилляр. Потоки аргона и кислорода также пропускались через испаритель. Испаритель представлял собой сосуд из пирекса, наполненный стальными шариками и оснащенный электрическим нагревателем. Температура внутри испарителя поддерживалась достаточно высокой — 100 °С, чтобы обеспечить полное испарение жидкого ЭБ, который непрерывно поступает в испаритель, но в то же время не превышала температуру кипения ЭБ (121 °С). Это позволяло предотвратить кипение жидкости в капилляре и, таким образом, обеспечивало стабильную подачу паров ЭБ в горелку. Линия между испарителем и горелкой поддерживалась при температуре

120 °С для предотвращения конденсации паров ЭБ.

Состав горючих смесей, а также линейная скорость газовых смесей на выходе из горелки приведена в табл. 1. В ней приведены также составы и линейные скорости газовых смесей с МП, которые изучались ранее [24]. Как видно, составы пламен ЭБ и МП при равных коэффициентах избытка горючего ϕ одинаковы, однако линейные скорости в случае пламен с ЭБ были выбраны несколько большими в связи с тем, что скорость горения ЭБ выше скорости горения МП.

Анализ химического состава пламен проводился при помощи масс-спектрометрической установки с молекулярно-пучковой системой отбора пробы. Пробу из пламени отбирали кварцевым зондом конической формы с отверстием в вершине; внутренний угол конуса — 40°, внешний угол — 50°, размер отверстия — 80 мкм, толщина стенок вблизи отверстия — 80 мкм. Сформированный в пробоотборнике молекулярный пучок, прежде чем попасть в зону ионизации, проходит через скиммер с отверстием диаметром 0.64 мм, модулятор и коллиматор. Ионизация пучка осуществлялась электронным ударом в ионном источнике, оснащенной системой компенсации падения напряжения на катоде, что позволяет уменьшить разброс энергии электронов. Энергия ионизирующих электронов подбиралась для каждого измеряемого компонента индивидуально и в данной работе варьировалась в диапазоне 12.3 ÷ 16.2 эВ (режим мягкой ионизации). Разброс значений энергии электронов определялся шириной максвелловского распределения элек-

тронного газа и составлял ± 0.25 эВ. Применение мягкой ионизации позволило иметь достаточно высокое соотношение сигнал/шум для соответствующего пика массы (как правило, материнского) и при этом не вносить в этот пик вклад от фрагментированных ионов других соединений. Разделение ионов по массе осуществлялось в квадрупольном фильтре масс-спектрометра MS-7302.

Интенсивность сигнала (I) связана с молярной долей соединения (X) через калибровочный коэффициент (S): $I = SX$. Таким образом, расчет молярных долей соединений из профилей интенсивности сводится к определению калибровочного коэффициента для каждого соединения. Для реагентов (ЭБ , O_2) и некоторых промежуточных соединений (CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4) коэффициент S определялся из прямых калибровок по газовым смесям известного состава. Для основных продуктов горения (H_2 , H_2O , CO , CO_2) коэффициент S рассчитывался исходя из интенсивности соответствующих сигналов в конечной зоне пламени и из молярной доли продуктов в конечной зоне, которую вычисляли из уравнений материального баланса по H, C и O. К сожалению, использовать прямую калибровку для многих соединений (как правило, нестабильных) невозможно, поэтому для определения их молярной доли применялся метод отношения сечений ионизации (МОСИ) [26]. Идея этого метода заключается в следующем. Известно, что калибровочный коэффициент S прямо пропорционален сечению ионизации $\sigma(E)$ при данной энергии ионизирующих электронов E . Исходя из этого, молярную долю i -го промежуточного соединения X_i можно вычислить из соотношения

$$\frac{I_i}{I_k} = \left[\frac{\sigma_i(E_i)}{\sigma_k(E_k)} \right] \left[\frac{X_i}{X_k} \right],$$

где индекс k соответствует ближайшему по отношению m/z компоненту с известной молярной долей. Значения сечений ионизации электронным ударом для разных энергий ионизации взяты из базы данных NIST [27]. Погрешность определения молярной доли реагентов и стабильных продуктов (ЭБ , O_2 , CO , CO_2 , H_2O) составила ± 15 %. Точность измерения концентрации молекулярного водорода примерно ± 30 % из-за сложностей с его откачкой из вакуумной системы. Молярные доли остальных соединений определены с точностью ± 50 %.

Профили температуры в пламенах измеря-

лись тонкой Pt/Pt + 10%Rh термопарой (диаметр проволоки 0.02 мм), покрытой слоем SiO_2 для предотвращения каталитических реакций на ее поверхности. Толщина покрытой термопары составила 0.05 мм. Длина плеча термопары 5 мм. Учет потерь тепла термопарой на излучение проводился методом, предложенным в статьях [28, 29]. Спай термопары во время измерений находился на расстоянии 0.2 мм от кончика зонда. Полученный таким образом температурный профиль позволяет учесть тепловые возмущения, вносимые зондом в пламя. Измеренные температурные профили использовались в качестве входных данных при моделировании химической структуры пламен.

