

**И. Е. Герасимов<sup>1</sup>, Д. А. Князьков<sup>1,2</sup>, А. Г. Шмаков<sup>1,2</sup>, О. П. Коробейничев<sup>1</sup>  
Н. Хансен<sup>3</sup>, Ч. К. Вестбрук<sup>4</sup>**

<sup>1</sup> *Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск  
ул. Институтская, 3, Новосибирск, 630090, Россия*

<sup>2</sup> *Новосибирский государственный университет  
ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090, Россия*

<sup>3</sup> *Sandia National Laboratories  
7011 East Avenue, Livermore, CA 94550, USA*

<sup>4</sup> *Lawrence Livermore National Laboratory  
7000 East Avenue, Livermore, CA 94550, USA*

*gerasimov@kinetics.nsc.ru; knyazkov@kinetics.nsc.ru  
shmakov@kinetics.nsc.ru; korobein@kinetics.nsc.ru*

## **ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПЛАМЕНИ МЕТИЛПЕНТАНОАТА МЕТОДАМИ МОЛЕКУЛЯРНО-ПУЧКОВОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ И ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ**

Методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии исследована структура пламени четырех составов предварительно перемешанных горючих смесей метилпентаноата стехиометрического и богатого составов, стабилизированных при низком (20 торр) и атмосферном давлениях. Полученные результаты сопоставлены с результатами численного моделирования, которое проводилось с использованием двух различных детальных механизмов химических реакций, один из которых разработан авторами данной работы. Показано, что, хотя оба механизма достаточно хорошо описали экспериментально измеренные профили концентраций большинства соединений, для некоторых веществ моделирование по обоим механизмам не согласуется с экспериментальными результатами. Также для некоторых соединений были обнаружены существенные количественные расхождения профилей концентрации, рассчитанных с применением различных детальных механизмов. Как показал анализ путей реакций в пламени исследуемых горючих смесей, эти расхождения в первую очередь обусловлены различием путей и кинетики реакций изомеризации образующихся из метилпентаноата первичных радикалов в использованных механизмах превращений.

*Ключевые слова:* метилпентаноат, структура пламени, молекулярно-пучковая масс-спектрометрия.

### **Введение**

Все больший интерес к различным видам топлива на базе кислородсодержащих соединений возникает в связи с необходимостью снижения использования нефти и поиском возобновляемых источников горючего для нужд транспорта и энергетики. Важной особенностью этих видов горючего является

возможность их получения из различных видов растительного сырья, в том числе и из биомассы, не пригодной для потребления людьми в пищу. Большое внимание в последнее время проявляется к биотопливам на основе метиловых эфиров, получаемых из растительных масел и животных жиров путем трансэтерификации [1]. Топливо, получаемое таким способом, как правило, пред-

*Герасимов И. Е., Князьков Д. А., Шмаков А. Г., Коробейничев О. П., Хансен Н., Вестбрук Ч. К.* Исследование структуры пламени метилпентаноата методами молекулярно-пучковой масс-спектрометрии и численного моделирования // Вестн. Новосиб. гос. ун-та. Серия: Физика. 2014. Т. 9, вып. 3. С. 49–62.

ставляет собой смесь нескольких тяжелых метиловых эфиров, имеющих 15–20 атомов углерода в алкильной цепи. В частности биодизель, получаемый из соевого и рапсового масел, имеет пять основных компонент: метил стеарат, метил пальмитат, метил олеат, метил линолеат и метил линоленат [2]. Главной особенностью этих топлив является близость их физических свойств, таких как плотность, вязкость и цетановое число, к характеристикам традиционных видов дизельного топлива, что позволяет использовать их как в виде отдельного топлива, так и в виде смесей с традиционным дизельным топливом без существенного модифицирования уже существующих двигателей. Кроме того, в различных исследованиях было показано, что в определенных условиях замена традиционного дизельного топлива на биодизель позволила снизить образование сажи, CO и NO<sub>x</sub> в двигателях внутреннего сгорания [3–5].

Изучение детальной кинетики химических реакций разложения и окисления основных компонент биодизеля позволит объяснить эти особенности, а также найти оптимальные условия сжигания биодизельного топлива. Однако тот факт, что эти соединения и промежуточные продукты их сгорания обладают высоким молекулярным весом и сложной структурой, серьезно затрудняет исследование их горения большинством традиционных физико-химических методов. Кроме того, детальные механизмы химических реакций, описывающие горение компонент биодизеля, получаются чрезвычайно большими и требуют наличия существенных вычислительных мощностей для их использования. В ряде недавно опубликованных работ были исследованы задержки самовоспламенения и разложения в реакторах некоторых компонент биодизельного топлива как экспериментально [6–10], так и численно [6; 11–13], однако сложность расчетов и время их решения возрастает многократно при переходе к трехмерным расчетам, необходимым для практических приложений.

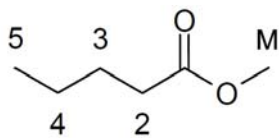


Рис. 1. Химическая структура метилпентаноата

Тем не менее, поскольку горение предельных и непредельных углеводородов достаточно хорошо изучено, то для того чтобы понять механизм и кинетику горения компонент биодизельного топлива, необходимо установить, как влияет наличие эфирной группы на одном из концов углеводородной цепочки в молекуле топлива на детальный механизм его разложения. В связи с этим большинство проводимых на сегодняшний день исследований посвящены химии разложения более легких метиловых эфиров с целью последующей экстраполяции полученных данных и кинетических схем на более тяжелые компоненты реальных биодизельных топлив. В частности проводились исследования механизмов окисления метилбутаноата [14–25], метилпентаноата [20], метилгексаноата [26–29], метилгептаноата [28; 30], метилоктаноата [31–33] и метилдеканоата [22; 28; 34–40]. Важно отметить, что, хотя работ, посвященных кинетики разложения метиловых эфиров, довольно много, лишь в ограниченном числе работ экспериментально исследовались непосредственно характеристики пламени этих веществ [22; 24; 25; 31; 37; 41; 42]. Также исследовались механизмы горения и более легких эфиров, однако в работах [21; 41] было показано, что кинетика и механизмы разложения метиловых эфиров с более короткой, чем у метилбутаноата, длиной алкильной цепи существенно отличается от тяжелых эфиров, и эти легкие соединения не могут рассматриваться как аналоги компонент реальных биодизельных топлив.

В данной работе представлены новые экспериментальные данные по химической и тепловой структуре пламени предварительно перемешанных горючих смесей метилпентаноата (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>, МПе, структура соединения представлена на рис. 1), стабилизированных на плоской охлаждаемой горелке в условиях атмосферного и низкого (20 торр) давлений. Также результаты эксперимента сопоставляются с результатами моделирования по двум детальным механизмам химических реакций. Поскольку механизмы горения эфиров составляются путем комбинирования механизмов разложения более легких эфиров и обычных углеводородов, то в задачи данной работы также вошла необходимость убедиться в том, что составленные таким методом механизмы способны хорошо описывать реальные топливные

системы. В связи с тем что метилпентаноат практически не исследовался ранее, данное исследование является важным звеном на пути построения механизма окисления эфиров от легких метиловых эфиров к более тяжелым.

