

На правах рукописи

Быстров Никита Сергеевич

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ ПЕРСПЕКТИВНЫХ
БИОТОПЛИВ**

Специальность: 1.3.14 – теплофизика и теоретическая теплотехника

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Москва – 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Объединенной институте высоких температур Российской академии наук (ОИВТ РАН).

Научный руководитель:

Доктор физико-математических наук, зав.
лаб. №19 «Неравновесных процессов»
ОИВТ РАН
профессор А. В. Еремин

Официальные оппоненты:

Ведущая организация:

Защита состоится «__»_____202__ г. в __ ч. __ мин. На заседании диссертационного совета Д 002.110.02, созданного на базе ФГУП ОИВТ РАН, по адресу: 125412, г. Москва, Ижорская ул., д. 13, стр. 2., экспозал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ОИВТ РАН: <https://jiht.ru/science/dissert-council/>.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные гербовой печатью, просьба направлять по адресу: 125412, г. Москва, Ижорская ул. д. 13, стр. 2, на имя ученого секретаря диссертационного совета.

Автореферат разослан «__»_____201__ г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 002.110.02
доктор физико-математических наук

М. М. Васильев

© Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Объединенный институт высоких температур Российской академии наук, 2023

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования

Текущие темпы роста населения и стремительное социально-экономическое мировое развитие приводят к неуклонному глобальному росту спроса на энергию. Несмотря на продолжительные обширные инвестиции в развитие альтернативной энергетики по всему миру, доля энергии, получаемая от ископаемых топлив, согласно ежегодным глобальным обзорам British Petroleum (BP) [1], стабильно составляет >80% от общемирового энергетического потребления. При этом не менее 65% мировых вредных выбросов образуется от сжигания ископаемых углеводородов [2], где две трети их сжигания, так или иначе, приходится на транспортный сектор [3], опирающийся в основном на сжигание жидких нефтяных углеводородов – бензинового и дизельного топлив. Бесконтрольное сжигание углеводородов, таким образом, уже повлекло за собой: повышение уровня моря из-за таяния ледяных шапок; истощение озонового слоя, вызванное оксидами углерода (CO_x), азота (NO_x), серы (SO_x) и др.; обширные подкисления почвы, вызванные, опять же, азотными, серными и другими оксидами; образование приземного озона, вредного не только для человека, но и для растительности и животного мира; нарушение переносимости кислорода, расстройства сердца и центральной нервной системы, вызванные CO; кашель, раздражение глаз, нарушение сна, вызванные несгоревшими углеводородами; и другие множественные серьезные проблемы со здоровьем, вызванные выбросами твердых частиц сажи, полиароматических углеводородов (ПАУ) и вредных оксидов в окружающую среду [4].

Недавние исследования показали, что альтернативная энергетика в ближайшей перспективе десятилетий не сможет заменить традиционные топлива [5], поэтому от них нельзя отказаться, но можно сделать процессы их сжигания чище и эффективнее. Решение проблемы, потенциально, было найдено в высокотехнологичных полусинтетических топливных смесях жидких кислородсодержащих (спирты, эфиры, фурановые соединения) и/или газообразных (синтез-газ, биогаз) биотоплив с традиционными углеводородами.

Создание таких экологически чистых топливных смесей, в которых добавки биотоплив способны эффективно ингибировать образование вредных выбросов, требует обширных экспериментальных и теоретических сведений о детальной кинетике

горения как их гомогенных, так и гетерогенных смесей, что определит не только возможности прогнозирования чистых и эффективных режимов их горения, но и будущие векторы развития мировой энергетики.

Разработанность темы исследования

Кинетика горения кислородсодержащих биотоплив активно исследовалась мировым научным сообществом в последние 15 лет [6], однако, в основном, исследования были сосредоточены на этаноле и метаноле, то есть на самых простых предельных спиртах, где были достигнуты значительные успехи; также показано, что данные спирты обладают недостатками, не позволяющими им стать новыми энергетическими единицами, вследствие чего фокус внимания перешел и на другие типы соединений: высшие спирты, фурановые топлива, эфиры и биогаз.

Исследования этанола и метанола сформировали прочнейший фундамент для дальнейших исследований кинетики горения большого разнообразия потенциальных видов биотоплив, используемых в качестве добавок или в чистом виде. Было показано, что различные классы соединений проявляют различную реакционную способность и могут приводить к различному составу загрязняющих веществ, при этом было показано и то, что многие параметры горения, например воспламеняемость и структура выбросов, могут быть спрогнозированы с использованием подробных химических кинетических моделей, где использование фундаментального кинетического подхода, а не инженерных процедур на отдельных параметрах, например, октановых числа, выявило острую необходимость в обширных данных о кинетике элементарных реакций, протекающих при горении потенциальных биотоплив [7].

Разработка таких кинетических моделей горения – сложнейший итеративный процесс, включающий объединенные целевые модельные и прикладные эксперименты. На данный момент созданы химические кинетические модели горения высших спиртов, фурановых соединений и эфиров, однако существующий объем фундаментальных кинетических данных не покрывает и 20% используемых в этих моделях данных, вынуждая полагаться на оценки и реакционные подобию с использованием автоматической генерации, сильно повышая общие неопределенности кинетических моделей [8]. Так, многие авторы указывают, что каждая итерация

точности на пути к созданию комплексной химической кинетической модели горения углеводов требует значительного количества кинетических данных, в особенности, прямых прецизионных измерений, связанных с элементарной кинетикой протекающих процессов при горении перспективных биотоплив, которые являются фундаментом разработки любой химической кинетической модели.

Цели и задачи работы

Цель работы – получить новые, прецизионные экспериментальные данные и теоретические сведения о кинетике окисления различных классов биотоплив молекулярным и атомарным кислородом в широком диапазоне термодинамических условий. Наиболее перспективными представителями соответствующих классов биотоплив были выбраны: высшие спирты – н-/и-пропанол, н-бутанол, н-/и-пентанол; фурановые соединения – фуран, тетрагидрофуран (ТГФ); простые эфиры – диметиловый эфир (ДМЭ); биометан.

Задачи работы:

1. Экспериментально получить точные концентрационно-временные профили образования и потребления одного из важнейших радикалов горения – атомарного кислорода, при окислении н-/и-пропанола, н-бутанола, н-/и-пентанола, фурана, тетрагидрофурана, диметилового эфира и биометана в различных температурных режимах.
2. Провести численное моделирование исследованных экспериментальных условий по наиболее актуальным химическим кинетическим моделям горения углеводов и их кислородсодержащих производных.
3. Провести кинетический анализ численных результатов; на основе полученных численных и экспериментальных данных определить специфику кинетики окисления исследуемых биотоплив атомарным и молекулярным кислородом в различных температурных режимах.
4. Провести, в соответствии с выявленной спецификой кинетики окисления биотоплив, последующие теоретические и экспериментальные исследования, направленные на улучшение понимания кинетики ключевых реакционных путей.
5. Сформулировать конкретные предложения и рекомендации по повышению точности предсказательных способностей

используемых химических кинетических моделей горения биотоплив.