МОДЕЛИРОВАНИЕ

Моделирование структуры пламен проводилось при помощи кода PREMIX из пакета программ CHEMKIN-II [30, 31]. Для моделирования пламен ЭБ использовался детальный кинетический механизм, предложенный в работе [32]. Данный механизм был разработан для описания кинетики окисления легких этиловых эфиров до этилпентаноата включительно, и в том числе содержал реакции и соединения, соответствующие превращениям ЭБ. Всего в механизм заложено 522 соединения и 2719 реакций.

Моделирование структуры пламен МП из работы [24] было выполнено при помощи механизма [33]. Данный механизм был разработан на основе экспериментов по окислению МП в реакторе струйного перемешивания и состоял из 1630 реакций и 215 соединений, в которые входили основные углеводороды и кислородсодержащие соединения до C_5 включительно, а также МП и продукты его превращений.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Все соединения, молярные доли которых были измерены в пламени ЭБ, а также методы калибровок по этим соединениям приведены в табл. 2. В таблице приведены также значения энергии ионизации каждого соединения [27] и энергии ионизирующих электронов, использованной при измерении соответствующего пика массы.

Как видно из таблицы, массовому пику $m/z = 40$ при энергии ионизирующих электронов 12.3 эВ соответствуют два соединения —

Таблица 2

Соединения, измеренные в пламени этилбутаноата

m/z	Формула соединения	Название	ЭИ, эВ	ЭИЭ, эВ	Метод калибровки
2	H_2	Водород	15.43	20	Баланс по Н
15	CH_3	Метильный радикал	9.84	13.2	МОСИ по CH_4
16	CH_4	Метан	14.25	15.4	Прямая
18	H_2O	Вода	12.62	15.4	Баланс по О
26	C_2H_2	Ацетилен	11.4	12.3	МОСИ по C_2H_4
28	C_2H_4	Этилен	10.51	12.3	Прямая
28	СО	Моноксид углерода	14.01	15.4	Прямая
32	O_2	Кислород	12.07	14.35	Прямая
40	C_3H_4	Аллен Пропин	10.22 10.48	12.3	МОСИ по O_2 не разделены
44	CO_2	Диоксид углерода	13.78	15.4	Баланс по С
54	C_4H_6	1,3-бутадиен 1,2-бутадиен	9.07 9.03	12.3	Прямая
88	C_3H_7COOH	Масляная кислота	10.17	13.2	—
116	$C_3H_7COOC_2H_5$	Этилбутаноат	10.06	12.3	Прямая

Примечания. ЭИ — энергия ионизации, справочные данные; ЭИЭ — энергия ионизирующих электронов; МОСИ — метод отношения сечений ионизации.

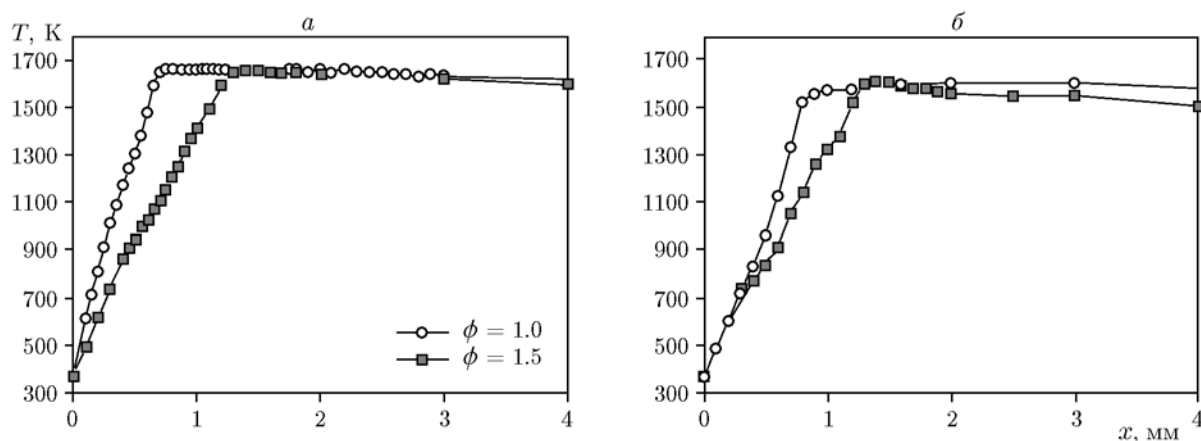


Рис. 1. Профили температуры в стехиометрических ($\phi = 1.0$) и богатых топливом ($\phi = 1.5$) пламенах этилбутаноата (а, данная работа) и метилпентаноата (б, данные [24])

аллен и пропин, а пику $m/z = 54$ — 1,2-бутадиен и 1,3-бутадиен. Разница между значениями энергии ионизации соединений в каждой паре меньше, чем погрешность задания энергии ионизирующих электронов (± 0.25 эВ), и потому разделить индивидуальные сигналы от каждого из этих соединений в отдельности было невозможно. Поэтому ниже представлены

полученные профили суммарной молярной доли этих соединений.