### Эксперимент

Всего в данной работе исследовалось пламя 4 составов ламинарных предварительно перемешанных смесей метилпентаноата, стабилизированных на плоских горелках. Исследования проводились в условиях атмосферного и низкого (20 торр) давлений для горючих смесей стехиометрического ( $\varphi = 1,0$ ) и богатого ( $\varphi = 1,5$ ) составов, где  $\varphi$  – коэффициент избытка горючего. Ниже приведены составы горючих смесей (концентрация компонентов приведена в мольных долях) и величины линейной скорости потока горючей смеси на выходе из горелки для всех исследованных горючих смесей (см. таблицу). Исследования структуры пламени при атмосферном давлении проводилось в ИХКГ СО РАН (Новосибирск) на масс-спектрометрической установке с молекулярно-пучковой системой отбора пробы (МПМС) и ионизацией мягким электронным ударом. Эксперименты при низком давлении проводились в центре синхротронного излучения (ALS – advanced light source) в Беркли на другой МПМС установке с ионизацией вакуумным ультрафиолетом. Далее кратко описаны детали проведения экспериментов для каждой установки отдельно.

*Эксперименты при атмосферном давлении.* Пламя метилпентаноата в условиях атмосферного давления стабилизировалось на горелке Бота – Сполдинга, которая представляла собой перфорированный латунный диск диаметром 16 мм, толщиной 3 мм (диаметр отверстий 0,5 мм, расстояние между их центрами 0,7 мм), закрепленный в латунном корпусе, оснащенный теплообменником. Поверхность горелки поддержи-

валась при температуре 95 °С за счет циркуляции воды из лабораторного термостата. Горелка была заполнена стальными шариками диаметром 3 мм для обеспечения однородности скорости и температуры потока газовой смеси на выходе из горелки. Потоки газов задавались с помощью регуляторов массового расхода газов (MKS Instruments, Inc.). Жидкий метилпентаноат с помощью шприца и шагового двигателя подавался с заданным расходом через стальной капилляр в нагретый до 130 °С испаритель, который представлял собой объем, выполненный из пирекса и заполненный стальными шариками для улучшения равномерности испарения. Пары метилпентаноата из испарителя вместе с потоком аргона поступали в горелку через прогреваемую линию во избежание конденсации в ней. Хотя температура горелки была несколько ниже температуры испарителя, конденсации паров метилпентаноата в ней не происходило, так как концентрация эфира в горючей смеси была значительно ниже давления его насыщенных паров при этой температуре.

Детальное описание МПМС установки, использованной для изучения химической структуры пламени при атмосферном давлении, приведено в работах [43; 44]. Отбор пробы из области пламени проводился при помощи тонкостенного кварцевого зонда конической формы с внутренним углом 40°, диаметром отверстия при вершине 0,08 мм и толщиной стенок вблизи пробоотборного отверстия 0,08 мм. При помощи скиммера из нержавеющей стали с диаметром отверстия 0,64 мм из молекулярного пучка вырезалась его центральная часть, которая поступала в ионный источник масс-спектрометра. Данная установка оборудована квадрупольным масс-спектрометром MS-7302 с модернизированным ионным источником с мягкой ионизацией электронным ударом (разброс энергии ионизирующих электронов  $\pm 0,25$  эВ).

Для большинства соединений измерение зависимости концентрации от высоты над по-

Параметры исследованных горючих смесей

№	$P$ , торр	$\varphi$	[МПe]	[O <sub>2</sub> ]	[Ar]	$v_0$ , см·с <sup>-1</sup>
1	760	1,0	0,023	0,177	0,8	12,43
2	760	1,5	0,047	0,253	0,7	7,58
3	20	1,0	0,056	0,444	0,5	72,1
4	20	1,5	0,079	0,421	0,5	72,1

верхностью горелки осуществлялось по интенсивности их материнского пика в масс-спектре, за исключением эфиров, для которых даже при сравнительно низких энергиях ионизации происходит образование большого количества осколочных ионов, и поэтому их молярные доли 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.).

Для проведения независимого анализа состава промежуточных продуктов горения в зоне пламени отобранную с помощью кварцевого пробоотборника пробу также анализировали при помощи газового хромато-масс-спектрометра (Agilent HP6890/5973N). Идентификация соединений проводилась по стандартным базам масс-спектров соединений, измеренных при энергии ионизации 70 эВ. В этих измерениях было невозможно определить радикалы и короткоживущие соединения, однако они позволили идентифицировать основные первичные продукты разложения метилпентаноата и определить, какие из их изомеров наблюдаются в пламени.

Измерения температуры в пламени горючих смесей при атмосферном давлении были выполнены при помощи Pt / Pt + 10 % Rh термопары толщиной 0,02 мм, покрытой антикаталитическим слоем  $SiO_2$  для уменьшения рекомбинации радикалов на поверхности платины. Диаметр термопары вместе с покрытием составлял около 0,03 мм, длина плеч – примерно 3 мм. Учет радиационных потерь тепла термопарой был выполнен по ранее описанному методу [45]. Для учета тепловых возмущений, вносимых пробоотборником в пламя, температурные профили измерялись в присутствии зонда на определенном расстоянии от его торца вверх по потоку. Ранее было определено, что оптимальное расстояние «зонд – термопара» для атмосферного пламени составляет около 0,2 мм [46]. Ошибка измерений температуры составила примерно  $\pm 50$  К.

*Эксперименты при низком давлении.* Пламя горючих смесей 3 и 4 было стабилизировано при давлении 20 торр на горелке МакКенна диаметром 60 мм, изготовленной из нержавеющей стали. Поверхность горелки охлаждалась за счет циркуляции воды через теплообменник внутри корпуса горелки. Подача жидкого метилпентаноата осуществлялась при помощи двухцилинд-

рового насоса (ISCO 500D) в испаритель, поддерживаемый при температуре 200 °С, откуда пары эфира поступали в горелку вместе с потоком аргона по прогреваемой линии. Специальная система контроля осуществляла регулирование массовых расходов газов и поддержание фиксированного давления в камере сгорания (MKS Instruments, Inc.).

Детальное описание МПМС установки, использованной для зондирования пламени при низком давлении, можно найти в работах [47; 48]. Отбор пробы из области пламени проводился при помощи кварцевого зонда конической формы с внутренним углом 40° и диаметром отверстия при вершине 0,35 мм. Скиммер, осуществлявший выделение центральной части молекулярного пучка, был изготовлен из никеля, диаметр его отверстия составлял 2 мм. Отобранная проба ионизировалась потоком ультрафиолетового излучения интенсивностью около  $5 \times 10^{13}$  фотонов/с с разрешением по энергии  $E/\Delta E = 400$ . Количество фотонов, попадающих в ионизационную камеру, измерялось при помощи кремниевого фотодиода (International Radiation Detectors, Inc. SXUV-100). Анализ полученных ионов осуществлялся при помощи времяпролетного масс-спектрометра (Stefan Kaesdorf).