Научная новизна

1. Представлены новые экспериментальные данные по окислению н-/и-пропанола, н-бутанола, н-/и-пентанола, диметилового эфира и метана атомарным кислородом в ультраразбавленных смесях при температурах $1600-3200 \pm 50$ К и давлениях $2-3 \pm 0.1$ бар; н-/и-пентанола, фурана и тетрагидрофурана молекулярным кислородом в ультраразбавленных смесях при температурах $1600-4000 \pm 50$ К и давлениях $1.5-3 \pm 0.1$ бар.
2. Впервые представлены кинетические экспериментальные данные по специфике окисления н-/и пропанола, н-бутанола, н-/и-пентанола и диметилового эфира в присутствии азотной NO_x химии.
3. Расширен диапазон термодинамических и химических условий экспериментального исследования окисления ацетилена и биометана атомарным кислородом в присутствии NO_x химии.
4. Определены общие закономерности и специфика окисления высших спиртов, фурановых соединений и диметилового эфира в исследуемых термодинамических и химических условиях.
5. Современные химические кинетические модели протестированы на новых данных; в соответствии с полученными результатами, были предложены и, в случае модели Коннова [9], реализованы оригинальные модификации со значительным улучшением предсказательной эффективности данной модели.
6. Показано, что диссоциация O_2 определяет кинетику окисления исследуемых биотоплив уже с 3000 К, оценка скорости которой сильно разнится между кинетическими моделями из-за высокой неопределенности, в связи с чем константа скорости мономолекулярной диссоциации кислорода $\text{O}_2 + \text{Ar} = 2\text{O} + \text{Ar}$ измерена в диапазоне температур $2500-5000 \pm 50$ К и давлений $1.5-2.5 \pm 0.1$ бар с точностью, превышающей существующие измерения в данных термодинамических условиях не менее, чем в три раза.

Теоретическая и практическая значимость

Полученные кинетические данные по окислению перспективных классов биотоплив могут быть использованы для верификации не только существующих химических кинетических моделей, но и любых впоследствии созданных. Тестируемые в настоящем исследовании кинетические модели, с одной стороны, могут быть редуцированы до использования в прикладных расчетных задачах

горения биотоплив, а с другой, расширены до универсальной модели горения углеводородов и их кислородсодержащих производных, являясь еще одним шагом на пути к чистому и эффективному горению.

Методология и методы исследования

Все эксперименты проводились на высокочистой кинетической ударной трубе диафрагменного типа, которая использовалась в качестве реактора для создания необходимых термодинамических и химических условий. Все исследования проводились в Лаборатории «Неравновесных процессов» ОИВТ РАН. Прецизионные измерения концентрационных профилей образования и потребления атомарного кислорода при окислении перспективных биотоплив, ацетилена и диссоциации молекулярного кислорода были выполнены методом атомно-резонансной абсорбционной спектроскопии (АРАС). Параметры за отраженными ударными волнами определялись в программном пакете Equilib. Кинетический анализ и моделирование проводились в программном пакете OpenSmoke++. Данные и графические иллюстрации систематизировались и обрабатывались в программном пакете OriginPro.

Научные положения, выносимые на защиту

1. Результаты концентрационно-временных измерений атомарного кислорода при окислении н-/и-пропанола, н-бутанола, н-/и-пентанола, фурана, тетрагидрофурана, диметилового эфира, метана и ацетилена в широком диапазоне термодинамических условий.
2. Результаты измерений константы скорости мономолекулярной диссоциации молекулярного кислорода в аргоне в широком диапазоне термодинамических и химических условий.
3. Результаты численного моделирования экспериментальных данных по кинетике окисления исследуемых биотоплив.
4. Результаты кинетического анализа, реакционных путей и чувствительностей тестируемых химических кинетических моделей горения биотоплив.
5. Результаты модификации химической кинетической модели горения биотоплив Коннова, рекомендации по повышению прогностических эффективностей используемых кинетических моделей горения биотоплив.

Степень достоверности результатов

Достоверность полученных результатов обеспечивается сочетанием глубоковакуумной ударной трубы, оригинальной системы смешения и прецизионной АРАС-диагностики; такая диагностика именуется «золотым стандартом» химической кинетики. Дополняется использованием исключительно сверхчистых веществ с детальным анализом, учетом и/или оценкой источников экспериментальных неопределенностей. Достоверность подтверждается соответствием полученных экспериментальных данных с численными результатами, также полученных с использованием современных методов и программных комплексов, согласуясь с актуальными теоретическими представлениями о кинетике горения углеводородов и их кислородсодержащих производных. Значимость обсуждений и выводов настоящей работы признана мировым научным сообществом, что подтверждается публикациями в высокорейтинговых рецензируемых международных и отечественных журналах, а также высокими оценками на международных и отечественных конференциях профильных и смежных тематик.

Апробация результатов

Результаты по материалам диссертационной работы докладывались на различных международных и отечественных научных конференциях: XXXII International Conference on Interaction of intense energy fluxes with matter (Elbrus, Russia, 2017), XXXIII International Conference on Equations of State for Matter (Elbrus, Russia, 2018), XXXIV International Conference on Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter (Elbrus, Russia, 2019), XXXV International Conference on Equations of State for Matter (Elbrus, Russia, 2020), XXXVI International Conference on Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter (Elbrus, Russia, 2021), XXXVII Fortov International Conference on Equations of State for Matter (Elbrus, Russia, 2022), XXXVIII Fortov International Conference on Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter (Elbrus, Russia, 2023), NEPCAP (Sochi, Russia, 2018), NEPCAP (Sochi, Russia, 2019), NEPCAP (Sochi, Russia, 2020), NEPCAP (Sochi, Russia, 2022), Всероссийская научно-технической конференция молодых ученых и специалистов «Авиационные двигатели и силовые установки» (Москва, Россия, 2019), 9TH EUROPEAN COMBUSTION MEETING (Lisbon, Portugal, 2019), XV Всероссийский симпозиум по горению и взрыву (Москва, Россия, 2020), XI Всероссийская конференция с международным

участием ГОРЕНИЕ ТОПЛИВА: ТЕОРИЯ, ЭКСПЕРИМЕНТ, ПРИЛОЖЕНИЯ (Новосибирск, Россия, 2021), Ежегодная научная конференция отдела горения и взрыва ИХФ РАН (Москва, Россия, 2022), XVI Всероссийский симпозиум по горению и взрыву (Суздаль, Россия, 2022), 2d International Conference on Physics and Chemistry of Combustion and Processes in Extreme Environments (Samara, Russia, 2022).

Публикации

По материалам диссертации было опубликовано 23 печатные работы, включая 6 публикаций в рецензируемых научных изданиях; список рецензируемых научных работ приведен в конце автореферата.

Личный вклад соискателя

Личный вклад автора в представленные в настоящей диссертации исследования является ведущим. Соискатель принимал активное участие в постановке целей, задач и планировании исследований; все результаты, представленные в работе, получены либо лично автором, либо при его активном участии.

