

На правах рукописи

Коршунова Майя Ручировна

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ БИОТОПЛИВНЫХ ДОБАВОК НА
ОБРАЗОВАНИЕ ПОЛИАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ И САЖИ
ПРИ ПИРОЛИЗЕ ЭТИЛЕНА**

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 Объединенном институте высоких температур Российской академии наук (ОИВТ РАН)

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник лаборатории №19
неравновесных процессов ФГБУН ОИВТ РАН
Михеева Екатерина Юрьевна

Официальные оппоненты: кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник лаборатории
кинетики процессов горения
ФГБУН Института химической кинетики и
горения им. В.В. Воеводского
Сибирского отделения РАН
Князьков Денис Анатольевич

доктор физико-математических наук,
главный научный сотрудник лаборатории
окисления углеводородов
ФГБУН Федерального исследовательского центра
химической физики им. Н.Н. Семенова РАН
Власов Павел Александрович

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
Московский государственный университет имени
М.В. Ломоносова
г. Москва

Защита состоится «18» октября 2023г. в 11 часов 00 мин. на заседании диссертационного совета 24.1.193.01 (Д 002.110.02), созданного на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Объединенного института высоких температур, по адресу 125412, г. Москва, Ижорская ул., д. 13, стр. 2., экспозал.

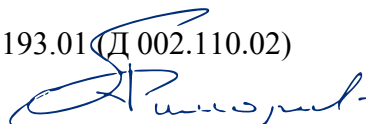
С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального государственного бюджетного учреждения науки Объединенного института высоких температур: <http://jiht.ru/science/dissert-council/>.

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 « » 2023 г.

Ученый секретарь диссертационного совета 24.1.193.01 (Д 002.110.02)

кандидат физико-математических наук



А.В. Тимофеев

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследований

Исследования формирования углеродных наночастиц и полиароматических углеводородов (ПАУ) – основных предшественников образования конденсированной фазы углерода по современным представлениям, важны как с фундаментальной, так и с практической точек зрения. Описание процессов сажеобразования необходимо для грамотного моделирования работы двигательных устройств, использующих углеводородные топлива; ПАУ и углеродные наночастицы канцерогенны и токсичны для человека [1], являются загрязнителями окружающей среды [2]; в тоже время, технический углерод является коммерческим продуктом и активно используется в химической промышленности [3]. С момента первых попыток описать сажеобразование, модели активно развивались [4], в том числе с точки зрения понимания процессов образования и роста ПАУ [5]. Для построения моделей сажеобразования и их валидации нужны экспериментальные данные о концентрации промежуточных соединений при пиролизе и окислении топлива, распределении образующихся углеродных наночастиц по размерам, величине объемной доли сажи и т.д. В настоящее время накоплено большое количество экспериментальных работ по исследованию сажеобразования [6], были предложены различные теории и кинетические модели [7]. Однако механизм образования сажи и ее предшественников – ПАУ, до сих пор изучен не до конца. Прогресс в понимании сажеобразования сильно ограничивается трудностью экспериментальной диагностики ПАУ *in situ* [8]. Оптические методы диагностики, особенно с применением различных лазерных методик, наиболее подходят для указанных целей и широко применяются среди исследователей [8], [9].

Рассмотрение влияния кислородсодержащих биотоплив как добавок к углеводородному топливу на процессы сажеобразования – другая актуальная сторона таких исследований. Ввиду ограниченности запасов полезных ископаемых, а также широко обсуждаемой повестки климатических изменений активно ведутся поиски альтернативных возобновляемых видов топлив, среди которых особенно выделяются кислородсодержащие биотоплива. Производство таких топлив при переработке биомасс может снизить выбросы парниковых газов или вовсе достичь углеродной нейтральности, а присутствие в молекуле кислорода интенсифицировать окисление и снизить количество образующихся конденсированных частиц сажи. Исследованию влияния добавок кислородсодержащих биотоплив на сажеобразование при горении посвящено большое количество экспериментальных работ. Однако при работе реальных устройств могут возникать условия пиролиза, например, ввиду недостатка/неравномерного распределения окислителя, или при попадании топливной смеси на относительно холодные стенки конструкций. При пиролизе и горении влияние добавки биотоплива на сажеобразование может

существенно отличаться, поэтому исследования влияния добавок биотоплив на сажеобразование в условиях пиролиза являются актуальными.