Для каждого пламени проводились эксперименты двух видов: сканирование по энергии фотонов и сканирование по зоне пламени. В первом случае горелка устанавливалась на фиксированном расстоянии от зонда (в области максимума концентрации большинства интермедиатов, что составляло  $\sim 5$  мм), и масс-спектры измерялись при различных энергиях фотонов от 9 до 12 эВ. Полученные результаты позволили определить потенциалы ионизации регистрируемых в пламени промежуточных соединений и идентифицировать их по базе данных NIST<sup>1</sup>. В тех случаях, когда информация о потенциалах ионизации отдельных изомеров отсутствовала, предполагалось, что наблюдаются те же соединения, которые были идентифицированы по результатам хромато-масс-спектрометрического анализа в атмо-

<sup>1</sup> *Linstrom P. J., Mallard W. G. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69 // National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899. URL: <http://webbook.nist.gov/>.*

сферном пламени. Сканирование зоны пламени проводилось при фиксированных значениях энергии фотонов, путем перемещения горелки на различные расстояния от зонда, что позволило получить зависимость концентрации различных соединений от высоты над поверхностью горелки.

Температура пламени горючих смесей, исследованных при низком давлении, была измерена в отсутствие пробоотборника методом лазерно-индуцированной флуоресценции (LIF) по электронному переходу в молекуле ОН. Погрешность измерения температуры методом LIF составила примерно  $\pm 100$  К в зоне конечных продуктов и немного больше в зоне подогрева в связи с низкими концентрациями ОН в этой области.

*Обработка результатов.* Измерения зависимости интенсивности пиков от высоты над поверхностью горелки проводились при нескольких фиксированных значениях энергии ионизации в диапазоне от 9,5 до 16,65 эВ при использовании фотоионизации и от 11,0 до 16,65 эВ в случае ионизации электронным ударом. Чтобы минимизировать вклады от осколочных ионов в сигналы интересующих нас соединений, для расчета мольных долей для каждого пика массы выбиралась наименьшая энергия с удовлетворительным соотношением сигнал-шум.

Для того чтобы получить значение мольной доли из интенсивностей массовых пиков, измеряемых масс-спектрометром, была проведена процедура калибровки, аналогичная описанной в работах [49; 50]. Суть метода заключается в том, что интенсивность сигнала масс-спектрометра, регистрируемого в связи с наличием определенного соединения в молекулярном пучке, можно представить в виде

$$I_i = F(T, P) \cdot \sigma_i(E) \cdot D(m_i) \cdot X_i$$

или

$$I_i = S_i \cdot X_i,$$

где  $F(T, P)$  – функция отбора пробы, которая связывает плотность молекулярного пучка в области ионизации с давлением  $P$  и локальной температурой  $T$  в пламени и считается одинаковой для всех соединений;  $\sigma_i(E)$  – эффективное сечение ионизации  $i$ -го соединения при энергии ионизирующих частиц  $E$  (оно отличается в случаях электронов и фотонов);  $D(m_i)$  – коэффициент, который характеризует зависимость чувствительности

МПМС-установки от массы детектируемых соединений, обусловленную обогащением центральной части пучка более тяжелыми молекулами за счет бародиффузии;  $X_i$  – мольная доля  $i$ -го соединения;  $S_i$  – коэффициент чувствительности установки по соединению  $i$ .

Функции  $F(T, P)$  были получены для каждого пламени из профилей мольных долей газа-разбавителя – аргона. Для этого было сделано предположение, что концентрация аргона вблизи горелки незначительно отличается от его доли в составе исходной горючей смеси, а в зоне конечных продуктов она соответствует термодинамически равновесному составу, рассчитанному по исходному составу горючей смеси и измеренной в этой области температуре. После этого все измеренные профили интенсивности нормировались на значения этой функции. Кроме того, профили интенсивности, полученные с использованием фотоионизации, также нормировались на величину потока фотонов, рассчитанную из измеренного тока фотодиода. В случае ионизации электронным ударом флуктуациями количества ионизирующих частиц можно было пренебречь в связи с наличием точной системы стабилизации тока катода.

Вычисление мольных долей реагентов и основных стабильных продуктов ( $O_2$ , МПе,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $H_2O$ ) проводилось по материальному балансу элементов С и О с учетом измеренного в калибровочных экспериментах соотношения коэффициентов чувствительности  $S_{CO} / S_{CO_2}$ . Коэффициенты чувствительности для остальных соединений были получены либо в процессе прямых калибровок, либо по методу отношений сечений ионизации. Суть этого метода заключается в том что, зная коэффициент чувствительности для некоторого соединения  $S_j$ , можно вычислить  $S_i$ , разделив выражения для них друг на друга:

$$\frac{S_i}{S_j} = \frac{I_i \cdot X_j}{I_j \cdot X_i} = \frac{\sigma_i \cdot D(m_i)}{\sigma_j \cdot D(m_j)}.$$

Значения  $D(m_i)$  были получены независимо для обеих установок во время калибровочных экспериментов со специальными смесями, включавшими по несколько инертных соединений разной молекулярной массы. Величины сечений ионизации были взяты из двух баз данных, в которых собра-

на информация о сечениях электронной ионизации<sup>2</sup> и фотоионизации<sup>3</sup>.

Погрешность измерения концентрации для реагентов и основных продуктов составила  $\pm 15\%$ ; для промежуточных продуктов, прокалиброванных независимо,  $\pm 30\%$ ; для соединений, калиброванных по методу отношения сечений ионизации, погрешность оценивается как фактор 2, в связи с ограниченной точностью измерения сечений ионизации и величин  $D(m_i)$ .

Численное моделирование структуры пламени проводилось при помощи программы Cosilab<sup>4</sup>. В работе использовались два детальных механизма реакций окисления метилпентаноата. Первый был разработан Даймой и соавторами [51] на основе экспериментов по его окислению в реакторе струйного перемешивания и практически не верифицировался на других системах. Он включает в себя 215 соединений и 1 630 реакций. Второй механизм разработан авторами данной работы для описания горения легких метиловых эфиров до метилгексаноата включительно, и потому был несколько больше: 404 соединения и 2 561 реакция. В качестве базиса данный механизм использует наиболее новый детальный механизм горения малых углеводородов [52], к которому были добавлены реакции высокотемпературного окисления метилпентаноата с учетом следующих соображений. (Нумерацию атомов углерода в метилпентаноате, использованную в механизме и в тексте данной статьи, см. на рис. 1.) Предполагалось, что реакции отрыва атома Н из положений '3' и '4' имеют те же скорости, что и реакции его отрыва из вторичных положений в обычных предельных углеводородах, а его отрыв из метоксильной группы (положение 'М') и из положения '5' аналогичен отрыву из первичных положений в них. Наиболее слабая С–Н связь находится в положении '2' из-за оттягивания электронной плотности на атомы кислорода в эфирной

группе, поэтому мы предположили, что скорость отрыва атомов Н из положения '2' будет примерно равна скорости его отрыва из третичных положений в предельных углеводородных молекулах, и, таким образом, является наиболее быстрым каналом превращения метилпентаноата. Образующиеся из метилпентаноата радикалы в основном распадаются за счет разрыва по  $\beta$ -связям. Скорость этих реакций сопоставима со скоростью превращения предельных углеводородов.