На рис. 1 приведены измеренные профили температуры в стехиометрических и богатых пламенах ЭБ и МП. Экспериментальные данные для пламен МП взяты из работы [24]. Эти температурные профили использовались для моделирования структуры исследу-

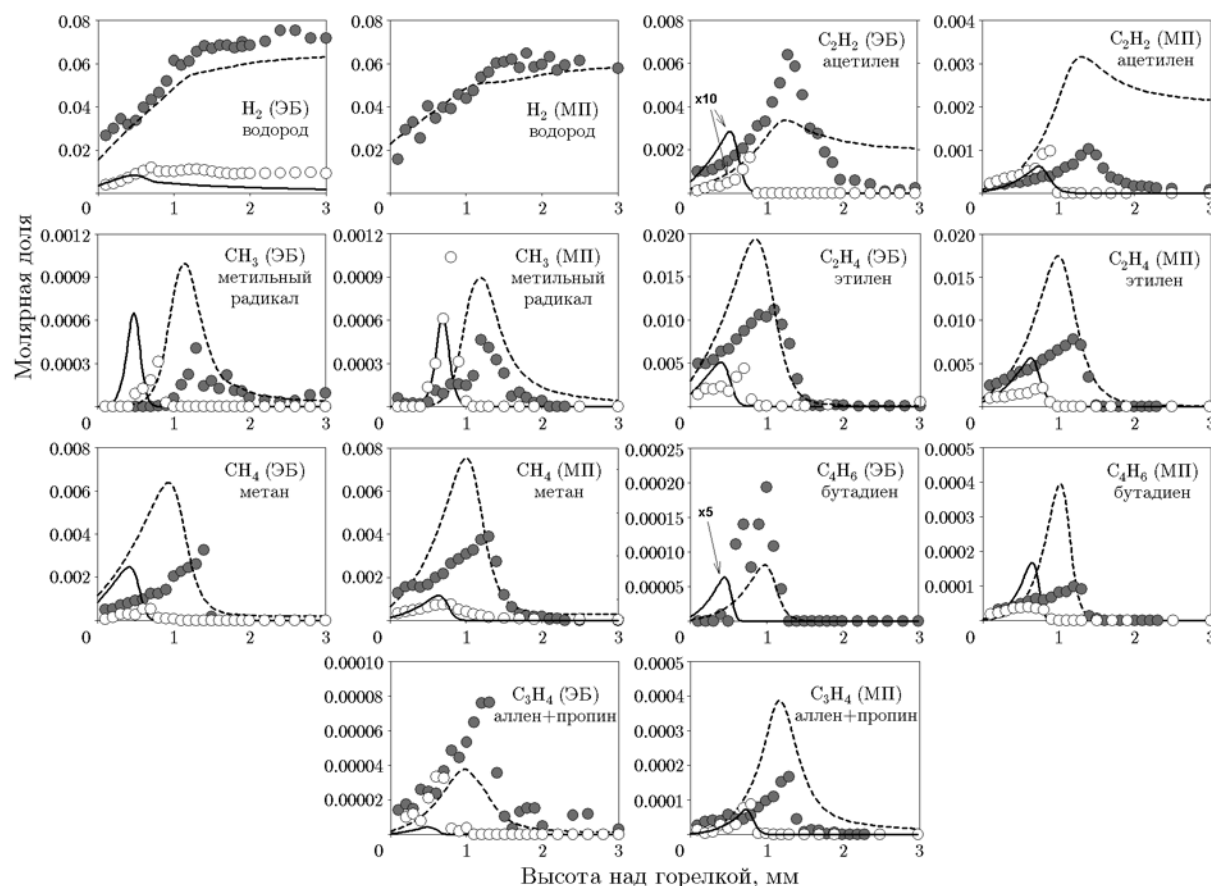


Рис. 2. Профили молярных долей промежуточных соединений в стехиометрических и богатых пламенах этилбутаноата (данная работа) и метилпентаноата (данные [24]):

светлые точки и сплошные линии — стехиометрическое пламя, темные точки и штриховые линии — богатое пламя, в скобках указано топливо

емых пламен. Обе модели удовлетворительно описывают профили молярной доли реагентов и основных продуктов, поэтому мы не приводим их в работе.

