**TÓM TẮT THÔNG TIN VỀ LUẬN ÁN**

(khoảng 1 – 1.5 trang A4)

Tên đề tài luận án: Mô hình hóa và mô phỏng quá trình nhiệt phân các dẫn xuất họ furan

Ngành: Hóa Lý thuyết và Hóa lý

Mã số ngành: 62440119

Họ tên nghiên cứu sinh: Mai Văn Thanh Tâm

Khóa đào tạo: 2016

Người hướng dẫn khoa học: PGS.TS. Huỳnh Kim Lâm

Cơ sở đào tạo: Trường Đại học Khoa học Tự nhiên – ĐHQG-HCM

1. TÓM TẮT NỘI DUNG LUẬN ÁN:

Luận án đã sử dụng các công cụ tính toán tiên tiến, như tính toán cấu trúc điện tử và mô phỏng động học RRKM/ME, để xây dựng mô hình cơ chế động học chi tiết cho quá trình phân hủy nhiệt của phân tử furan và ethyl 2-furoate, được xem là nhiên liệu vận chuyển và phụ gia nhiên liệu tiềm năng. Luận án nghiên cứu các điều kiện khác nhau trong quá trình đốt cháy nhiên liệu. Kết quả chính bao gồm việc khảo sát toàn diện quá trình phân hủy nhiệt của furan, xác định cơ chế phản ứng, sản phẩm chính và các kết quả này hoàn toàn phù hợp với các đo đạc thực nghiệm. Tương tự, Luận án nghiên cứu quá trình phân hủy nhiệt của ethyl 2-furoate, làm sáng tỏ kênh phân hủy chính và tác động của áp suất đến hằng số tốc độ. Tóm lại, Luận án này mang lại những hiểu biết quan trọng về cơ chế phản ứng và các thông số nhiệt động học/động học của quá trình nhiệt phân nhiên liệu loại furan, góp phần vào việc mô hình hóa và mô phỏng trong tương lai của các ứng dụng đốt cháy liên quan đến furan.

2. NHỮNG KẾT QUẢ MỚI CỦA LUẬN ÁN:

- Nội dung thứ nhất tập trung vào quá trình phân hủy nhiệt phân tử furan trong khoảng điều kiện *T* = 800 – 2000 K và *P* = 0.001 – 100 atm. Các kênh phản ứng chính được xác định bằng các phương pháp tính toán cấu trúc điện tử phức hợp có độ chính xác cao bao gồm: W1U, CBS-APNO, CBS-QB3, G3, G3B3, và G4. Các giá trị động học ở các nhiệt độ (*T*) và áp suất (*P*) khác nhau cho quá trình nhiệt phân furan được tính toán bằng việc sử dụng kết hợp mô hình động học thống kê Master Equation kết hợp với thuyết Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus (RRKM/ME) với cách thức tiếp cận xác định (*deterministic*) và ngẫu nhiên (*stochastic*). Sự hiệu chỉnh cho hiệu ứng xoay bị chặn (hindered internal rotation – HIR) và hiệu ứng lượng tử chui hầm cũng được đưa vào các kết quả tính toán. Bên cạnh các kênh phản ứng đứt liên kết C-H, mô hình phản ứng cho thấy cơ chế nhiệt phân có liên quan đến các phản ứng chuyển vị nguyên tử H tạo ra các hợp chất trung gian *α*-carbene và *β*-carbene và các hợp chất này sẽ bị phân hủy và/hoặc đồng phân hóa tạo ra ba sản phẩm sau cùng: C2H2 + H2CO (**P1**), CH3CCH + CO (**P2**) và CH2CCH + HCO (**P3**). Các sản phẩm **P1** và **P2** là các sản phẩm chính ở *T* > 1300 K và các kênh sản phẩm **P3**, 2-furyl + H (**P4**) và 3-furyl + H (**P5**) không có vai trò quan trọng (trong vùng điều kiện khảo sát). Ngoài ra, mô hình tính toán cho thấy phản ứng phân hủy nhiệt furan xảy ra thông qua sự tạo thành hợp chất trung gian *β*-carbene với tỷ lệ đóng góp 85 – 91% về tổng sản phẩm tạo thành trong khoảng từ 1600 K đến 2000 K và ở áp suất 1 atm và kết quả này hoàn toàn phù hợp với các kết quả đo đạc thực nghiệm trước đó (Urness *et al*., *J. Chem. Phys.*, 2013, **139**, 124305). Các kết quả tính toán về hằng số tốc độ *k*(*T*, *P*) cho các kênh phản ứng và thông số nhiệt động học của các hợp chất liên quan là phù hợp tốt với kết quả thực nghiệm; do đó các dữ liệu được đề xuất trong nghiên cứu này có độ tin cậy cao và được kỳ vọng là sẽ có đóng góp quan trọng cho việc mô hình hóa và mô phỏng các ứng dụng đốt cháy liên quan đến phân tử furan trong tương lai. Ngoài ra, độ tin cậy và độ chính xác của các phương pháp tính toán cấu trúc điện tử khác nhau cho mục đích khảo sát động học cũng đã được đánh giá và thảo luận trong nghiên cứu này.