Реакции изомеризации радикалов за счет внутримолекулярной миграции атома Н были также включены в механизм, используя те же зависимости скоростей реакций от разрыва С–Н связей и размера кольца переходного состояния, задействованного в перемещении атома Н, как это было сделано для аналогичных углеводородных радикалов ранее [53]. Первичные реакции разложения состоят в основном из реакций разрывов С–С связей, а также С–О связей в эфирной группе 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 пламени [54], такая реакция невозможна для метилпентаноата.

Для того чтобы сократить время численного расчета, из обоих использованных в данной работе механизмов были исключены реакции низкотемпературного окисления и участвующие в них химические соединения, в том числе реакции молекулярного кислорода с радикалами метиловых эфиров. Такой подход очень часто применяется при численном исследовании пламени различных углеводородов, в связи с тем что низкотемпературная область, где происходят реакции  $O_2$  с этими радикалами, очень мала.

Кроме того, в качестве входных данных при моделировании структуры пламени использовались температурные профили, полученные экспериментально, чтобы учесть в расчетах возмущение пламени пробоотборником.

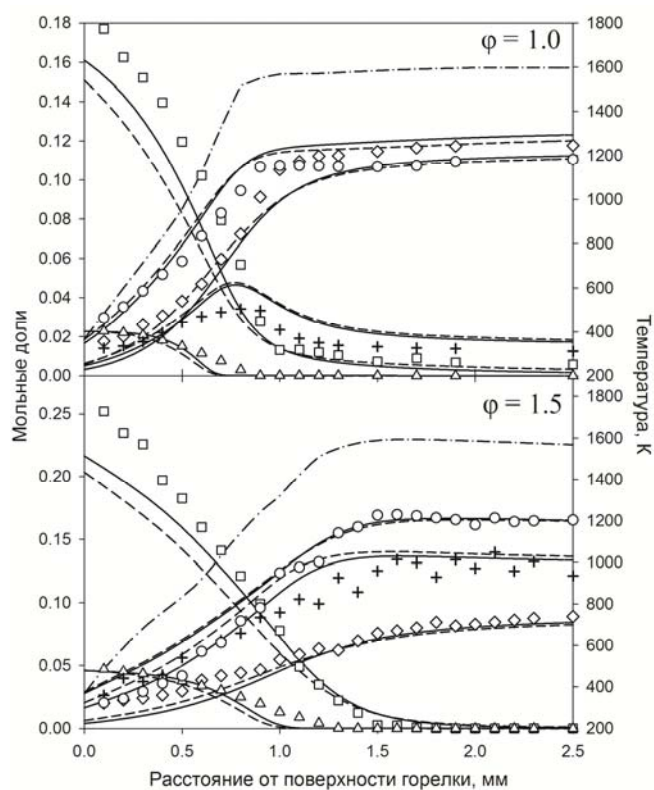
## Результаты

На рис. 2 представлены профили концентраций основных стабильных продуктов ( $H_2O$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ) и реагентов (МПe),

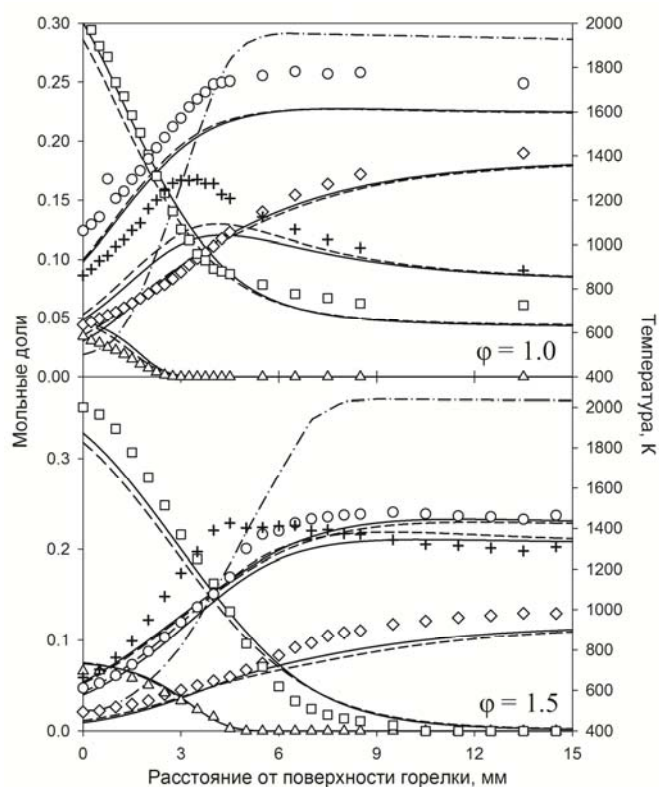
<sup>2</sup> Linstrom P. J., Mallard W. G. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69 // National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899. URL: <http://webbook.nist.gov/>.

<sup>3</sup> Photonization Cross Section Database (Version 1.0) // National Synchrotron Radiation Laboratory, Hefei, China. 2011. URL: <http://flame.nslr.ustc.edu.cn/en/database.htm/>.

<sup>4</sup> Cosilab Software // Rotexo GmbH and Co. KG, Bochum, Germany. 2007. URL: [www.rotexo.com/](http://www.rotexo.com/).