Из рис. 1 видно, что реакционная зона пламени ЭБ уже, чем зона пламени МП, несмотря на то, что объемный расход (линейная скорость газа на поверхности горелки) горючих смесей с ЭБ выше, чем смесей с МП. Так, в стехиометрическом пламени ЭБ зона пламени составляет ≈ 0.6 мм, а в пламени МП — ≈ 0.9 мм. В богатых пламенах эта закономерность сохраняется: зона пламени ЭБ ≈ 1.1 мм, зона пламени МП ≈ 1.3 мм. Более узкая зона пламени ЭБ указывает на его более высокую реакционную способность и более быстрое расходование топлива, чем в пламени МП. Это хорошо согласуется с выводами статьи [14] и другими литературными данными по задержкам воспламенения этиловых эфиров. Как и ожидалось, со-

став продуктов горения исследованных эфиров-изомеров в конечной зоне пламени практически одинаков, чего, однако, нельзя сказать о составе промежуточных продуктов горения.

На рис. 2 представлены профили молярных долей тех промежуточных соединений, которые были измерены в пламенах обоих топлив, а именно: молекулярного водорода (H_2), метильного радикала (CH_3), метана (CH_4), ацетилена (C_2H_2), этилена (C_2H_4), аллена и пропина (C_3H_4 , не разделены), 1,3-бутадиена и 1,2-бутадиена (C_4H_6 , не разделены). Для сопоставления с экспериментом на рис. 2 приведены результаты моделирования. Как видно, молярные доли водорода в богатых пламенах ЭБ и МП в зоне конечных продуктов горения совпадают. К сожалению, в работе [24] профиль молярной доли водорода в стехиометрическом пламени измерен не был, но из результатов, полученных в стехиометрическом пламени

ЭБ, видно, что с увеличением избытка горючего концентрация H_2 заметно возрастает. Максимальная молярная доля метана в пламенах обоих эфиров также возрастает с увеличением избытка топлива, что показывают результаты как измерений, так и расчета. При этом модель дает существенно заниженное (примерно в четыре раза) значение максимальной молярной доли метана в стехиометрическом пламени ЭБ. Обе модели предсказывают незначительный рост максимальной молярной доли CH_3 с увеличением коэффициента избытка горючего как в пламени ЭБ, так и в пламени МП. Однако эксперимент показывает, что в пламени ЭБ максимальная молярная доля CH_3 немного возрастает, а в пламени МП, наоборот, падает. Это расхождение, по всей видимости, связано с невысокой точностью измерения молярной доли радикалов CH_3 .

В целом, все приведенные результаты показывают тенденцию к увеличению молярной доли всех соединений в 2–3 раза в богатых пламенах, за исключением бутадиена (C_4H_6). Конечно, это увеличение при росте коэффициента избытка горючего отчасти связано с тем, что богатые пламена, как видно из табл. 1, в

меньшей степени разбавлены аргонном, однако этот эффект незначительный. Молярная доля C_4H_6 в стехиометрическом пламени ЭБ оказалась ниже порога детектирования, но в богатом пламени его максимальная концентрация составляет $2 \cdot 10^{-4}$, что в два раза больше, чем в пламени МП. При этом модель предсказывает лишь незначительное изменение молярной доли C_4H_6 в пламени ЭБ. Из рис. 2 видно, что максимальные молярные доли легких углеводородов $C_1—C_2$ (кроме ацетилена) в пламенах ЭБ и МП сопоставимы в пределах погрешности, однако для более тяжелых углеводородов $C_3—C_4$ они заметно отличаются. Помимо бутадиена, отличается максимальная молярная доля C_3H_4 (аллен + пропин). В стехиометрическом и богатом пламенах ЭБ максимальная молярная доля C_3H_4 в 2.5 раза меньше, чем в пламени МП. Отличие значений максимальной молярной доли тяжелых промежуточных соединений указывает на существенные различия первичных путей деструкции этилового и метилового эфиров. Существенное отличие максимальной молярной доли ацетилена также объясняется различными начальными путями деструкции ЭБ, а именно реакцией мономолеку-