Соответствие специальности 1.3.14 – теплофизика и теоретическая теплотехника

Диссертационная работа соответствует п. 1 "Фундаментальные, теоретические и экспериментальные исследования молекулярных и макросвойств веществ в твердом, жидком и газообразном состоянии для более глубокого понимания явлений, протекающих при тепловых процессах и агрегатных изменениях в физических системах».

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа включает введение, 4 главы, заключение, список литературы и дополнительные материалы в четырех приложениях. Основной текст диссертации изложен на 169 страницах машинописного текста, с 32 страницами списка литературы, включающего 527 наименований, и содержит 106 рисунков и 8 таблиц; текст дополнительных материалов изложен на 25 страницах машинописного текста и содержит 14 рисунков и 5 таблиц.

Основное содержание работы

Первая глава посвящена всестороннему обзору имеющихся экспериментальных и теоретических результатов по горению биотоплив. В *разделе 1.1* рассматривается история и динамика

публикационной активности, так или иначе связанная с горением биотоплив; раскрываются этапы формирования текущего состояния области, показывая, как совокупность интереса научного сообщества к C_2 спиртам, быстро растущие экспериментальный и теоретический объемы знаний, а также значительные успехи в развитии эффективных биохимических методах синтеза практически любых молекулярных структур, определили современный вектор комплексных исследований многообразия классов кислородсодержащих углеводов. Результатами таких исследований были определены наиболее перспективные в качестве биотоплив классы соединений – предельные спирты, эфиры, фурановые соединения и биогаз. В *разделе 1.2* рассмотрены принципиальные идеи получения специфически-релевантной информации о кинетике горения биотоплив, которые привели к развитию методик идеализированных экспериментов и развитию методов их численного моделирования, совместно реализовавшись в мощнейшие подходы передовых исследований кинетики процессов горения; далее по разделу рассмотрены как экспериментальные, так и численные методы исследований, а также итеративные принципы и проблемы разработки и совершенствования химических кинетических моделей горения, ставших одним из ключевых инструментом исследований горения как прикладного и фундаментального характера. В *разделе 1.3* представлены преимущества каждого из рассматриваемых классов биотоплив и приведены соответствующие литературные обзоры по каждому из веществ внутри класса; показан острый дефицит кинетических данных по окислению исследуемых биотоплив, характерно растущий с увеличением сложности молекулярной структуры соответствующей биотопливной молекулы; обнаружено практически полное отсутствие экспериментальных и численных исследований горения биотоплив в присутствии NO_x химии, которые являются важной областью практического значения. Заключено, что фундаментальное понимание кинетики горения биотоплив в первую очередь основано на точных экспериментальных измерениях, которые позволяют верифицировать и разрабатывать комплексные химические кинетические модели их чистого и эффективного горения.

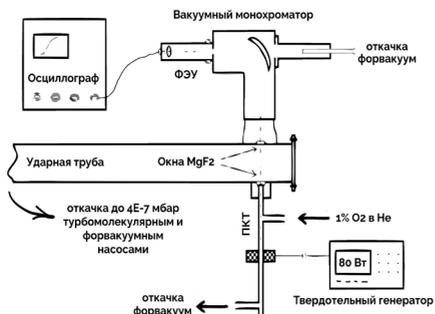


Рисунок 1. Схема экспериментальной установки; ФЭУ - фотоэлектронный умножитель, ПКТ - проточная кварцевая трубка, O_2 - молекулярный кислород, He - гелий, MgF_2 - фторид магния.

далее, в начале раздела 2.1.3, приведено описание экспериментальной установки (см. рисунок 1), включающее поэтапное рассмотрение параметров ударной трубы, системы смешения и оптической диагностики (см. рисунок 2); далее

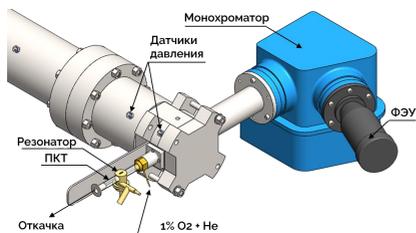


Рисунок 2. Схема реализованного метода АРАС на ударной трубе.

по разделу следует описание калибровки, поскольку, как известно, АРАС-измерения требуют проведения предварительной калибровочной процедуры, которая позволяет переводить изначально получаемые в эксперименте абсорбционно-временные профили образования и потребления атомарного кислорода в соответствующие концентрационно-временные профили; такие измерения проводились за отраженными ударными волнами несколькими основными и верификационными сериями при фиксированных температурах, покрывающих диапазон от 2000 ± 50 до 5000 ± 50 K в смесях $N_2O + Ar$ с начальной концентрацией N_2O от 0.1 до 20 ppm, $O_2 + Ar$ с начальной концентрацией O_2 от 1.25 ppm до 20 ppm, на длине волны 130.5 нм, которая соответствует линии резонансного перехода из основного триплетного состояния атома кислорода ($^3P_{2,1,0} \rightarrow ^3S_1$). Так были построены зависимости уровней поглощения O-атомов от соответствующей им концентрации (см.

Вторая глава посвящена экспериментальному изучению кинетики окисления н-/и-пропанола, н-бутанола, н-/и-пентанола, тетрагидрофурана, фурана, диметилэфира и биометана. В разделах 2.1.1 и 2.1.2 приведены теоретические основы ударно-трубного эксперимента и метода атомно-резонансной абсорбционной спектроскопии (АРАС), основанного на поглощении зондирующего излучения невозбужденными атомами в

газообразном состоянии; далее, в начале раздела 2.1.3, приведено описание экспериментальной установки (см. рисунок 1), включающее поэтапное рассмотрение параметров ударной трубы, системы смешения и оптической диагностики (см. рисунок 2); далее по разделу следует описание калибровки, поскольку, как известно, АРАС-измерения требуют проведения предварительной калибровочной процедуры, которая позволяет переводить изначально получаемые в эксперименте абсорбционно-временные

рисунок 3), которые были описаны модифицированным уравнением Ламберта-Бэра

$$A = 1 - \exp(-\sigma(T)L[O]^n),$$

где $\sigma(T) = \sigma_b(1 + \alpha(\frac{T_e - T_b}{T_b}))$ – впервые введенное в АРАС-измерения, зависящее от температуры, сечение поглощения атомов кислорода. *Раздел 2.1.3* завершается оценками и описанием методов учета экспериментальных неопределенностей относительно

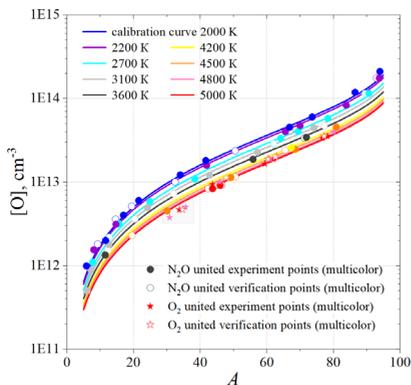


Рисунок 3. Калибровочные кривые концентрации атомов кислорода: $[O] = f[A]$.