а



б

Рис. 2. Профили температуры и концентраций основных продуктов и реагентов в зонах горения, исследованных при атмосферном давлении (а) и при давлении 20 торр (б). Символы – эксперимент: квадраты –  $O_2$ ; кружки –  $H_2O$ ; ромбы –  $CO_2$ ; крестики –  $CO$ ; треугольники – МПе. Штрихпунктирная линия – температура; сплошные – моделирование с использованием механизма, описанного в работе [51]; пунктирные – моделирование с использованием нового механизма



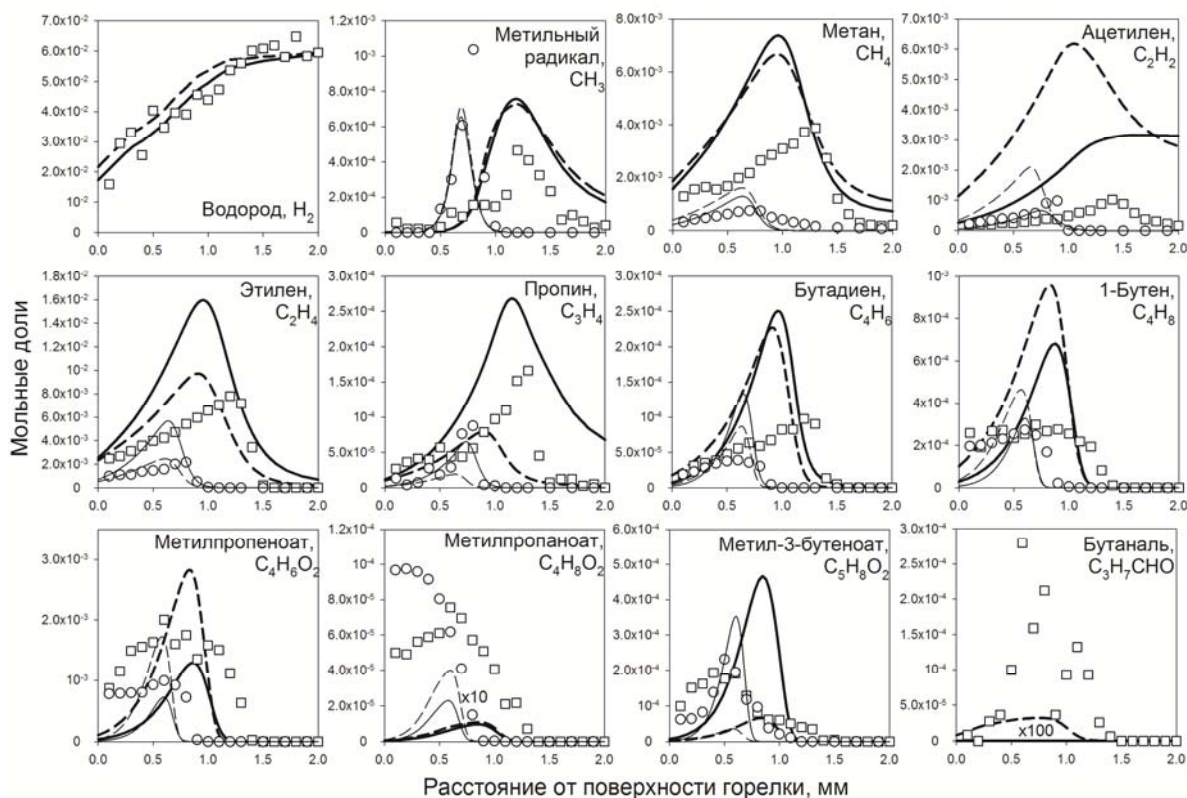


Рис. 3. Профили концентраций промежуточных соединений в волнах горения, исследованных при атмосферном давлении

В рис. 3 и 4 приняты следующие обозначения. Символы – эксперимент: кружки –  $\phi = 1,0$ ; квадраты –  $\phi = 1,5$ . Сплошные линии – моделирование с использованием механизма, описанного в работе [51]; пунктирные – моделирование с использованием нового механизма; тонкие –  $\phi = 1,0$ ; толстые –  $\phi = 1,5$

выраженных в мольных долях, измеренные для четырех составов горючих смесей метилпентаноата. Кроме того, на рис. 2, а представлены экспериментально измеренные профили температуры, использованные для численного моделирования, а также результаты расчетов с использованием обоих детальных механизмов химических реакций.

Нужно отметить, что поскольку в условиях низких давлений не удалось измерить температуру в присутствии пробоотборника, то профили концентраций, измеренные при горении этих смесей, пришлось дополнительно сдвинуть на 1,5 мм к поверхности горелки, для того чтобы скомпенсировать вносимые зондом возмущения в пламя и добиться совпадения ширины зоны горения в эксперименте и в моделировании. На рисунке видно, что оба механизма хорошо согласуются с результатами экспериментов, как по ширине зоны горения, так и по абсолютным значениям мольных долей для всех

четырёх горючих смесей. Единственным недостатком численных механизмов здесь является то, что они плохо описывают раннее образование CO, характерное для всех эфиров, что особо заметно в стехиометрических образцах пламени.

На рис. 3 изображены измеренные экспериментально и рассчитанные с помощью численного моделирования профили концентраций различных промежуточных продуктов в пламени при атмосферном давлении. Здесь наблюдается очень хорошее согласие между экспериментом и моделированием для нескольких легких соединений: водорода, метильного радикала, метана и этилена. Результаты численного расчета профилей концентрации ацетилена хорошо описывают экспериментальные данные только для стехиометрического пламени, однако в богатом пламени оба механизма показали сильно завышенные значения, что отчасти могло быть вызвано отсутствием реакций образования тяжелых углеводоро-



дов и предшественников сажи в использованных детальных механизмах.

Также здесь видно, что максимальные концентрации пропина и метилбутеноата существенно отличаются в расчетах по различным механизмам, однако из-за высокой экспериментальной ошибки невозможно сделать вывод, какой из механизмов точнее описывает эксперимент. Кроме того, оба детальных механизма предсказали несколько завышенные значения для профилей бутена и бутадиена в волнах горения обеих горючих смесей, и сильно заниженные концентрации метилпропаноата и бутанола (для

наглядности на рис. 3 результаты моделирования для этих соединений помножены на 10 и 100 соответственно). Также профиль метил-3-бутеноата, рассчитанный с помощью нового механизма, лежит за пределами ошибки измерений, в то время как старый механизм согласуется лучше. Некоторые из особенностей механизмов, которые могли стать причиной этого различия, будут рассмотрены ниже.

На рис. 4 представлены аналогичные профили, полученные в пламени при давлении 20 торр. Здесь в целом наблюдается несколько лучшее согласие для большинства