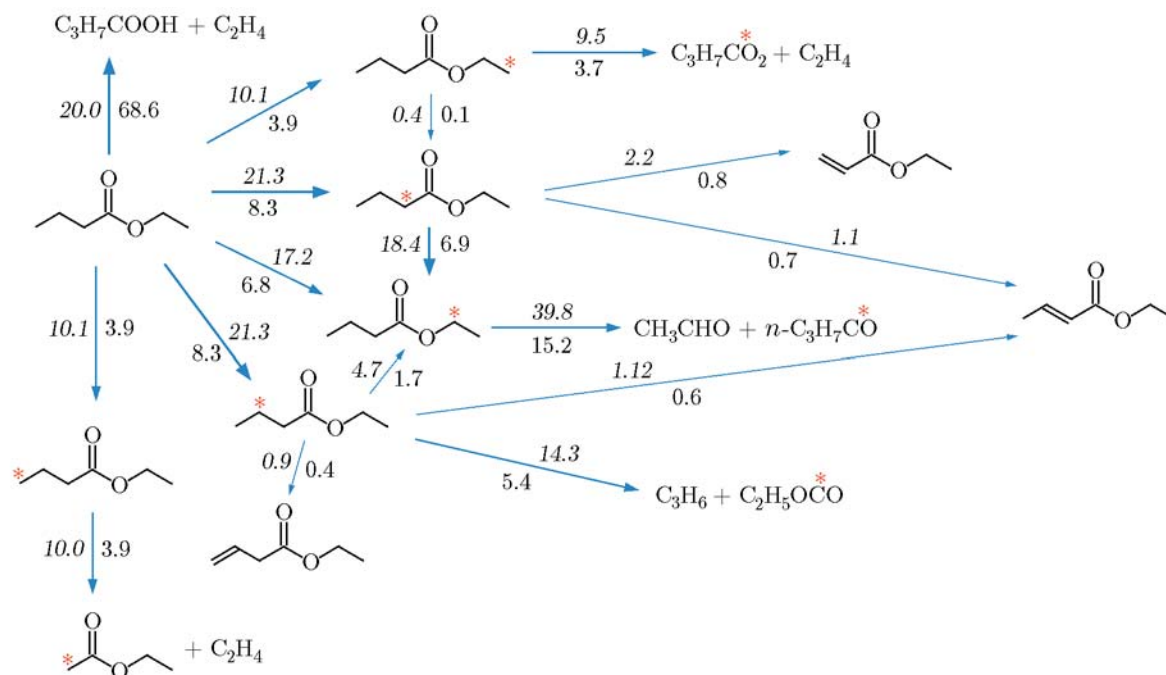


Рис. 3. Схема первичных путей превращения этилбуаноата в стехиометрическом (курсивные цифры, $\phi = 1.0$) и богатом (прямые цифры, $\phi = 1.5$) пламенах:

цифры — интегральный вклад (%) данной реакции в полное расходование топлива, т. е., например, в богатом пламени 68.6 % этилбуаноата превращается в масляную кислоту и этилен

лярного шестицентрового распада, упомянутой во введении.

Чтобы глубже понять различие процессов горения этилового и метилового эфиров, был проведен анализ первичных путей деструкции ЭБ и МП в пламенах смесей стехиометрического и богатого составов. Были вычислены интегральные скорости всех реакций, протекающих в пламени (ω_i), аналогично тому, как это было сделано в работе [11]:

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

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 расчета). Полученные скорости нормировались на сумму интегральных скоростей расходования исходного горючего соединения во всех реакциях. Таким образом, полученные значения представляют собой вклад данной реакции в расходование топлива в процессе горения.

На рис. 3 представлены схемы первичных превращений ЭБ в стехиометрическом и богатом пламенах, построенные на основе анализа механизма окисления ЭБ [32]. Для сравнения на рис. 4 показаны первичные пути расходования МП в стехиометрическом и богатом пламенах. Превращение ЭБ, как и МП, идет преимущественно по радикальному пути, однако существенным отличием является возможность мономолекулярного распада этилового эфира с образованием этилена и соответствующей кислоты. Эта реакция становится возможной в этиловых эфирах благодаря достаточно «длинной» этильной группе. Рис. 3 и 4 наглядно показывают, что значительная часть ЭБ претерпевает мономолекулярный распад параллельно с превращением в радикальных реакциях, в то время как в механизме окисления МП суммарный вклад реакций мономолекулярного распада на начальной стадии значительно меньше: в богатом пламени этот вклад порядка 10 % от всего расходования, а в стехиометрическом пламени и вовсе пренебрежимо мал. Анализ показал, что в стехиометрическом пламени 20 % ЭБ претерпевает мономолекулярный распад с образованием масляной кислоты C₃H₇COOH и этилена. В богатом пламени вклад этого пути увеличивается почти до 69 % и дальнейшее

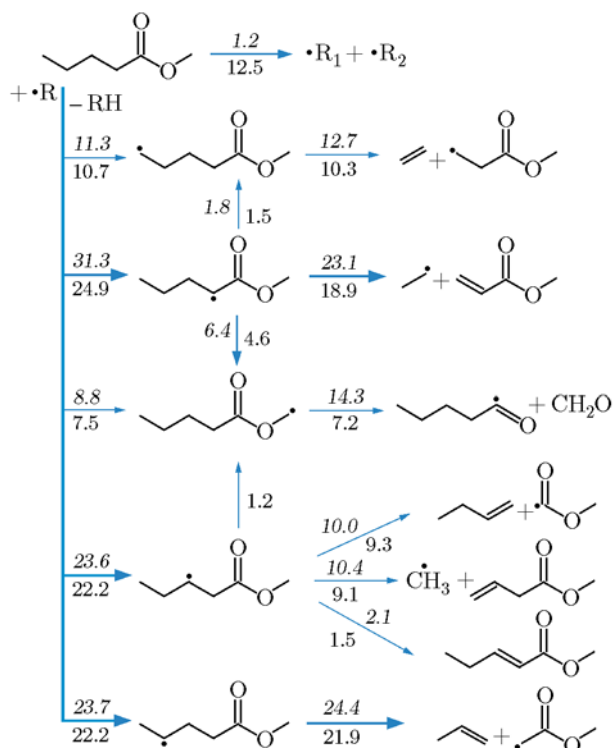


Рис. 4. Схема первичных путей превращения метилпентаноата в стехиометрическом (курсивные цифры, $\phi = 1.0$) и богатом (прямые цифры, $\phi = 1.5$) пламенах:

цифры — интегральный вклад (%) данной реакции в полное расходование топлива

окисление масляной кислоты становится определяющим.

К сожалению, из-за проблем с прямой калибровкой не удалось экспериментально определить молярную долю масляной кислоты в пламени. На рис. 5 представлены измеренные профили интенсивности сигнала пика массы $m/z = 88$, соответствующего масляной кислоте, в сравнении с соответствующими расчетными профилями молярной доли масляной кислоты для стехиометрического и богатого пламен ЭБ. Так как интенсивность сигнала прямо пропорциональна молярной доле соединения, относительное изменение интенсивности сигнала можно рассматривать как относительное изменение молярной доли вещества. Таким образом, полученные данные позволяют сделать вывод о влиянии коэффициента избытка горючего на максимальную молярную долю масляной кислоты в пламени.

Из рис. 5 видно, что с увеличением коэффициента избытка горючего растет моляр-

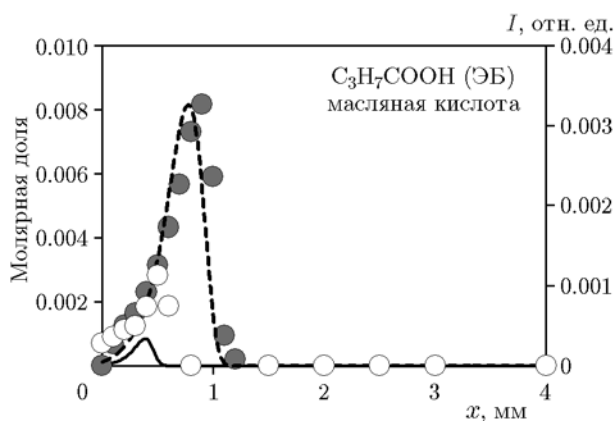


Рис. 5. Профили интенсивности сигнала и расчетной молярной доли масляной кислоты в стехиометрическом и богатом пламенах этилбутаноата:

светлые точки и сплошная линия — стехиометрическое пламя, темные точки и штриховая линия — богатое пламя

ная доля масляной кислоты, однако с учетом погрешности это изменение в эксперименте заметно отличается от предсказаний модели. Так, моделирование предсказывает увеличение максимальной концентрации в богатом пламени ЭБ по сравнению со стехиометрическим почти в 10 раз, а эксперимент — менее чем в 3 раза. Это может означать, что пути расходования масляной кислоты в пламени в используемом нами механизме реакций требуют дальнейшей доработки. Чтобы понять, как в этом механизме представлена кинетика разложения в пламени масляной кислоты, был проведен анализ путей ее превращения. На рис. 6 эти пути показаны в стехиометрическом и богатом пламенах ЭБ. Видно, что при увеличении коэффициента избытка горючего пути окисления масляной кислоты и их относительный вклад существенно не изменяются. Лишь вклад реакции распада масляной кислоты с отщеплением этильного радикала $C_3H_7COOH \rightarrow C_2H_5 + CH_2COOH$ заметно увеличивается: в богатом пламени он составляет 13.5 %, в то время как в стехиометрическом пламени пренебрежимо мал (значение вклада не приведено на рис. 6). В окислении масляной кислоты можно выделить две доминирующие цепочки превращений в реакциях с радикалом H:

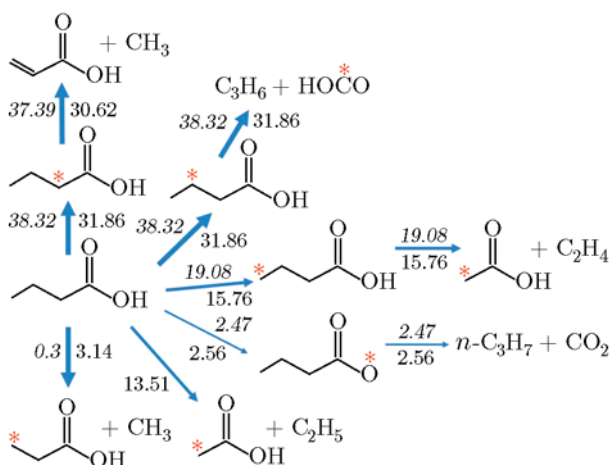
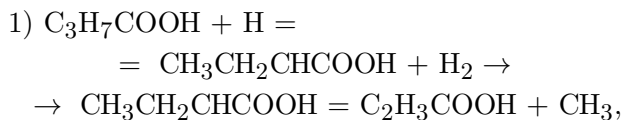
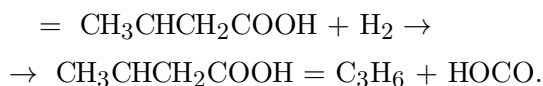