подробно рассмотренных источников ошибок. Средние суммарные ошибки получаемых профилей оцениваются в $\sigma_{1E14-5E12} \sim 12\%$, $\sigma_{5E12-5E11} = 20\%$ с указанием концентрационных пределов применения.

В *разделе 2.2* представлены результаты экспериментальных исследований, с подразделами данных по каждому классу биотоплив, и, соответственно, по каждому веществу внутри класса – сведены в таблицу 1.

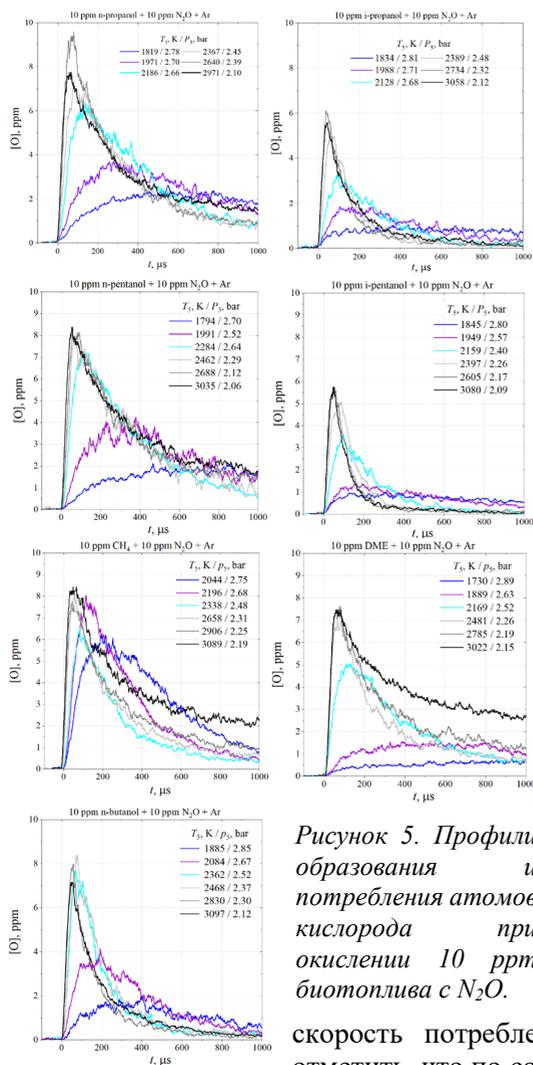
Таблица 1. Исследуемые смеси биотоплив с окислителем.

Пределные спирты			Фурановые соединения		Эфир	Биогаз
C_3H_7OH пропанол	C_4H_9OH бутанол	$C_5H_{11}OH$ пентанол	C_4H_4O фуран	C_4H_8O ТГФ	C_2H_5OH ДМЭ	CH_4 метан
1/10 ppm +	10 ppm +	10 ppm +	10 ppm +	10 ppm +	10 ppm +	10 ppm +
10 ppm N_2O	10 ppm N_2O	10 ppm N_2O и 10 ppm O_2	10 ppm O_2	10 ppm O_2	10 ppm N_2O	10 ppm N_2O

На рисунке 4 приведены объединенные профили образования и потребления атомов кислорода при окисления исследуемых биотоплив в смесях с закисью азота N_2O . Концентрация атомов кислорода пересчитана в мольные доли, чтобы исключить характерный для ударной трубы эффект уменьшения общей

плотности газа при повышении температуры и понижении давления. Для удобства описание проводится в относительных низко- (НТД, ~1800-2200 К), средне- (СТД, 2200-2600 К) и высокотемпературных (ВТД, ~2600-3000 К) диапазонах исследований.

В смесях с 10 ppm биотоплива, рисунок 5, в НТД молярная доля



атомарного кислорода увеличивается плавно и медленно; конец НТД области характеризуется последующим небольшим падением $[O]$, обусловленным началом вторичной кинетики; в СТД локальные пики $[O]$ начинают проявляться более быстро и выражено, также отчетливо видно увеличение скорости потребления атомарного кислорода биотопливами и продуктами их распада после достижения локальной пиковой концентрации $[O]_{max}$; при дальнейшем росте температуры, в ВТД, метан и диметилвый эфир теряют в скорости потребления $[O]$. Отдельно стоит отметить, что по соответствующим локальным

Рисунок 5. Профили образования и потребления атомов кислорода при окислении 10 ppm биотоплива с N_2O .

пикам $[O]_{max}$ можно судить о реакционной способности биотоплива. Так, н-пропанол обладает наименьшей реакционной способностью с

10 ppm $[O]_{\max}$, далее следуют н-пентанол, н-бутанол и метан с 8 ppm $[O]_{\max}$, диметилловый эфир с 7 ppm $[O]_{\max}$, и наиболее реакционноспособные изоформы соединений – и-пропанол, и-пентанол с 6 ppm $[O]_{\max}$, что согласуется с общими сведениями об их реактивности, показывая, что атомарный кислород практически моментально вступает в реакции с биотопливами и соответствующими продуктами их распада.

На рисунке 6 приведены объединенные измеренные профили образования и потребления

атомов кислорода при окислении исследуемых биотоплив в смесях с молекулярным кислородом O_2 . Фурановые соединения были исследованы в дополнительном диапазоне (ДВТД, ~3000-4000 К). НТД характеризуется аналогичным медленным и плавным ростом $[O]$; в СТД плавный рост $[O]$ сменяется незначительным падением, обусловленным началом вторичной кинетики, за исключением н-пентанола, где наблюдается дальнейший рост $[O]$,

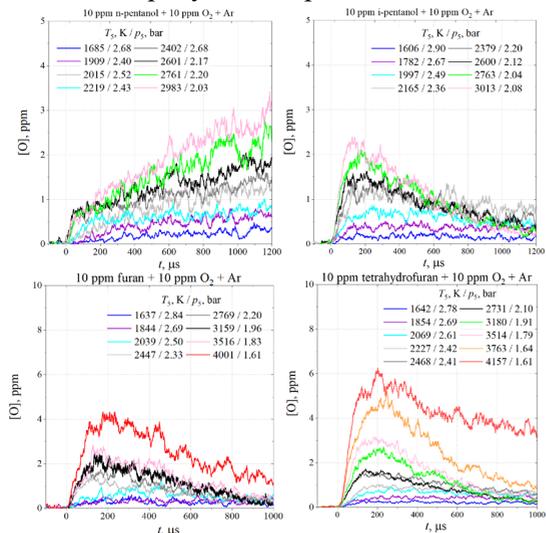


Рисунок 6. Профили образования и потребления атомов кислорода при окислении 10 ppm биотоплив в смесях с O_2 .