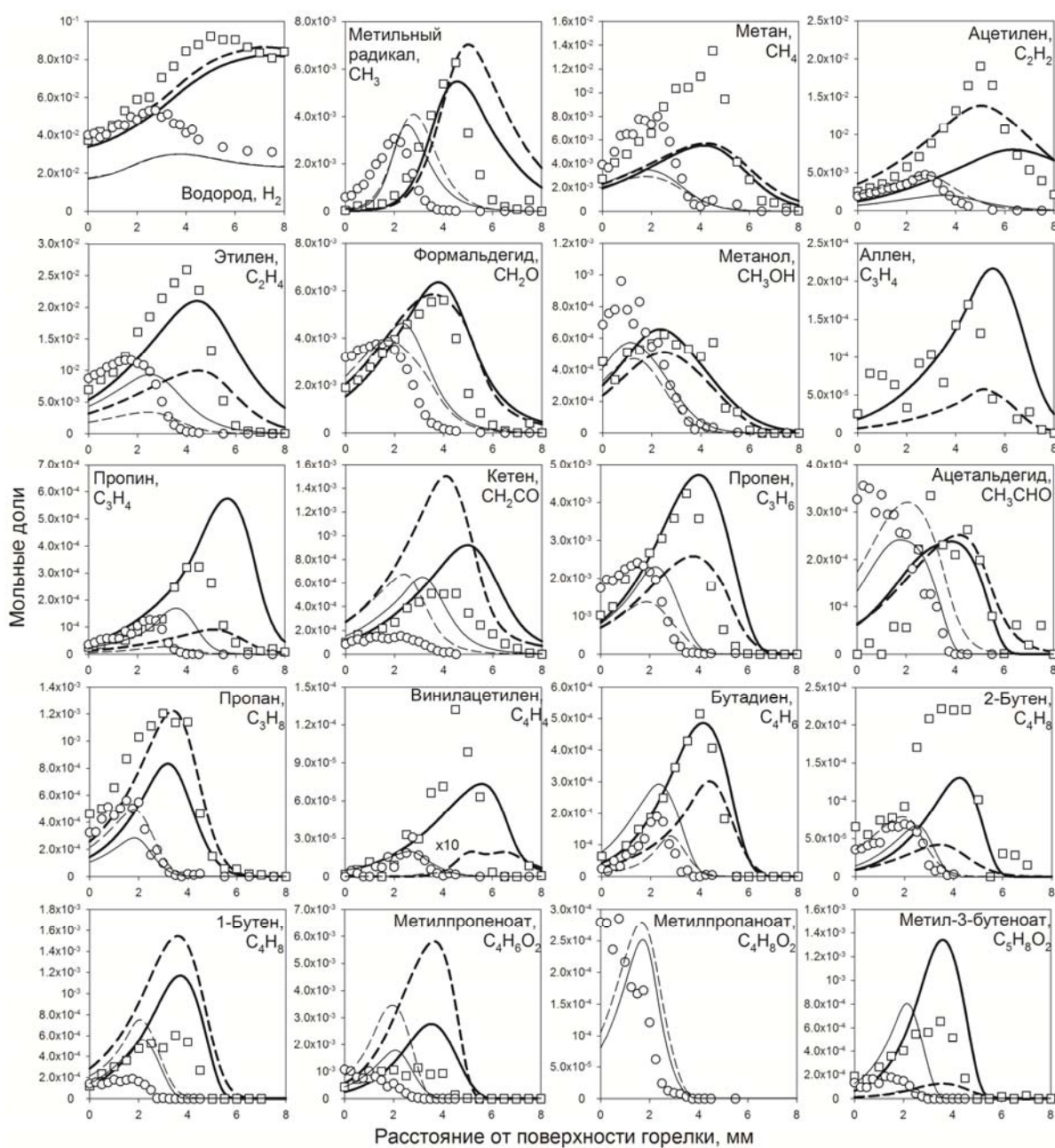


Рис. 4. Профили концентраций промежуточных соединений в пламени при давлении 20 торр

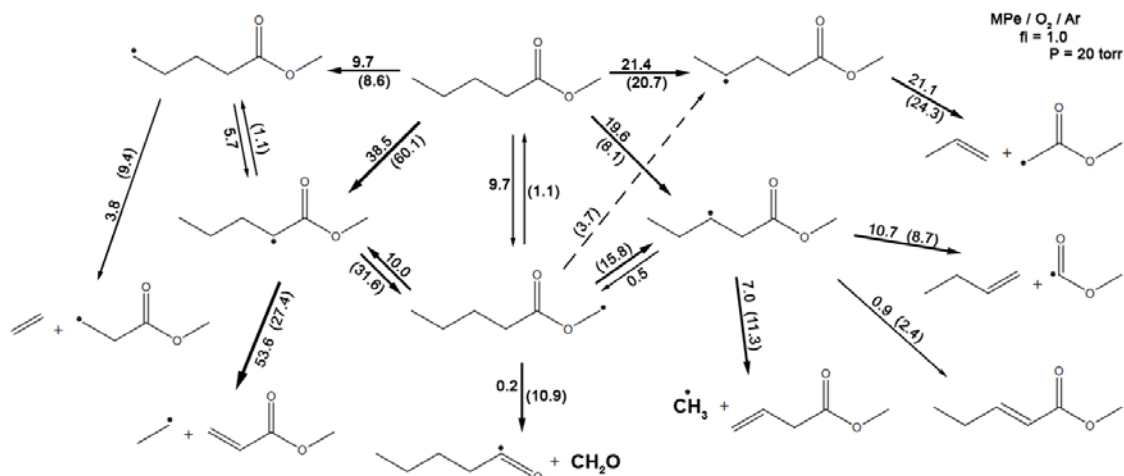


Рис. 5. Вклады различных путей расщепления метилпентаноата, найденные из результатов численного моделирования с использованием двух механизмов. Числа в скобках соответствуют результатам моделирования с использованием механизма, описанного в работе [51]

соединений, в частности экспериментальные и численные результаты для ацетилена, бутадиена и метил-3-бутеноата гораздо лучше согласуются между собой. Можно отметить, что механизм Даймы и соавторов в целом оказался несколько лучше, поскольку более точно описал величины мольных долей практически всех измеренных C<sub>3</sub>–C<sub>5</sub> соединений. Это особенно важно для таких соединений, как бутен метилпропеноат и метил-3-бутеноат, поскольку именно они являются первичными продуктами разложения метилпентаноата в пламени.

На рис. 5 представлена схема первичных стадий превращения метилпентаноата в стехиометрическом пламени при низком давлении, построенная на основе результатов численного моделирования с использованием двух механизмов. Возле каждой стрелки указана величина суммы интегральных скоростей реакций, идущих по этому пути, нормированная на полную интегральную скорость расщепления метилпентаноата в пламени. Иными словами, поскольку метилпентаноат расходуется в пламени практически полностью, здесь указано, какой процент исходного вещества превратится в соответствующий продукт на данном пути. Сумма интегральных скоростей реакций рассчитывалась аналогично тому, как это сделано в работе [55]:

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

где  $\omega'_i$  – мгновенная скорость химической реакции  $i$  (моль/(см<sup>3</sup>с)),  $v$  – локальная скорость газа (см/с),  $x$  – расстояние от поверхности горелки (интегрирование ведется по всей зоне пламени, суммирование – по всем возможным реакциям, соответствующим данному превращению).