Рис. 6. Схема путей превращения масляной кислоты (C_3H_7COOH) в стехиометрическом (курсивные цифры, $\phi = 1.0$) и богатом топливом (прямые цифры, $\phi = 1.5$) пламенах этилбутаноата:

цифры — интегральный вклад (%) данной реакции в полное расходование кислоты



Первый путь ведет к образованию акриловой кислоты (C_2H_3COOH) и метильного радикала, второй — к образованию пропена и гидрокарбокисльного радикала ($HOCO$). Суммарно оба пути определяют более 75 % расходования масляной кислоты в стехиометрическом пламени и чуть более 60 % в богатом пламени.

Очевидно, что с ростом длины алкильной цепи этиловых эфиров вклад реакции мономолекулярного распада эфира с образованием соответствующей кислоты и дальнейших реакций ее расходования в пламени должен уменьшаться, а с уменьшением длины алкильной цепи — наоборот, увеличиваться. Однако не совсем ясно, как вклад этих путей в общее расходование этилового эфира зависит от температуры горения и давления. Чтобы ответить на этот вопрос, необходимы дальнейшие экспериментальные и численные исследования кинетики превращения этиловых эфиров с алкильной цепью различной длины при горении в условиях как атмосферного, так и повышенного давления.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены новые экспериментальные данные по структуре ламинарных, предварительно перемешанных пламен этилбутаноат/O₂/Ar при атмосферном давлении. Методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии измерены профили молярной доли реагентов, стабильных продуктов и некоторых промежуточных соединений в стехиометрическом и богатом топливом пламенах этилбутаноата. Выполнено численное моделирование исследованных пламен с использованием представленного в литературе детального механизма окисления этилпентаноата, который включает в себя реакции окисления этилбутаноата. Проведено сравнение полученных экспериментальных и численных результатов с аналогичными данными [24] для пламен метилпентаноата. Проанализированы первичные пути превращения этилбутаноата в стехиометрическом и богатом пламенах. Показаны основные сходства и различия окисления этилового (ЭБ) и метилового (МП) эфиров в стехиометрических и богатых топливом пламенах. Отмечена особая роль реакции мономолекулярного распада этилбутаноата с образованием масляной кислоты, проанализированы пути дальнейшего распада масляной кислоты.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Agarwal A. K.** Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines // *Prog. Energy Combust. Sci.* — 2007. — V. 33, N 3. — P. 233–271.
2. **Murugesan A., Umarani C., Subramanian R., Nedunchezian N.** Bio-diesel as an alternative fuel for diesel engines — A review // *Renew. Sustain. Energy Rev.* — 2009. — V. 13, N 3. — P. 653–662.
3. **Hossain A. K., Davies P. A.** Plant oils as fuels for compression ignition engines: A technical review and life-cycle analysis // *Renew. Energy.* — 2010. — V. 35, N 1. — P. 1–13.
4. **Nigam P. S., Singh A.** Production of liquid biofuels from renewable resources // *Prog. Energy Combust. Sci.* — 2011. — V. 37, N 1. — P. 52–68.
5. **Gutiérrez L. F., Sánchez Ó. J., Cardona C. A.** Process integration possibilities for biodiesel production from palm oil using ethanol obtained from lignocellulosic residues of oil palm industry // *Bioresour. Technol.* — 2009. — V. 100, N 3. — P. 1227–1237.
6. **Sarkar N., Ghosh S. K., Bannerjee S., Aikat K.** Bioethanol production from agricultural wastes: An overview // *Renew. Energy.* — 2012. — V. 37, N 1. — P. 19–27.
7. **Kohse-Höinghaus K., Oßwald P., Cool T. A., Kasper T., Hansen N., Qi F., Westbrook C. K., Westmoreland P. R.** Biofuel combustion chemistry: From ethanol to biodiesel // *Angew. Chem. Intern. Ed.* — 2010. — V. 49, N 21. — P. 3572–3597.
8. **Lai J. Y. W., Lin K. C., Violi A.** Biodiesel combustion: Advances in chemical kinetic modeling // *Prog. Energy Combust. Sci.* — 2011. — V. 37, N 1. — P. 1–14.
9. **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 // *Prog. Energy Combust. Sci.* — 2013. — V. 39, N 4. — P. 340–382.
10. **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 // *J. Phys. Chem. A.* — 2007. — V. 111, N 19. — P. 4001–4014.
11. **Metcalfe W. K., Togbé C., Dagaut P., Curran H. J., Simmie J. M.** A jet-stirred reactor and kinetic modeling study of ethyl propanoate oxidation // *Combust. Flame.* — 2009. — V. 156, N 1. — P. 250–260.
12. **Akih-Kumgeh B., Bergthorson J. M.** Experimental and modeling study of trends in the high-temperature ignition of methyl and ethyl esters // *Energy Fuels.* — 2011. — V. 25, N 10. — P. 4345–4356.
13. **Ren W., Spearrin R. M., Davidson D. F., Hanson R. K.** Experimental and modeling study of the thermal decomposition of C3–C5 ethyl esters behind reflected shock waves // *J. Phys. Chem. A.* — 2014. — V. 118, N 10. — P. 1785–1798.
14. **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 // *Intern. J. Chem. Kinet.* — 2010. — V. 42, N 4. — P. 226–252.
15. **Bennadji H., Glaude P. A., Coniglio L., Billaud F.** Experimental and kinetic modeling study of ethyl butanoate oxidation in a laminar tubular plug flow reactor // *Fuel.* — 2011. — V. 90, N 11. — P. 3237–3253.
16. **Gasnot L., Decottignies V., Pauwels J. F.** Ethyl acetate oxidation in flame condition: an experimental study // *Fuel.* — 2004. — V. 83, N 4–5. — P. 463–470.
17. **Schwartz W. R., McEnally C. S., Pfefferle L. D.** Decomposition and hydrocarbon growth processes for esters in non-premixed flames // *J. Phys. Chem. A.* — 2006. — V. 110, N 21. — P. 6643–6648.