характерный для всех исследуемых температурных диапазонов; в ВТД начинают проявляться пики $[O]_{\max}$ с ускорением образования и потребления атомарного кислорода; ДВТД фурановых биотоплив характеризуется ростом локальных пиковых концентраций $[O]_{\max}$ с сохранением скорости потребления O-атомов для фурана, и падением для тетрагидрофурана. Хорошо видно, что в условиях окисления O_2 , значения $[O]_{\max}$ значительно ниже, при более продолжительном образовании локальных концентрационных пиков, что является прямым следствием медленной мономолекулярной диссоциации O_2 и/или бимолекулярной кинетики образования O-атомов.

Третья глава диссертации посвящена кинетическому моделированию и анализу полученных результатов. В *разделе 3.1.1* рассмотрены детали кинетического моделирования, в котором использовался реактор постоянного объема, численно реализованный в программном пакете OpenSMOKE++ [10]. В *разделе 3.1.2* приведено описание используемых методов кинетического анализа, которые состояли из интегрального анализа путей реакций – определение вклада каждой элементарной реакции в общую концентрацию атомарного кислорода, и анализа чувствительности – определение влияния каждой элементарной реакции и её скоростных параметров на концентрацию атомарного кислорода. В *разделе 3.1.3* приведено описание используемых химических кинетических моделей горения биотоплив, таблица 2.

Таблица 2. Выбранные кинетические модели и моделируемые смеси.

Модель	Описание	Моделируемые смеси
Полими [11]	Модель низко- и высокотемпературного окисления и сжигания C_1-C_{16} (НТ+ВТ) биотоплив с подмоделью азотной химии NO_x (537 соединения и 18250 реакций)	Н-пропанол + N_2O И-пропанол + N_2O Н-бутанол + N_2O Н-пентанол + N_2O/O_2 И-Пентанол + N_2O/O_2 Диметилэфир + N_2O Биометан + N_2O
Коннов [9]	Модель окисления и сжигания C_1-C_3 (НТ+ВТ) биотоплив с NO_x (203 соединения и 2295 реакций)	Н-пропанол + N_2O И-пропанол + N_2O Диметилэфир + N_2O Биометан + N_2O
Ву [12]	Модель окисления и сжигания фурановых биотоплив (НТ+ВТ) без NO_x (439 соединений и 2434 реакций)	Фуран + O_2 Тетрагидрофуран + O_2
Соммерс [13]	Модель окисления и сжигания фурановых топлив (НТ+ВТ) без NO_x (545 соединений и 2768 реакций)	Фуран + O_2 Тетрагидрофуран + O_2
ГриМек [14]	Модель окисления и сжигания природного газа (НТ+ВТ) с NO_x (53 соединения и 325 реакций)	Биометан + N_2O

В *разделе 3.2* представлены результаты кинетического моделирования каждого эксперимента с описанием специфики соответствия численных и экспериментальных данных, разделенные

по каждому биотопливу. Выборочно представлены по температурным диапазонам на рисунке 7; гладкие цветные кривые – модели, черный зашумленный – эксперимент, серые зашумленные – экспериментальная погрешность.

Подобные приведенным на рисунке 7 профили были получены

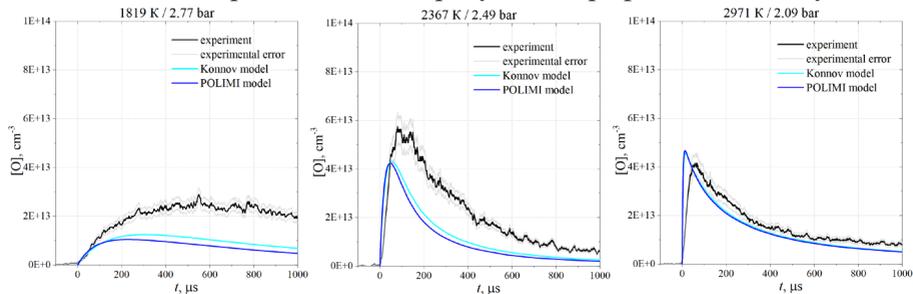


Рисунок 7. Численные и экспериментальные профили образования и потребления O-атомов в смеси 10 ррт n-пропанола + 10 ррт N₂O + Ar.

для каждого биотоплива с небольшим температурным шагом в 200-300 К. Сравнение численных и экспериментальных результатов показало, что предсказательные способности моделей сильно

различаются в зависимости от температурного диапазона, типа биотоплива и типа окислителя.

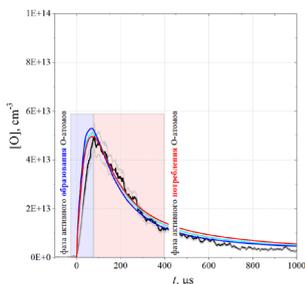
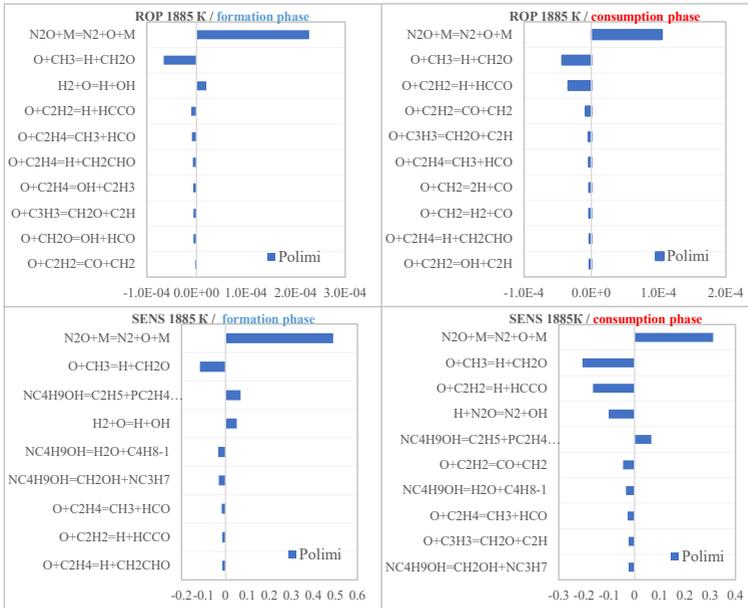


Рисунок 8. Пример выбора фаз образования и потребления для анализа.

Далее, для определения специфики протекающей кинетики окисления биотоплив, в разделе 3.3 приведены диаграммы анализов путей образования и чувствительности для каждой исследуемой смеси биотоплива с окислителем внутри каждого из НТ, СТ, ВТ и ДВТ (для фурановых топлив) диапазонов, которые проводились в фазах активного образования (синяя область – по времени образования локального пика концентрации $[O]_{\max}$) и потребления (красная область – преимущественно до точки падения $[O]_{\max}$ в e раз) атомарного кислорода (см. рисунок 8).

Примеры таких анализов показательно приведены для n-бутанола при низких температурах, рисунок 9; ROP – анализ реакционных путей, SENS – анализ чувствительности.

Рисунок 9. НТД. Верхние – ROP в [кмоль/м³/с];
нижние – нормализованные коэффициенты
чувствительности [O].



Результаты подобных анализов путей образования и чувствительности моделей были проведены для каждого биотоплива, и, в условиях окисления N₂O – сведены в таблицу 3, O₂ – в таблицу 4.