Разработанность темы исследований

Изучение сажеобразования активно ведется с 1980-х годов. С тех пор были разработаны кинетические механизмы образования первого ароматического кольца, дальнейшего роста ПАУ и сажи [4], [7], [10], подходы к реализации численных методов решений задач сажеобразования [11]–[13]. Однако, ряд вопросов до сих пор не находит однозначного ответа, например, переход углерода из газовой фазы в конденсированную [10]. Среди разных групп исследователей выдвигаются гипотезы о возможных зародышах: от пирена $C_{16}H_{10}$ до гораздо более крупных молекул [14], [15], и физико-химических механизмах, приводящих к нуклеации углеродных наночастиц. Среди разных углеводородов этилен C_2H_4 по совокупности характеристик является наиболее удобным для исследования сажеобразования [13], [14], [16], дополнительным плюсом является факт того, что иерархически, кинетические механизмы горения углеводородов строятся на химической кинетике C_1 - C_3 углеводородов.

Для понимания процессов образования углеродных наночастиц, важным звеном является исследование формирования и роста промежуточных соединений – полиароматических углеводородов. Оптическая диагностика ПАУ в настоящее время представляет большую сложность в связи с огромным разнообразием молекул и отсутствием достаточной информации по их оптическим свойствам. Лазерно-индуцированная флуоресценция (ЛИФ) – один из методов оптической диагностики ПАУ. Максимум спектра ЛИФ связан с размером ПАУ: с увеличением массы молекулы спектр ЛИФ ПАУ сдвигается в область больших длин волн. Оптическая диагностика образования разных классов ПАУ методом ЛИФ в пламенах осуществляется при помощи регистрации излучения на определенных длинах волн: 350 нм – для ПАУ из 2-3 колец, 400 нм – для 4х, 450-500 нм – для более крупных ПАУ [8], [17]. Для детальных исследований диагностика ЛИФ в пламенных реакторах часто комбинируется с методами масс-спектрометрии и газовой хроматографией. Диагностика ПАУ остается сложной задачей в условиях высоких температур из-за расширения полос ЛИФ, поэтому получение спектральных свойств ЛИФ ПАУ при повышенных температурах особенно актуально [8].

В литературе широко представлен класс работ по изучению влияния кислородсодержащих биотопливных добавок на процессы сажеобразования [18], [19]. В целом среди таких исследований наблюдается тенденция снижения образования ПАУ и углеродных наночастиц, однако единого мнения, объясняющего механизм такого влияния, нет, и в некоторых условиях такие добавки оказывают промотирующее влияние на указанные процессы.

Цели и задачи работы

Цель работы – исследование влияния добавок кислородсодержащих биотоплив на процессы сажеобразования при пиролизе этилена.

Задачи работы:

1. Реализовать комплексную диагностику формирования ПАУ и углеродных наночастиц методами лазерно-индуцированной флюоресценции (ЛИФ), лазерно-индуцированной инкандесценции (ЛИИ) и лазерной экстинкции в условиях пиролиза углеводородов в ударной трубе.
2. Экспериментально исследовать эволюцию спектров ЛИФ ПАУ в зависимости от температуры и стадии протекания реакции при пиролизе этилена с добавками биотоплив: линейных и циклических эфиров (диметилового эфира, диэтилового эфира, диметоксиметана и тетрагидрофурана). Оценить влияние добавок выбранных кислородсодержащих биотоплив на сигналы ЛИФ ПАУ.
3. Экспериментально исследовать формирование углеродных наночастиц методами лазерной экстинкции и ЛИИ при пиролизе этилена с добавками биотоплив: спиртов (метанола, бутанола), линейных и циклических эфиров (диметилового эфира, диэтилового эфира, диметоксиметана, фурана и тетрагидрофурана). Установить характер влияния добавок выбранных кислородсодержащих биотоплив на формирование конденсированной фазы углерода.
4. Провести численное моделирование для оценки тепловых и кинетических эффектов влияния кислородсодержащих биотоплив на формирование ПАУ и сажи при пиролизе этилена. Установить пути реакций образования ПАУ в исследованных смесях.

Научная новизна работы

При выполнении данной работы для исследования образования ПАУ и углеродных наночастиц были получены следующие результаты:

1. Метод ЛИФ в ударно-трубном эксперименте впервые применен для регистрации спектров ЛИФ различных классов ПАУ. Измерения проведены в спектральном диапазоне 250-600 нм в смесях этилена с добавками кислородсодержащих биотоплив (диметилового эфира, диэтилового эфира, диметоксиметана и тетрагидрофурана), в зависимости от температуры и стадии протекания реакции.
2. При помощи метода ЛИИ получены температурные зависимости размеров образующихся углеродных наночастиц в диапазоне 2100-2660 К, проведено сопоставление результатов измерений размеров методом ЛИИ с результатами измерений размеров образцов углеродных наночастиц на просвечивающем электронном микроскопе. Впервые проанализировано влияние добавок кислородсодержащих биотоплив (метанола, бутанола, диметилового эфира,

диэтилового эфира, диметоксиметана, фурана и тетрагидрофурана) на размеры образующихся углеродных наночастиц при пиролизе этилена.