Также проводились расчеты и для других горючих смесей, исследованных в данной работе, которые показали очень близкие результаты. Механизм превращения метилпентаноата в данных условиях в целом для двух использованных механизмов выглядит одинаково: сначала происходит отщепление одного из атомов водорода в реакции метилпентаноата с легкими радикалами, а затем получившийся радикал C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub> распадается на два соединения за счет разрыва по β-связи. Однако, хотя на первом этапе в обоих механизмах наиболее вероятным является отщепление водорода из второго положения, в механизме Даймы и соавторов этот радикал впоследствии может изомеризоваться в другие – менее стабильные – радикалы с последующим распадом по альтернативным путям. В новом механизме все происходит наоборот, хотя путь с отщеплением из положения '2' не столь сильно преобладает на первом этапе, реакции изомеризации радикалов C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub> описаны таким образом, что менее стабильные радикалы, в частности радикалы со свободным электроном в положениях '5' и 'M', преобразуются в радикал, соответствующий отщеплению водорода из положения '2', что впоследст-

вии влечет к превращению более половины всего метилпентаноата в метилпропеноат. Вследствие этого максимумы на профилях концентраций метилпропеноата, полученных с помощью моделирования, на рис. 3 и 4 также отличаются примерно в 2 раза.

Кроме того, на рис. 5 видно, что образование метил-3-бутеноата из исходного топлива отличается для двух механизмов всего в полтора раза, а поскольку максимумы их концентраций в пламени различаются более чем в 5 раз, то можно предположить, что расхождение метил-3-бутената в новом механизме происходит слишком быстро и некоторые константы скоростей его реакций завышены. Также можно предположить, что соотношение скоростей различных путей распада радикала  $C_6H_{11}O_2$  со свободным электроном в положении '3' следует изменить, чтобы снизить слегка завышенную концентрацию бутена и увеличить концентрацию метил-3-бутеноата в пламени.

### Заключение

В данной работе были представлены результаты по структуре пламени метилпентаноата при давлениях 20 торр и 1 атмосфера, полученные методами молекулярно-пучковой масс-спектрометрии и численного моделирования. Для проведения расчетов использованы два детальных механизма химических реакций, которые ранее не были проверены по экспериментальным результатам измерений химической и тепловой структуры пламени. Сопоставление результатов экспериментов и моделирования показало, что данные механизмы в целом удовлетворительно описывают структуру волн горения исследованных горючих смесей, однако для некоторых важных промежуточных продуктов горения метилпентаноата эти механизмы не описывают количественно результаты измерений профилей их концентрации. Анализ путей реакций, проведенный по результатам моделирования с применением обоих использованных детальных механизмов, позволил объяснить некоторые различия между этими механизмами и сделать несколько рекомендаций для их улучшения. Дальнейшее модифицирование этих механизмов позволит также усовершенствовать существующие механизмы горения более тяжелых метиловых эфиров.

### Список литературы

1. *Bozbas K.* Biodiesel as an alternative motor fuel: Production and policies in the European Union // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2008. Vol. 12, is. 2. P. 542–552.
2. *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.
3. *Westbrook C. K., Pitz W. J., Curran H. J.* Chemical kinetic modeling study of the effects of oxygenated hydrocarbons on soot emissions from diesel engines // *J. Phys. Chem. A*. 2006. Vol. 110, is. 21. P. 6912–6922.
4. *Agarwal A. K.* Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines // *Prog. Energy Combust. Sci.* 2007. Vol. 33, is. 3. P. 233–271.
5. *Lapuerta M., Armas O., Rodríguez-Fernández J.* Effect of biodiesel fuels on diesel engine emissions // *Prog. Energy Comb. Sci.* 2008. Vol. 34, is. 2. P. 198–223.
6. *Dagaut P., Gail S., Sahasrabudhe M.* Rapeseed oil methyl ester oxidation over extended ranges of pressure, temperature, and equivalence ratio: Experimental and modeling kinetic study // *Proc. Combust. Inst.* 2007. Vol. 31. P. 2955–2961.
7. *Hakka M. H., Glaude P.-A., Herbinet O., Battin-Leclerc F.* Experimental study of the oxidation of large surrogates for diesel and biodiesel fuels // *Combust. Flame*. 2009. Vol. 156, is. 11. P. 2129–2144.
8. *Raghavan V., Rajesh S., Parag S., Avinash V.* Investigation of combustion characteristics of biodiesel and its blends // *Combust. Sci. Technol.* 2009. Vol. 181, is. 6. P. 877–891.
9. *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 // *Combust. Flame*. 2010. Vol. 157, is. 6. P. 1220–1229.
10. *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 // *Proc. Combust. Inst.* 2013. Vol. 34. P. 419–425.
11. *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 // *Proc. Combust. Inst.* 2011. Vol. 33. P. 383–389.

12. *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. Vol. 158, is. 4. P. 742–755.
13. *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 // *Proc. Combust. Inst.* 2011. Vol. 33. P. 391–398.
14. *Fisher E. M., Pitz W. J., Curran H. J., Westbrook C. K.* Detailed chemical kinetic mechanisms for combustion of oxygenated fuels // *Proc. Combust. Inst.* 2000. Vol. 28. P. 1579–1586.
15. *Gaïl S., Thomson M. J., Sarathy S. M., Syed S. A., Dagaut P., Diévert P., Marchesse A. J., Dryer F. L.* A wide-ranging kinetic modeling study of methyl butanoate combustion // *Proc. Combust. Inst.* 2007. Vol. 31. P. 305–311.
16. *Metcalfe W. K., Dooley S., Curran H. J., Simmie J. M., El-Nahas A. M., Navarro M. V.* Experimental and Modeling Study of C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> Ethyl and Methyl Esters // *J. Phys. Chem. A*. 2007. Vol. 111, is. 19. P. 4001–4014.
17. *Dooley S., Curran H. J., Simmie J. M.* Autoignition measurements and a validated kinetic model for the biodiesel surrogate, methyl butanoate // *Combust. Flame*. 2008. Vol. 153, is. 1–2. P. 2–32.
18. *Gaïl S., Sarathy S. M., Thomson M. J., Diévert P., Dagaut P.* Experimental and chemical kinetic modeling study of small methyl esters oxidation: Methyl (E)-2-butenate and methyl butanoate // *Combust. Flame*. 2008. Vol. 155, is. 4. P. 635–650.
19. *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 // *Proc. Combust. Inst.* 2009. Vol. 32. P. 247–253.
20. *Hayes C. J., Burgess D. R. Jr.* Exploring the oxidative decompositions of methyl esters: methyl butanoate and methyl pentanoate as model compounds for biodiesel. // *Proc. Combust. Inst.* 2009. Vol. 32. P. 263–270.
21. *Akih-Kumgeh B., Bergthorson J. M.* Structure-reactivity trends of C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub> alkanolic acid methyl esters // *Combust. Flame*. 2011. Vol. 158, is. 6. P. 1037–1048.
22. *Wang Y. L., Feng Q., Egolfopoulos F. N., Tsotsis T. T.* Studies of C<sub>4</sub> and C<sub>10</sub> methyl ester flames // *Combust. Flame*. 2011. V. 158, is. 8. P. 1507–1519.
23. *Liu W., Kelley A. P., Law C. K.* Non-premixed ignition, laminar flame propagation, and mechanism reduction of n-butanol, isobutanol, and methyl butanoate // *Proc. Combust. Inst.* 2011. Vol. 33. P. 995–1002.
24. *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 // *Combust. Flame*. 2012. Vol. 159, is. 4. P. 1371–1384.
25. *Yu W., Chen G., Huang Z., Chen Z., Gong J., Yang J., Wang Z., Qi F.* Experimental and kinetic modeling study of methyl butanoate and methyl butanoate/methanol flames at different equivalence ratios and C/O ratios // *Combust. Flame*. 2012. Vol. 159, is. 1. P. 44–54.
26. *Dayma G., Gaïl S., Dagaut P.* Experimental and Kinetic Modeling Study of the Oxidation of Methyl Hexanoate // *Energy & Fuels*. 2008. Vol. 22, is. 3. P. 1469–1479.
27. *HadjAli K., Crochet M., Vanhove G., Ribaucour M., Minetti R.* A study of the low temperature autoignition of methyl esters // *Proc. Combust. Inst.* 2009. Vol. 32. P. 239–246.
28. *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 // *Combust. Flame*. 2010. V. 157, is. 11. P. 2035–2050.
29. *Zhang Y., Boehman A. L.* Autoignition of binary fuel blends of n-heptane and C<sub>7</sub> esters in a motored engine // *Combust. Flame*. 2012. Vol. 159, is. 4. P. 1619–1630.
30. *Dayma G., Togbé C., Dagaut P.* Detailed kinetic mechanism for the oxidation of vegetable oil methyl esters: new evidence from methyl heptanoate // *Energy & Fuels*. 2009. Vol. 23, is. 9. P. 4254–4268.
31. *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 // *Proc. Combust. Inst.* 2011. Vol. 33. P. 1037–1043.
32. *Garner S., Brezinsky K.* Biologically derived diesel fuel and NO formation: An experimental and chemical kinetic study // *Combust. Flame*. 2011. Vol. 158, is. 12. P. 2289–2301.