Таблица 3. Результаты кинетических анализов смесей с N₂O.

	Н-пропанол		И-пропанол		Н-бутанол		Н-пентанол		И-пентанол		Диметилэфир	
	КРП	КРЧ	КРП	КРЧ	КРП	КРЧ	КРП	КРЧ	КРП	КРЧ	КРП	КРЧ
HT	C ₂ H ₂ CH ₃	C ₂ H ₂ CH ₃ NO _x +M	CH ₃	CH ₃ +M NO _x	C ₂ H ₂ CH ₃	CH ₃ C ₂ H ₂ NO _x +M	C ₂ H ₂ CH ₃	C ₂ H ₂ CH ₃ NO _x +M	C ₂ H ₂ CH ₃	CH ₃ NO _x C ₂ H ₂ +M	CH ₃ -R	CH ₃ -R
CT	C ₂ H ₂ CH ₃	CH ₃ C ₂ H ₂ +M NO _x	CH ₃	CH ₃ +M NO _x	CH ₃ C ₂ H ₂ -R CH ₂	CH ₃ C ₂ H ₂ NO _x -R	C ₂ H ₂ CH ₃ -R CH ₂	C ₂ H ₂ CH ₃ NO _x +M	CH ₃ C ₂ H ₂ -R CH ₂	CH ₃ C ₂ H ₂ NO _x +M	-R CH ₃ CH ₂	-R CH ₃
BT	C ₂ H ₂ C ₂ H CH ₂ CH	+M C ₂ H ₂ CH ₃ C ₂ H CH ₂	-R CH ₂ C ₂ H ₂ CH	CH ₃ CH ₂ -R CH +M	C ₂ H ₂ -R C ₂ H CH ₂ CH	C ₂ H ₂ CH ₂ CH ₃ -R CH	C ₂ H ₂ CH ₃ NO _x +M	C ₂ H ₂ CH ₃ -R CH	C ₂ H ₂ C ₂ H CH ₃ -R +M	C ₂ H ₂ CH ₃ C ₂ H -R +M	-R CH ₂ C ₂ H ₂ CH CH ₃	CH ₂ O CH ₃ -R CH ₂ +M

*КРП – ключевые реакционные пути потребления атомарного кислорода через соответствующее соединение в порядке убывания его значимости (-R

– реакции ветвления цепи, приводящие к потреблению атомарного кислорода, +R – приводящие к образованию, +O₂ – мономолекулярный распад кислорода).

КРЧ – ключевая реакционная чувствительность к кинетике соответствующего соединения в порядке убывания его значимости (+M – чувствительность к специфическим реакциям мономолекулярного распада биотоплива, NO_x – азотной кинетике, -R – реакциям ветвления цепи, приводящим к потреблению атомарного кислорода, +R – к образованию, +O₂ – мономолекулярному распаду кислорода, OH^{}/CH^{*} – реакциям с участием возбужденных радикалов).

Таблица 4. Результаты кинетических анализов смесей с O₂.

Топливо / Диапазон	Н-пентанол		И-пентанол		Фуран		ТГФ	
	КРП	КРЧ	КРП	КРЧ	КРП	КРЧ	КРП	КРЧ
НТ	+R C ₂ H ₂ CH ₃	+R C ₂ H ₂ CH ₃ +M	+R CH ₃ C ₂ H ₂	CH ₃ +M +R C ₂ H ₂	+R C ₂ H ₂ CH ₂	+M +R -R OH [*] C ₂ H CH ₂	+R C ₂ H ₂ CH ₃ -R	+R +M C ₂ H ₂ CH ₃ -R
СТ	C ₂ H ₂ +R CH ₃	C ₂ H ₂ +R C ₃ H ₂ CH ₃ +M	+R C ₂ H ₂ CH ₃ CH ₂	C ₂ H ₂ +R C ₃ H ₂ CH ₃ +M	+R C ₂ H ₂ CH ₂ CH	+M C ₂ H ₂ +R CH C ₂ H CH ₂	+R C ₂ H ₂ -R CH ₂ C ₂ H CH	+R C ₂ H ₂ +M C ₂ H -R CH ₂
ВТ	C ₂ H ₂ +R C ₂ H CH	+R C ₂ H ₂ C ₃ H ₂ C ₂ H	C ₂ H ₂ +R C ₂ H CH ₂	+R C ₂ H ₂ C ₃ H ₂ +M C ₂ H	+O ₂ +R C ₂ H +M CH ₂	+O ₂ C ₂ H ₂ C ₂ H +R CH [*]	+R +O ₂ C ₂ H C ₂ H ₂ -R	+R C ₂ H C ₂ H ₂ +M CH ₂
ДВТ					+O ₂ C ₂ H CH ₂ -R	+O ₂ C ₂ H C ₂ H ₂ CH [*] CH ₂	+O ₂ C ₂ H +R CH CH	+O ₂ C ₂ H +R +M CH ₂

Таким образом, из обширных результатов детального анализа, кинетика ацетилена, показывающая определяющую роль в окислении практически всех исследуемых биотоплив по всех температурным режимам исследования, была выбрана для дальнейшего изучения. Дополнительно, поскольку было обнаружено, что мономолекулярная диссоциация O₂ становится основным источником атомов кислорода уже с 3000 К и имеет крайне высокую чувствительность для моделей, она также была выбрана для дальнейших исследований.

Так, четвертая глава диссертационной работы посвящена экспериментальному исследованию кинетики окисления ацетилена,

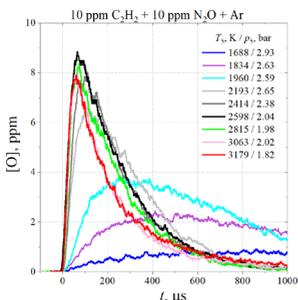


Рисунок 10. Профили образования и потребления атомов кислорода при окислении 10 ppm ацетилена с N_2O .

уточняющим прецизионным измерениям константы скорости диссоциации молекулярного кислорода и, в соответствии с полученными данными, общим рекомендациям по повышению предсказательных способностей моделей; модификации кинетической модели горения биотоплив Коннова [9].

Раздел 4.1 посвящен кинетике окисления ацетилена, где в разделе 4.1.1 сначала приведено заключение обзора литературы по его окислению, а затем представлены концентрационно-временные профили образования и потребления атомарного кислорода в смеси 10 ppm C_2H_2 + 10 ppm N_2O + Ar в диапазоне температур $1700-3200 \pm 50$ K и давлений $1.8-3 \pm 0.1$ бар, рисунок 10. Далее, в разделе 4.1.2 представлены результаты кинетического моделирования с применением дополнительной модели Гларборга [15] – представлены выборочно, согласно НТД, СТД и ВТД на рисунке 11. Модель Коннова [9] показывает существенные отклонения от экспериментальных данных и остальных моделей по мере роста температуры. В разделе 4.1.3 приведены сравнительные по моделям анализы чувствительности в НТД и ВТД, рисунок 12, с последующим детальным литературным анализом выявленных ключевых реакций.