- Nội dung thứ hai tập trung vào cơ chế và động học chi tiết quá trình nhiệt phân của phân tử ethyl 2-furoate ở *T* = 500 – 1500 K và *P* = 0.001 – 10 atm bằng cách sử dụng phương pháp tính toán cấu trúc điện tử CCSD(T) & MP2(FC)//B3LYP/aug-cc-pVTZ và mô hình động học thống kê Master Equation kết hợp với thuyết Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus (RRKM/ME). Mô hình động học này được hiệu chỉnh cho hiệu ứng xoay bị chặn (hindered internal rotation – HIR) và hiệu ứng lượng tử chui hầm để đề xuất các giá trị động học có độ tinh cậy cao cụ thể là giá trị hằng số tốc độ tính toán rất phù hợp với dữ liệu thực nghiệm. Cơ chế phản ứng chi tiết quá trình nhiệt phân ethyl 2-furoate thể hiện những điểm chính sau (*i*) kênh phản ứng chính xảy ra thông qua trạng thái chuyển tiếp sáu tâm với rào cản năng lượng là 48.3 kcal/mol ở 0 K, dẫn đến sự hình thành sản phẩm C2H4 và acid 2-furoic và (*ii*) hằng số tốc độ tăng khi áp suất tăng, đặc biệt là ở nhiệt độ cao.

- Tóm lại, Luận án đã sử dụng kết hợp các công cụ tính toán hiện đại từ tính toán cơ bản cấu trúc điện tử (cho hệ phản ứng vi mô) để làm rõ cơ chế phản ứng và đề xuất các thông số động học, cùng với các thông số nhiệt động học, cho phản ứng phân hủy nhiệt (hệ phản ứng vĩ mô) của hai nhiên liệu loại furan tiêu biểu này. Do đó, Luận án kỳ vọng sẽ có những đóng góp quan trọng cho việc mô hình hóa và mô phỏng các ứng dụng đốt cháy liên quan đến phân tử furan trong tương lai.

3. CÁC ỨNG DỤNG/ KHẢ NĂNG ỨNG DỤNG TRONG THỰC TIỄN HAY NHỮNG VẤN ĐỀ CÒN BỎ NGỎ CẦN TIẾP TỤC NGHIÊN CỨU:

- Luận án sử dụng các công cụ tính toán hiện đại để xây dựng mô hình động học phản ứng chi tiết nhằm làm rõ cơ chế và đề xuất các thông số nhiệt động học/động học cho phản ứng phân hủy nhiệt của furan và ethyl 2-furoate, kỳ vọng đóng góp vào mô hình hóa và mô phỏng các ứng dụng đốt cháy nhiên liệu loại furan.

- Luận án có thể mở rộng phạm vi nghiên cứu đối với các phản ứng oxi hóa các nhiên liệu sinh học thế hệ mới này khơi mào bởi gốc tự do OH. Quá trình này rất quan trọng trong quá trình đốt cháy nhiên liệu ở nhiệt độ thấp (*T* ≤ 900 K). Gốc tự do OH được xem là tác nhân oxi hóa quan trọng nhất trong qua trình đốt cháy nhiên liệu. Do đó, những hiểu biết về cơ chế và động học chi tiết quá trình nhiệt phân (chủ yếu xảy ra ở nhiệt độ cao, *T* > 900 K) và quá trình oxi hóa khơi mào bởi gốc tự do OH sẽ góp phần đã nâng cao sự hiểu biết của chúng ta về những phản ứng này, cung cấp các thông tin quan trọng cho những nhà nghiên cứu, kỹ sư và nhà thiết kế làm việc trong lĩnh vực đốt cháy và công nghệ nhiên liệu thay thế.

|  |  |
| --- | --- |
| **TẬP THỂ CÁN BỘ HƯỚNG DẪN**(Ký tên, họ tên)PGS.TS. Huỳnh Kim Lâm | **NGHIÊN CỨU SINH**(Ký tên, họ tên)Mai Văn Thanh Tâm |

**XÁC NHẬN CỦA CƠ SỞ ĐÀO TẠO**

**HIỆU TRƯỞNG**

**THESIS INFORMATION**

(1 – 1.5 A4 pages)

Thesis title: Modeling and simulation of the thermal pyrolysis of furan derivatives.