33. Rotavera B., Petersen E. L. Ignition behavior of pure and blended methyl octanoate, n-nonane, and methylcyclohexane // Proc. Combust. Inst. 2013. Vol. 34. P. 435–442.
34. Herbinet O., Pitz W. J., Westbrook C. K. Detailed chemical kinetic oxidation mechanism for a biodiesel surrogate // Combust. Flame. 2008. Vol. 154, is. 3. P. 507–528.
35. 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 // Proc. Combust. Inst. 2009. Vol. 32. P. 1067–1074.
36. Herbinet O., Glaude P.-A., Warth V., Battin-Leclerc F. Experimental and modeling study of the thermal decomposition of methyl decanoate // Combust. Flame. 2011. Vol. 158, is. 7. P. 1288–1300.
37. Sarathy S. M., Thomson M. J., Pitz W. J., Lu T. An experimental and kinetic modeling study of methyl decanoate combustion // Proc. Combust. Inst. 2011. Vol. 33. P. 399–405.
38. Wang W., Oehlschlaeger M. A. A shock tube study of methyl decanoate autoignition at elevated pressures // Combust. Flame. 2012. Vol. 159, is. 2. P. 476–481.
39. Diévert P., Won S. H., Dooley S., Dryer F. L., Ju Y. A kinetic model for methyl decanoate combustion // Combust. Flame. 2012. Vol. 159, is. 5. P. 1793–1805.
40. 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 // Combust. Flame. 2012. Vol. 159, is. 7. P. 2280–2294.
41. Diévert 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 // Proc. Combust. Inst. 2013. Vol. 34. P. 821–829.
42. 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. Vol. 34. P. 443–451.
43. 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 // Combust. Sci. Technol. 1996. Vol. 116–117, is. 1–6. P. 51–67.
44. 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 // Combust. Flame. 1999. Vol. 118, is. 4. P. 718–732.
45. Kaskan W. E. The Dependence of Flame Temperature on Mass Burning Velocity // Proc. Combust. Inst. 1957. Vol. 6/P. 134–141.
46. 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 // Combust. Flame. 2010. Vol. 157, is. 3. P. 556–565.
47. 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. 2005. Vol. 76, is. 9. P. 094102.
48. 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 // Prog. Energy Combust. Sci. 2009. Vol. 35, is. 168. P. 168–191.
49. 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 // Proc. Combust. Inst. 2005. Vol. 30. P. 1681–1688.
50. 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 // Combust. Flame. 2012. Vol. 159, is. 5. P. 1840–1850.
51. Dayma G., Togbé C., Dagaut P. Experimental and modeling study of methyl pentanoate oxidation // CM0901 3<sup>rd</sup> Annual Meeting, General Meeting in Nancy: Sept 15–17, 2011. URL: <http://cost.ensic.univ-lorraine.fr/cost/index.php?id=211/>.
52. 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 // Int. J. Chem. Kinet. 2013. Vol. 45, is. 10. P. 638–675.

53. Curran H. J., Gaffuri P., Pitz W. J., Westbrook C. K. A Comprehensive Modeling Study of *n*-Heptane Oxidation // *Combust. Flame*. 1998. Vol. 114, is. 1–2. P. 149–177.

54. Metcalfe W., Togbe P., Dagaut P., Curran H. J., Simmie J. M. A jet-stirred reactor and kinetic modeling study of ethyl propanoate oxidation // *Combust. Flame*. 2009. Vol. 156, is. 1. P. 250–260.

55. Xu H., Yao C., Xu G., Wang Z., Jin H. Experimental and modeling studies of the effects of methanol and ethanol addition on the laminar premixed low-pressure *n*-heptane / toluene flames // *Combust. Flame*. 2013. Vol. 160, № 8. P. 1333–1344.

*Материал поступил в редколлегию 05.08.2014*

**I. E. Gerasimov, D. A. Knyazkov, A. G. Shmakov, O. P. Korobeinichev  
N. Hansen, C. K. Westbrook**

#### **INVESTIGATION OF METHYL PENTANOATE FLAME STRUCTURE BY MOLECULAR-BEAM MASS SPECTROMETRY AND MODELING**

The structure of four stoichiometric and fuel-rich premixed flames of methyl pentanoate stabilized at low (20 torr) and atmospheric pressures has been studied by molecular-beam mass spectrometry. The data obtained have been compared with results of numerical simulations, performed with implication of two detailed chemical kinetic mechanisms, one of which has been developed by the authors of this work. While both mechanisms have predicted concentration profiles for most of the species quite well, some discrepancies between experimental and modeling data have been observed for carbon monoxide and some intermediate products. Considerable differences in several profiles simulated with different mechanisms have been noted. Analysis of reaction paths in investigated flames has shown most of these differences to be caused by different reactions and kinetics used for isomerization of primary radicals of methyl pentanoate oxidation in these mechanisms.

*Keywords:* methyl pentanoate, flame structure, molecular-beam mass spectrometry.