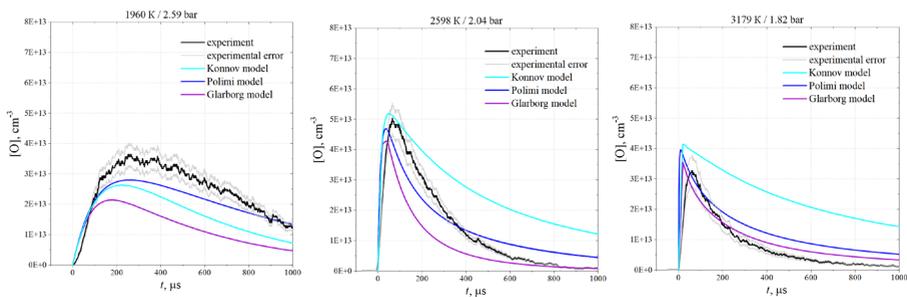


Рисунок 11. Численные и экспериментальные профили образования и потребления O-атомов в смеси 10 ppm C_2H_2 + 10 ppm N_2O + Ar.

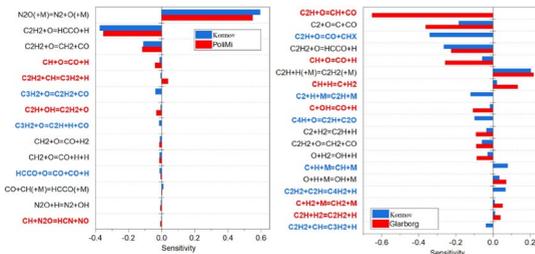


Рисунок 12. Чувствительность фазы активного образования – слева 0, 1960 К, фазы активного образования - справа 0, 3179 К.

окисления ацетилена и/или изомеров пропанола; модификация модели [9] привела к значительному улучшению её предсказательных способностей в воспроизведении динамики образования и потребления атомарного кислорода при окислении C₁-C₃ углеводородов – продемонстрировано сравнением предсказательных эффективностей старой и обновленной

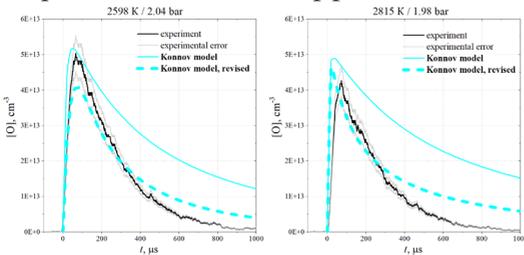


Рисунок 13. Сравнение предсказаний оригинальной и модифицированной моделей.

используемые в современных моделях горения выражения константы скорости диссоциации O₂, где показано, что они сильно отличаются между собой из-за отсутствия согласия в её измерениях и оценках. В разделе 4.2.3 приведены результаты экспериментальных измерений константы скорости диссоциации реакции O₂ + Ar = O + O + Ar в смесях 1.25-20 ppm O₂ в Ar, диапазоне температур 2500-5000 ± 50 К и давлений 1.5-2.5 ± 0.1 бар. Прецизионные измерения АРАС-методом позволили получить высокоточное выражение константы скорости диссоциации O₂

$$k_d(\pm 12\%) = 1.3 \cdot 10^{14} \cdot \exp\left(\frac{-108.950 \left[\frac{\text{kcal}}{\text{mole}}\right]}{RT}\right).$$

Опираясь на комплекс полученных данных по окислению биотоплив и ацетилена, в сотрудничестве с создателями модели горения Коннова [9], данная модель была пересмотрена с переоценкой 28 реакций, связанных с кинетикой окисления ацетилена, рисунок 13.

Раздел 4.2 посвящен диссоциации кислорода, где в разделе 4.2.1 приведено заключение обзора литературы по имеющимся измерениям и оценкам. Далее, в разделе 4.2.2 рассмотрены

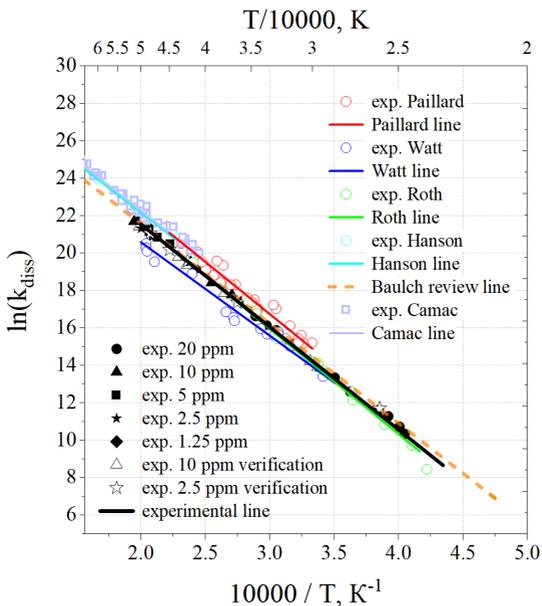


Рисунок 14. Диаграмма Аррениуса экспериментальных и литературных данных для константы скорости диссоциации реакции $O_2 + Ar = O + O + Ar$, k_{diss} в $cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$.

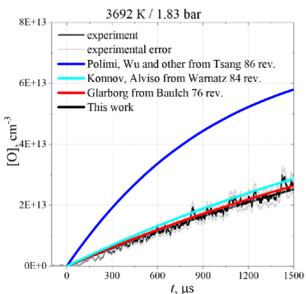


Рисунок 15. Скорость образования O -атомов согласно моделям.

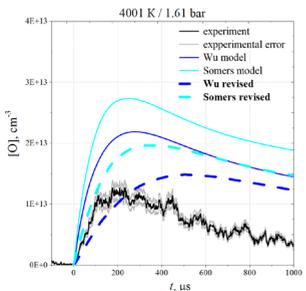


Рисунок 16. Прогнозы моделей с новой k_{diss} .

Полученные результаты значительно уточняют имеющиеся литературные данные, обладающие общим разбросом с фактором не менее 2. Также представлены результаты сравнений скоростей образования атомов кислорода согласно множеству современных моделей горения с настоящими измерениями, рисунок 15. Далее в разделе представлены результаты повторного моделирования с использованием уточненной в настоящей диссертации константы скорости диссоциации O_2 . Показано заметное приближение прогнозов моделей к эксперименту, что продемонстрировано на окислении фурана, рисунок 16. То есть использование авторами в своих моделях уточненной константы приведет к улучшению прогностических способностей их моделей, в особенности при повышенных температурах.

Результаты и выводы

1. Высокочувствительный прецизионный метод атомно-резонансной абсорбционной спектроскопии на высоковакуумной кинетической ударной трубе был успешно применен для измерения время-разрешенных абсорбционных профилей атомарного кислорода; такие профили были получены в ультраразбавленных смесях н-/и-пропанола, н-бутанола, н-/и-пентанола, диметилэфира, метана, фурана и тетрагидрофурана с O_2 и/или N_2O в качестве окислителя. Показано, что динамика образования и потребления атомов кислорода сильно зависит от вида биотоплива, типа окислителя и температурного режима окисления.