Speciality: Theoretical and physical chemistry

Code: 62440119

Name of PhD Student: Mai Van Thanh Tam

Academic year: 2016

Supervisor: Associate Professor, PhD. Huynh Kim Lam

At: VNUHCM - University of Science

1. SUMMARY:

The dissertation utilizes advanced computational tools, such as electronic structure calculations and RRKM/ME kinetic simulations, to establish a comprehensive kinetic mechanism for the thermal decomposition of furan and ethyl 2-furoate, which are regarded as promising fuels in transportation and fuel additive applications. The research explored various conditions during fuel combustion. The main outcomes encompassed an extensive investigation into the thermal decomposition of furan, identification of reaction pathways, determination of primary products, and a complete agreement with experimental measurements. Similarly, the thermal decomposition of ethyl 2-furoate was investigated, elucidating the principal decomposition channels and the impact of pressure on the rate constants. In summary, this dissertation provides valuable insights into the reaction mechanisms and thermodynamic/kinetic parameters of furan-type fuel thermal decomposition, thereby contributing to future modeling and simulation of furan-related combustion applications.

2. NOVELTY OF THESIS:

- The first part of the thesis focuses on the thermal decomposition process of furan molecules under conditions ranging from *T* = 800 – 2000 K and *P* = 0.001 – 100 atm. The main reaction channels are determined using high-accuracy composite electronic structure calculation methods, including W1U, CBS-APNO, CBS-QB3, G3, G3B3, and G4. The kinetic values at different temperatures (*T*) and pressures (*P*) for the furan thermal decomposition process are calculated using a combined ME/RRKM (Master Equation/Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus) kinetic model with deterministic and stochastic approaches. Corrections for hindered internal rotation (HIR) and quantum tunneling effects are also incorporated into the computational results. In addition to the C-H bond cleavage reaction channels, the reaction model revealed thermal decomposition mechanisms involving H atom transfer reactions, resulting in the formation of *α*-carbene and *β*-carbene intermediates, which subsequently decomposed and/or isomerized to yield three final products: C2H2 + H2CO (**P1**), CH3CCH + CO (**P2**), and CH2CCH + HCO (**P3**). Products **P1** and **P2** are the major products at *T* > 1300 K, while the product channels **P3**, 2-furyl + H (**P4**), and 3-furyl + H (**P5**) play a minor role (within the investigated conditions). Furthermore, the computational model shows that the thermal decomposition of furan proceeds via the *β*-carbene intermediate with a contribution rate of 85 – 91% to the total product formation in the temperature range of 1600 K to 2000 K at 1 atm pressure, which is in good agreement with previous experimental measurements (Urness *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 2013, **139**, 124305). The calculated rate coefficients, *k*(*T*, *P*), and the thermodynamic properties of the species involved are found to be in good agreement with the experimental results. Therefore, the reported data in this work are highly recommended for future modeling and simulation of furan-related combustion applications. The performance of the considered electronic structure methods for kinetic purposes was also discussed.

- The second part of the thesis focuses on the detailed mechanism and kinetics of the thermal decomposition process of ethyl 2-furoate molecules at *T* = 500 – 1500 K and *P* = 0.001 – 10 atm using the CCSD(T) & MP2(FC)//B3LYP/aug-cc-pVTZ electronic structure calculation method and the Master Equation/Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus (RRKM/ME) kinetic model. This kinetic model considered the hindered internal rotation (HIR) and quantum tunneling effects to propose highly reliable kinetic values, specifically the computed rate constants that are in good agreement with experimental data. The mechanism details are revealed as (*i*) the major decomposition channel occurs via a six-center transition state with the barrier energy of 48.3 kcal/mol at 0 K, leading to the formation of C2H4 and 2-furoic acid and (*ii*) pressure has a slightly positive effect on the rate constant, particularly at the high temperatures.

- In brief, the dissertation used a combination of modern computational tools from electronic structure calculations (for microscopic scales) to clarify the reaction mechanism and propose kinetic parameters, together with the thermodynamic ones (macroscopic scales), for the thermal decomposition reactions of these two typical furan-type fuels. Therefore, the dissertation is expected to be of significant contributions to future modeling and simulation of furan-related combustion applications.

3. APPLICATIONS/ APPLICABILITY/ PERSPECTIVE:

- The dissertation utilized *state-of-the-art* computational tools to elucidate the mechanisms and proposed thermodynamic/kinetic parameters for the thermal decomposition reactions of furan and ethyl 2-furoate, with the expectation of contributing to the modeling and simulation of combustion applications involving furan-based fuels.

- The dissertation can expand the scope of research to include the oxidation reactions of these new generation biofuels initiated by OH radicals. This process is crucial in low-temperature fuel combustion (*T* ≤ 900 K). The OH radicals are considered the most important oxidizing agent in fuel combustion processes. Therefore, understanding the detailed mechanisms and kinetics of the thermal decomposition process (mainly occurring at high temperatures, *T* > 900 K) and the OH-initiated oxidation process will contribute to enhancing our understanding of these reactions and provide valuable information for researchers, engineers, and designers working in the fields of combustion and alternative fuel technologies.

|  |  |
| --- | --- |
|  **SUPERVISOR**Associate Professor, PhD. Huynh Kim Lam | **PhD STUDENT**Mai Van Thanh Tam |

**CONFIRMATION**

**UNIVERSITY OF SCIENCE**

**PRESIDENT**