3. Методом лазерной экстинкции на длинах волн 405 нм и 633 нм получены температурные зависимости оптической плотности исследуемых реагирующих газовых смесей, выявлена различная склонность кислородсодержащих биотоплив (метанола, бутанола, диметилового эфира, диэтилового эфира, диметоксиметана, фурана и тетрагидрофурана) к сажеобразованию и их влияние на формирование крупных ПАУ и конденсированной фазы при пиролизе этилена.

4. Проведен численный кинетический расчет, на основании результатов которого, опираясь на полученные экспериментальные зависимости, были определены кинетические пути влияния кислородсодержащих биотоплив на формирование ПАУ при пиролизе этилена.

5. На основе полученных экспериментально и численно результатов показано, что в условиях пиролиза выбранные добавки кислородсодержащих биотоплив, а именно: спирты (метанол, бутанол), линейные (диметиловый эфир, диэтиловый эфир, диметоксиметан) и циклические эфиры (фуран и тетрагидрофуран) ускоряют процессы распада этилена и промотируют сажеобразование, за счет образования метильного CH_3 и этильного C_2H_5 радикалов, а также пропилена C_3H_6 в случае бутанола.

Теоретическая и практическая значимость

Данные о ЛИФ ПАУ при различных температурах, в совокупности с температурными зависимостями оптической плотности исследованных смесей и размеров образующихся углеродных наночастиц могут представлять теоретическую значимость с точки зрения развития кинетических моделей сажеобразования и использоваться при валидации разрабатываемых моделей для кислородсодержащих биотоплив. С практической точки зрения, полученные экспериментальные данные ЛИФ различных классов ПАУ могут использоваться для развития средств их оптической диагностики, а температурные зависимости размеров образующихся наночастиц и распределения частиц по размерам – для разработки процессов промышленного производства сажи с заданными свойствами.

Методология и методы исследования

В качестве экспериментального стенда для исследований использовалась ударная труба стандартной конструкции «ИРИС», располагающаяся в лаборатории «Неравновесных процессов» ОИВТ РАН. Диагностика ПАУ производилась методом лазерно-индуцированной флюоресценции при помощи Nd:YAG лазера (длина волны 266 нм) и ICCD камеры в спектральном диапазоне 250-600 нм. Этот метод использовался для установления образующихся классов ПАУ в зависимости от температуры, стадии протекания реакции и состава исследуемой смеси. Измерения оптической плотности реагирующих газовых смесей проводились методом лазерной экстинкции при помощи диодного и He-Ne лазеров на длинах

волн 405 нм и 633 нм соответственно. Измерения на длине волны 405 нм позволяют диагностировать формирование крупных молекул ПАУ и сажи, а на 633 нм – только сажи. Для измерения размеров образующихся углеродных наночастиц методом лазерно-индуцированной инкандесценции использовался Nd:YAG лазер (длина волны 1064 нм) и ФЭУ для регистрации сигналов инкандесценции на длинах волн 450 нм и 670 нм, а также программное обеспечение, разработанное в лаборатории «Неравновесных процессов» ОИВТ РАН. Помимо этого, для измерения размеров образующихся частиц, образцы углеродных наночастиц исследовались на просвечивающем электронном микроскопе марки FEI Osiris, расположенном в Центре коллективного пользования ФНИЦ «Кристаллографии и фотоники» РАН.

Для численного моделирования процессов сажеобразования использовалась программа OpenSMOKE++ [20], и кинетическая модель, описывающая пиролиз и окисление этилена [13]. Для описания процессов сажеобразования в присутствии добавок биотоплив, модель была дополнена блоками реакций пиролиза выбранных веществ из работ [21]–[23]. Численное моделирование использовалось для оценки изменения температуры в реагирующих газовых смесях, установления путей химических реакций роста ПАУ и анализа влияния кислородсодержащих биотопливных добавок на процесс сажеобразования.