2. Получены новые экспериментальные данные по кинетике окисления перспективных биотоплив в широком диапазоне термодинамических условий в присутствии NO_x -химии.

3. С использованием наиболее современных кинетических моделей горения биотоплив проведены кинетические расчеты образования и потребления атомарного кислорода при соответствующих экспериментальных термодинамических и химических условиях окисления н-/и-пропанола, н-бутанола, н-/и-пентанола, диметилэфира, метана, фурана и тетрагидрофурана с O_2 и/или N_2O в качестве окислителя. Показано, что прогностические эффективности используемых моделей горения также сильно меняются в зависимости от биотоплива, окислителя и температурного режима окисления. Проведены интегральные анализы путей образования и чувствительности, которые позволили определить ключевые реакции окисления исследуемых биотоплив. Установлена определяющая роль кинетики окисления ацетилен и метильного радикала, также показано, что их кинетика ответственна за определяющее влияние на результаты моделей в прогнозировании потребления атомарного кислорода. Выявлена значительная, сильно отличающаяся между классами биотоплив, роль специфических реакций их первичного и вторичного разложений. Показано определяющее влияние кинетики мономолекулярной диссоциации O_2 на окисление исследуемых биотоплив при повышенных температурах.

4. Проведены эксперименты по исследованию кинетики окисления ацетилен в присутствии NO_x -химии в ультраразбавленных условиях в диапазоне температур $1700-3200 \pm 50$ К и давлений $1.9-3 \pm 0.1$ бар. На основании полученных данных модифицирована кинетическая

модель горения биотоплив Коннова при значительном улучшении ее предсказательной эффективности.

5. Проведены прецизионные измерения скорости мономолекулярной диссоциации O_2 при температурах от 2500 до 5000 ± 50 К и давлениях $1.5-2.5 \pm 0.1$ бар, которые позволили получить выражение константы скорости диссоциации $k_d(\pm 12\%) = 1.3 \cdot 10^{14} \cdot \exp\left(\frac{-108.950 \left[\frac{\text{kcal}}{\text{mole}}\right]}{RT}\right)$ с точностью, превышающей точность прошлых измерений не менее, чем в три раза.

Публикации автора по теме диссертации

1. Bystrov N.S., Alekseev V.A, Emelianov A.V., Eremin A.V., Yatsenko P.I., Konnov A.A High-temperature oxidation of acetylene by N_2O at high Ar dilution conditions and in laminar premixed $C_2H_2 + O_2 + N_2$ flames // Comb. Flame. 2022, Vol. 238, 111924.
2. Bystrov N.S., Capriolo G., Emelianov A.V., Eremin A.V., Yatsenko P.I., Konnov A.A. High-temperature oxidation of propanol isomers in the mixtures with N_2O at high Ar dilution conditions // Fuel 2021, Vol. 287, 119499.
3. N. Bystrov, A. Emelianov, A. Eremin, B. Loukhovitski, A. Sharipov, P. Yatsenko, Experimental study of high temperature oxidation of dimethyl ether, n-butanol and methane // Comb. Flame 218 (2020) 121–133.
4. Быстров Н. С., Емельянов А. В., Еремин А. В., Яценко П. И. Экспериментальное исследование реакции н-бутанола с кислородом за ударными волнами АРАС методом // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2019. Т.20, вып. 1.
5. Быстров Н. С., Емельянов А. В., Еремин А. В., Яценко П. И. Исследование кинетики окисления тетрагидрофурана за ударными волнами методом атомно-резонансной абсорбционной спектроскопии // Горение и взрыв, 2021, т. 14 №4, с. 30–45.
6. Bystrov N.S., Emelianov A.V., Eremin A.V., Yatsenko P.I. Refined data on O_2 dissociation rate measured by O-ARAS behind shock waves // Combustion and Explosion, 2023, V. 16, №1, P. 3-10.

Литература

1. British Petroleum Statistical Review of World Energy 2022 | 71st edition.
2. United States Environmental Protection Agency (EPA). Report on the Environment (ROE) / United States Environmental Protection Agency (EPA). – 2008.
3. International Energy Agency. World energy outlook 2022.

4. Effects of long-term exposure to air pollution on natural-cause mortality: an analysis of 22 European cohorts within the multicentre ESCAPE project / R. Beelen [et al.] // *The Lancet*. – 2014. – Vol. 383. – Effects of long-term exposure to air pollution on natural-cause mortality. – № 9919. – P. 785-795.
5. Covert T. Will We Ever Stop Using Fossil Fuels? / T. Covert, M. Greenstone, C.R. Knittel // *Journal of Economic Perspectives*. – 2016. – Vol. 30. – № 1. – P. 117-138.
6. Alcohol combustion chemistry / S.M. Sarathy [et al.] // *Progress in Energy and Combustion Science*. – 2014. – Vol. 44. – P. 40-102.
7. Westbrook C.K. Chemical Kinetic Modeling Study of the Effects of Oxygenated Hydrocarbons on Soot Emissions from Diesel Engines / C.K. Westbrook, W.J. Pitz, H.J. Curran // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2006. – Vol. 110. – № 21. – P. 6912-6922.
8. Wang H. Combustion kinetic model uncertainty quantification, propagation and minimization / H. Wang, D.A. Sheen // *Progress in Energy and Combustion Science*. – 2015. – Vol. 47. – P. 1-31.
9. An experimental and kinetic modeling study on nitric oxide formation in premixed C3 alcohols flames / G. Capriolo [et al.] // *Proceedings of the Combustion Institute*. – 2021. – Vol. 38. – № 1. – P. 805-812.
10. OpenSMOKE++: An object-oriented framework for the numerical modeling of reactive systems with detailed kinetic mechanisms / A. Cuoci [et al.] // *Computer Physics Communications*. – 2015. – Vol. 192. – OpenSMOKE++. – P. 237-264.
11. New reaction classes in the kinetic modeling of low temperature oxidation of n-alkanes / E. Ranzi [et al.] // *Combustion and Flame*. – 2015. – Vol. 162. – № 5. – P. 1679-1691.
12. Ignition delay time measurement and kinetic modeling of furan, and comparative studies of 2,3-dihydrofuran and tetrahydrofuran at low to intermediate temperatures by using a rapid compression machine / Y. Wu [et al.] // *Combustion and Flame*. – 2020. – Vol. 213. – P. 226-236.
13. A comprehensive experimental and detailed chemical kinetic modelling study of 2,5-dimethylfuran pyrolysis and oxidation / K.P. Somers [et al.] // *Combustion and Flame*. – 2013. – Vol. 160. – № 11. – P. 2291-2318.
14. GriMech3.0 / Gregory P. Smith [и др.].
15. Modeling nitrogen chemistry in combustion / P. Glarborg [et al.] // *Progress in Energy and Combustion Science*. – 2018. – Vol. 67. – P. 31-68.