18. 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 // *J. Phys. Chem. A.* — 2007. — V. 111, N 19. — P. 4093–4101.
19. 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 // *Proc. Combust. Inst.* — 2009. — V. 32, N 1. — P. 221–228.
20. 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 $C_5H_{10}O_2$ ester isomers // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2011. — V. 13, N 15. — P. 6901–6913.
21. 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 $C_5H_8O_2$ esters // *Proc. Combust. Inst.* — 2013. — V. 34, N 1. — P. 443–451.
22. 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 // *Combust. Flame.* — 2011. — V. 158, N 4. — P. 742–755.
23. 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 C_{11} to C_{19} // *Proc. Combust. Inst.* — 2011. — V. 33, N 1. — P. 391–398.
24. 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 // *Z. für Phys. Chem.* — 2015. — Bd 229, N 5. — S. 759–780.
25. Князьков Д. А., Славинская Н. А., Дмитриев А. М., Шмаков А. Г., Коробейничев О. П., Ридель У. Исследование структуры пламени топливной смеси *n*-гептан/толуол методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии и компьютерного моделирования // *Физика горения и взрыва.* — 2016. — Т. 52, № 2. — С. 21–34.
26. Cool T. A., Nakajima K., Taatjes C. A., McIlroy A., Westmoreland P. R., Law M. E., Morel A. Studies of a fuel-rich propane flame with photoionization mass spectrometry // *Proc. Combust. Inst.* — 2005. — V. 30, N 1. — P. 1681–1688.
27. 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., Zuckerman M. A. NIST Standard Reference Database of Total Ionization Cross Sections of Atoms and Molecules by Electron Impact. — 2005. — <http://physics.nist.gov/PhysRefData/Ionization>.
28. Kaskan W. E. The dependence of flame temperature on mass burning velocity // *Symp. Intern. Combust.* — 1957. — V. 6, N 1. — P. 134–143.
29. Shaddix C. R. Correcting thermocouple measurements for radiation loss: a critical review // *Proc. 33rd National Heat Transfer Conf., HTD99-282, Albuquerque, New Mexico, 1999.*
30. Kee R. J., Grcar J. F., Smooke M. D., Miller J. A., Meeks E. PREMIX: a Fortran program for modeling steady laminar one-dimensional premixed flames // SAND85-8240. — Sandia National Labs, Livermore, CA (USA), 1985.
31. Kee R. J., Rupley F. M., Miller J. A. One-Dimensional Premixed Laminar Flame Code, CHEMKIN-II Version 2.5b. — 1992.
32. Dayma G., Halter F., Foucher F., Togbé C., Mounaim-Rousselle C., Dagaut P. Experimental and detailed kinetic modeling study of ethyl pentanoate (ethyl valerate) oxidation in a jet stirred reactor and laminar burning velocities in a spherical combustion chamber // *Energy Fuels.* — 2012. — V. 26, N 8. — P. 4735–4748.
33. Dayma G., Togbé C., Dagaut P. Experimental and modeling study of methyl pentanoate oxidation // CM0901 3rd Annual Meeting, General Meeting in Nancy, 2011.

Поступила в редакцию 25/IV 2017 г.,
в окончательном варианте — 10/VII 2017 г.