Научные положения, выносимые на защиту

- Результаты измерений спектров ЛИФ ПАУ в диапазоне 250-600 нм, оптической плотности на длинах волн 405 нм и 633 нм, и размеров углеродных наночастиц при пиролизе смеси 5% C_2H_4 в Ar с добавками 0,5-1% спиртов CH_3OH/C_4H_9OH , линейных эфиров $CH_3OCH_3/C_2H_5OC_2H_5/CH_3OCH_2OCH_3$ и циклических эфиров C_4H_4O/C_4H_8O за отраженными ударными волнами в температурных диапазонах от 1630 до 2600 К.
- Ускорение образования различных классов ПАУ и сажи при пиролизе этилена в присутствии добавок биотоплив.
- Склонность биотоплив к сажеобразованию в условиях пиролиза: наименьшая – у метанола CH_3OH , бутанола C_4H_9OH и диметоксиметана $CH_3OCH_2OCH_3$, средняя – у диэтилового эфира $C_2H_5OC_2H_5$ и тетрагидрофурана C_4H_8O , высокая – у фурана C_4H_4O .
- Результаты численного моделирования процессов сажеобразования при пиролизе этилена с добавками кислородсодержащих биотоплив, а именно: рассчитано изменение температуры реагирующей газовой смеси относительно начальной за ОУВ, установлены пути химических реакций роста ПАУ, выявлены ключевые химические реакции влияния биотоплив на формирование ПАУ.

Степень достоверности результатов

Достоверность представленных в диссертационной работе результатов и заключений обусловлена использованием современных экспериментальных средств диагностики и методов

численного моделирования. В ходе выполнения работ соблюдалась методология проведения эксперимента, измерения характеризовались воспроизводимостью полученных результатов и их согласием с проведенным численным моделированием. Достоверность результатов подтверждается согласием с имеющимися литературными сведениями. Значимость обсуждений и выводов в работе была признана мировым научным сообществом, что подтверждается 5 публикациями в рецензируемых журналах (в том числе, в двух журналах Q1: WoS – Combust.Flame, Proceed.Combust.Inst).

Личный вклад автора

Личный вклад автора является определяющим. Автор принимал активное участие в постановке задачи, планировании исследований, проведении экспериментов и численного моделирования, обсуждении результатов и подготовке публикаций по теме диссертационной работы. Все результаты и положения, выносимые на защиту, представленные в диссертации, получены лично автором, либо при его активном участии.

Апробация результатов

Результаты по материалам диссертации докладывались на различных международных и российских научных конференциях: XXXV, XXXVII International Conference on Equations of State for Matter (Эльбрус, Россия, 2020, 2022); XV, XVI Всероссийский симпозиум по горению и взрыву (Москва, Россия, 2020; Суздаль, Россия, 2022); XXXVI International Conference on Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter (Эльбрус, Россия, 2021); XI Всероссийская конференция с международным участием «Горение топлива: теория, эксперимент, приложения» (Новосибирск, Россия, 2021); 15 Научной конференции отдела горения и взрыва ФИЦ ХФ РАН (Москва, Россия, 2022); 2nd International Conference on Physics and Chemistry of Combustion and Processes in Extreme Environments (Самара, Россия, 2022); 39th International Symposium on Combustion (Vancouver, Canada, 2022).

Публикации

По материалам диссертационной работы опубликовано 5 научных статей в рецензируемых научных изданиях, из которых 5 статей принадлежат журналам из списка ВАК РФ. (Список публикаций приведен в конце автореферата).

Соответствие специальности 1.3.14 – теплофизика и теоретическая теплотехника

Экспериментальные и расчетные исследования кинетики формирования ПАУ и образования конденсированной фазы углерода при пиролизе углеводородов соответствуют направлениям 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» и п.4 «Неоднородные аэродисперсные системы» в соответствии с паспортом специальности 1.3.14.

Структура и объем диссертации

Диссертация включает введение, 4 главы, заключение, список литературы (232 наименований) и 2 приложения. Работа изложена на 136 страницах машинописного текста, содержит 108 рисунков и 2 таблицы с учетом приложения.

Основное содержание работы

Во введении дано обоснование актуальности темы диссертации, освещена степень разработанности темы, сформулированы цели и задачи исследования, отражена научная новизна и практическая значимость работы, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе выполнен всесторонний обзор научной литературы, посвященной вопросам сажеобразования: кинетических путей образования первого ароматического кольца и дальнейшего роста ПАУ, особенностей сажеобразования при пиролизе этилена, экспериментальных средств оптической диагностики и методов численного моделирования, влияния современных кислородсодержащих биотопливных добавок на процессы сажеобразования. Проанализировав литературные сведения, было показано, что несмотря на большое количество исследовательских работ, физико-химические механизмы сажеобразования при пиролизе и горении различных углеводородов изучены не до конца. Поэтому экспериментальные данные по температурным зависимостям ЛИФ ПАУ, оптических плотностей и размеров углеродных наночастиц, полученные в широком температурном диапазоне, необходимы для дальнейших построений более точных кинетических моделей.

Вторая глава посвящена описанию принципа работы ударных труб и реализации экспериментов на ударной трубе ИРИС в ОИВТ РАН. Данная установка – ударная труба стандартной конструкции, оснащенная системой вакуумирования и газоподвода, а также исследовательским сечением, в котором перпендикулярно друг другу установлено четыре окна для реализации оптических методов диагностики. Исследовательские смеси приготавливались манометрическим способом и разбавлялись аргоном (94-99% разбавления). Составы исследованных смесей представлены в таблице 1. В качестве «модельного» углеводорода использовался этилен, а в качестве кислородсодержащих биотопливных добавок выступали следующие вещества: спирты (метанол CH_3OH и бутанол C_4H_9OH), линейные эфиры (диметиловый CH_3OCH_3 , диэтиловый $C_2H_5OC_2H_5$ и диметоксиметан $CH_3OCH_2OCH_3$) и циклические эфиры (фуран C_4H_4O и тетрагидрафуран C_4H_8O). Расчет параметров за ударной волной (УВ) проводился в рамках одномерной газодинамической модели без учета протекания химических реакций, при помощи измерения скорости падающей УВ по 2 пьезоэлектрическим

датчикам давления. Все измерения проводились за отраженными ударными волнами, в диапазоне температур $T_{OVB} = 1630-2600$ и давлений $p_{OVB} = 2,3-4,2$ атм.

Таблица 1. Состав исследованных смесей и параметры проведенных экспериментов.

Газовая смесь	Давление за ОУВ, P_{OVB} , атм	Температура за ОУВ, T_{OVB} , К	Обозначение
5% C_2H_4 в Ar	2,4-3,6	2030-2500	смесь 1
5% C_2H_4 + 1% CH_3OH в Ar	3,0-3,6	2030-2510	смесь 2
5% C_2H_4 + 1% C_4H_9OH в Ar	2,9-3,5	2010-2435	смесь 3
2,5% C_4H_8O в Ar	3,1-4,2	1490-2410	
4% C_2H_4 + 0,5% C_4H_8O в Ar / 5% C_2H_4 + 1% C_4H_8O в Ar	3,2-4,0 / 2,7-3,4	1725-2055 / 2120-2510	смесь 7
5% CH_3OCH_3 в Ar	2,9-3,6	1940-2340	
4% C_2H_4 + 1% CH_3OCH_3 в Ar / 5% C_2H_4 + 1% CH_3OCH_3 в Ar	3,0-3,7 / 2,6-3,4	1705-2550 / 2025-2610	смесь 10
2,5% $C_2H_5OC_2H_5$ в Ar	2,7-3,5	2000-2380	
4% C_2H_4 + 0,5% $C_2H_5OC_2H_5$ в Ar / 5% C_2H_4 + 1% $C_2H_5OC_2H_5$ в Ar	3,0-3,8 / 2,3-3,1	1650-2355 / 2095-2660	смесь 13
3,5% $CH_3OCH_2OCH_3$ в Ar	2,9-3,5	1845-2340	
4% C_2H_4 + 0,7% $CH_3OCH_2OCH_3$ в Ar / 5% C_2H_4 + 1% $CH_3OCH_2OCH_3$ в Ar	2,9-3,8 / 2,6-3,5	1685-2305 / 1985-2455	смесь 16
1% C_4H_4O в Ar	3,0-4,2	1630-2040	
5% C_2H_4 + 1% C_4H_4O в Ar	2,5-3,4	1890-2550	

В разделе 2.2 приводятся теоретические основы используемых методов оптической диагностики: ЛИФ, ЛИИ и лазерной экстинкции, а также схемы их реализации (рис.1).

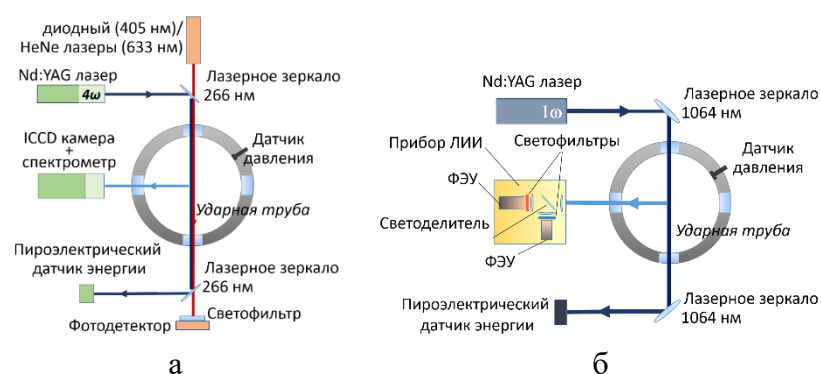


Рисунок 1. Схема оптической диагностики методом ЛИФ (а – зеленые элементы), лазерной экстинкции (а – оранжевые элементы) и ЛИИ (б).

Интерпретация полученных сигналов ЛИФ ПАУ строилась на зависимости положения спектра ЛИФ от размера молекулы (см. рис. 2). Поскольку регистрируемый сигнал ЛИФ представляет собой сумму сигналов от различных компонент, концентрация которых неизвестна, а спектры различных соединений ПАУ перекрывают друг друга и амплитуда ЛИФ тех или иных компонент различна, такие измерения носят качественный характер.

Достоинство измерений ЛИФ ПАУ при пиролизе углеводородов в ударной трубе – возможность широкого варьирования температуры и времени реакции. Синхронизация измерений ЛИФ с моментом прохождения ОУВ осуществлялась с помощью генератора импульса и задержек. В данной работе измерения осуществлялись с задержками 153 мкс и 1153 мкс относительно фронта ОУВ.

Количественные измерения размеров частиц методом ЛИИ производились путем аппроксимации время-разрешенного сигнала излучения лазерно-нагретых частиц (рис.3) расчетной зависимостью при варьировании среднего размера и геометрического отклонения от среднего размера. Модель ЛИИ основана на решении уравнений сохранения энергии и массы для сферической частицы и учитывает процессы лазерного нагрева и конвективного, радиационного охлаждения, а также охлаждения испарением. Измерения размеров проводились через 1,5 мс после прохождения фронта ОУВ. Помимо метода ЛИИ, для определения размеров образующихся углеродных наночастиц применялся метод отбора проб и их анализа на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ). Для этого образцы осевших на стенки ударной трубы частиц сажи собирались на специальную медную подложку после эксперимента. После статистической обработки полученных микрофотографий была получена гистограмма распределения наночастиц по размерам, которая аппроксимировалась логнормальной функцией распределения. Результаты, полученные при помощи метода ПЭМ, находятся в хорошем согласии с результатами, полученными методом ЛИИ.

Метод лазерной экстинкции основывается на связи ослабления зондирующего излучения с объемной долей поглощающих компонент по закону Ламберта-Бугера-Бера (1). В рамках приближения Рэля, когда размер поглощающих частиц много меньше длины зондирующего излучения, рассеиванием можно пренебречь, и выражение для коэффициента экстинкции в случае поглощения углеродными наночастицами выглядит как (2).

$$I_0/I_t = \exp(l * f_V * k_{ext}(\lambda, E(m, d))) \quad (1)$$

$$k_{ext}(\lambda, E(m, d)) = -\frac{6\pi}{\lambda} * E(m) \quad (2)$$

где I_0, I_t – падающий и прошедший сигнал лазерного излучения, l – длина оптического пути, f_V – объемная доля поглощающих частиц; k_{ext} – коэффициент экстинкции, зависящий от $E(m)$ – функция коэффициента преломления углеродных наночастиц m , λ – длина волны зондирующего излучения; d – характерный размер частиц.

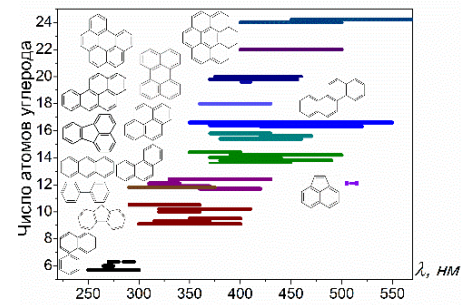


Рисунок 2. Литературные данные по спектрам ЛИФ ПАУ в зависимости от числа атомов углерода.

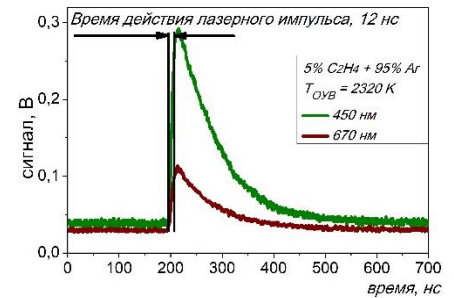


Рисунок 3. Осциллограмма сигнала ЛИИ на длинах волн 450 нм и 670 нм, полученная при пиролизе смеси 5% C_2H_4 в Ar .

На настоящий момент нет однозначных данных о зависимости оптических свойств частиц от их размера и внутренней структуры [25]. Поэтому в данной работе при анализе процессов образования сажи и крупных ПАУ применялась величина оптической плотности среды D (3).

$$D = \frac{\ln(I_0/I_t)}{c * l} \quad (3)$$

c – концентрация атомов углерода в смеси.

Нормировка на концентрацию атомов углерода необходима для возможности сравнения величины оптической плотности в смесях с разным количеством атомов углерода. Измерения лазерной экстинкции проводились на длинах волн 405 нм и 633 нм. Предполагалось, что на

длине волны 405 нм зондирующее излучение поглощали крупные ПАУ и углеродные наночастицы, а на 633 нм – только углеродные наночастицы. Для оценки вклада углеродных наночастиц в поглощение на 405 нм проводилась оценка зависимости коэффициента экстинкции k_{ext} от длины волны в соответствии с формулой (2) по измерениям поглощения на 633 нм, где поглощает только конденсированная фаза.

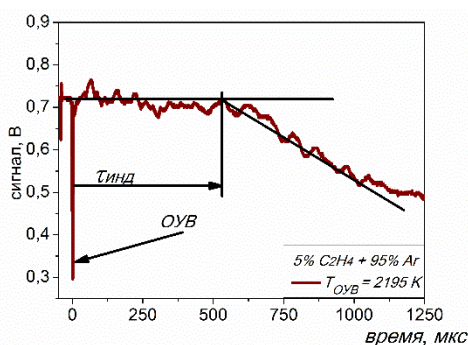


Рисунок 4. Оциллограмма экстинкции на длине волны 633 нм, полученная в смеси 5% C_2H_4 в Ar , при $T_{OVB} = 2195 K$.

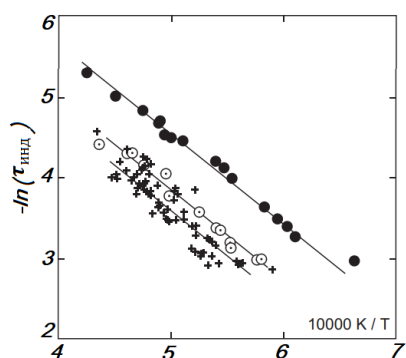


Рисунок 5. Температурная зависимость периодов индукции в координатах Аррениуса из работы [24] для разных углеводородов.

При помощи измерений лазерной экстинкции на длине волны 633 нм были измерены периоды индукции $\tau_{инд}$ появления конденсированной фазы углерода (см. рис. 4). Строя температурную зависимость периодов индукции в координатах Аррениуса, при помощи зависимости (4), по углу наклона кривой можно определить эффективную энергию активации начальных реакций пиролиза исследуемой смеси (рис. 5) [24]:

$$1/\tau_{инд} = A \exp(-E_{эфф}/RT) * c^{-1} \quad (4)$$

$\tau_{инд}$ – период индукции появления конденсированной фазы, A – предэкспоненциальный множитель, $E_{эфф}$ – эффективная энергия активации начальных реакций пиролиза, R – универсальная газовая постоянная, T – температура, c – концентрация атомов углерода в смеси.

Помимо экспериментальных исследований, в данной работе проводилось кинетическое моделирование. Процессы, протекающие в ударной трубе, могут описываться как реактором постоянного объема, так и реактором постоянного давления. Для изотермической реакции первого порядка время достижения заданного преобразования реагента одинаково для обоих реакторов. В противном случае, для достижения одинаковой степени превращения в реакторе постоянного давления требуется больше времени, поскольку объем увеличивается по мере протекания реакции, что приводит к уменьшению концентрации реагента и снижению скорости реакции. Из-за теплопоглощения на распад этилена, возникают существенные

эндотермические эффекты, выражающиеся в падении температуры относительно начальной за ОУВ, что в случае расчета с использованием реактора постоянного давления может усилить эффект снижения скорости протекающих реакций, и как следствие, привести к занижению концентрации реагентов. Поэтому в качестве реактора был выбран реактор постоянного объема. Для описания процессов сажеобразования была выбрана кинетическая модель *CRECK* [13]. Авторы проводили валидацию данной модели по экспериментальным данным горения этилена, в работе [25] показано, что среди различных схем сажеобразования, выбранная схема [13] позволяет достичь хорошего согласия с экспериментальными результатами. Для решения системы уравнений баланса фракций частиц, численно описывающей процессы коагуляции, в данной модели применяется дискретный секционный подход, в рамках которого сажа рассматривается как сумма углеводородных соединений, их взаимодействие трактуется как элементарные химические реакции. Из-за очень большого числа углеводородных соединений, в данной модели вводится их разделение по массе на 25 псевдоклассов ($BIN_{i=1..25}$). Масса удваивается от одного класса к другому ($BIN_1 - 20$ атомов углерода, $BIN_2 - 40$ атомов углерода и т.д.), каждый класс включает фиксированное количество атомов углерода и водорода. Термохимические свойства классов определены по методу групповой аддитивности, и авторы механизма утверждают, что эти свойства не оказывают влияния на прогнозируемые свойства сажи. Для анализа температурных зависимостей расчетного выхода крупных молекул ПАУ и сажи (отражающего долю углерода в крупных ПАУ или перешедшего в твердую фазу), в данной работе применялась формула (5):

$$Y^* = \sum_i^{25} W_{BIN_i} / W_c \quad (5)$$

Суммирование в случае расчетного выхода крупных ПАУ проводилось с учетом молекул $C_{12}H_8$, $C_{14}H_{10}$, $C_{16}H_{10}$ и BIN_{1-25} , а в случае расчетного выхода сажи от BIN_5 – наименьшей твердой сферической наночастицы, содержащей 320 атомов углерода, размер которой составляет 2,04 нм.

где W_{BIN_i} – массовая доля i -ого BIN ; W_c – массовая доля углерода в смеси.

Третья глава посвящена изложению экспериментальных и численных результатов исследования образования ПАУ и сажи при пиролизе смеси этилена ($5\%C_2H_4$ в Ar). В *разделе 3.1* приводятся данные о спектрах ЛИФ ПАУ, полученных при различных температурах и временах реакции пиролиза. Показано, что на начальных стадиях пиролиза данной смеси с ростом температуры амплитуда сигнала ЛИФ росла, максимум спектральной зависимости находился в области 320-340 нм (сплошные кривые на рис. 6), что отражает формирование ПАУ

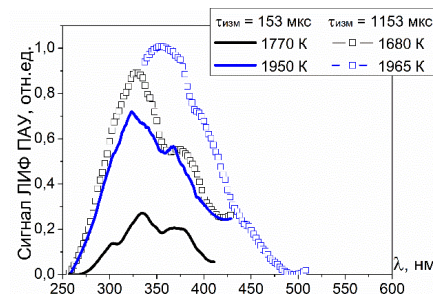


Рисунок 6. Спектры ЛИФ ПАУ, при различных температурах (обозначены в легенде) и задержках времени измерений (сплошные кривые – 153 мкс, кривые с символами – 1153 мкс), полученные в смеси $5\%C_2H_4$ в Ar .

размером 1-2 кольца (см. рис.2). На более поздних стадиях протекания химических реакций амплитуда спектральных зависимостей была выше (см. рис. 6 кривые с символами), а максимум спектра с ростом T_{OVB} расширялся, что свидетельствовало о формировании ПАУ размером 3-4 кольца.

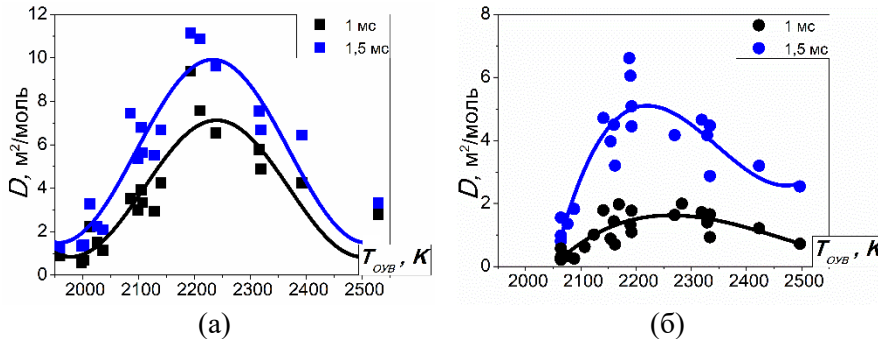


Рисунок 7. Температурные зависимости оптической плотности на длинах волн 405 нм (а) и 633 нм (б), при времени измерений 1 мс и 1,5 мс, полученные в смеси 5% C_2H_4 в Ar .

Измерения поглощения на 633 нм показывают, что основная доля углеродных наночастиц образуется ко времени измерений 1,5 мс (уровень оптической плотности увеличивается в 3 раза относительно измерений на 1 мс).

Зная соотношение коэффициента экстинкции на разных длинах волн, можно оценить вклад углеродных наночастиц в поглощение на 405 нм по измерениям на 633 нм. На рисунке 8 кривыми отображена проведенная оценка, которая показывает, что ко времени измерений 1 мс вклад частиц в поглощение на 405 нм составляет ~35%, что говорит о большом вкладе ПАУ в экспериментальный сигнал, в то время как на 1,5 мс поглощение на 405 нм преимущественно принадлежит саже.

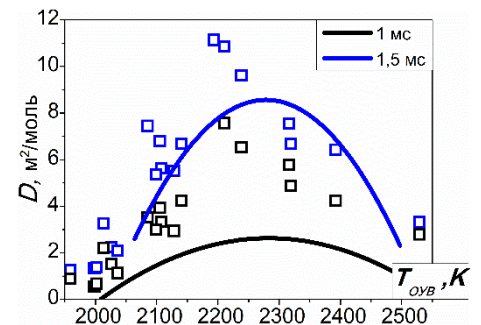
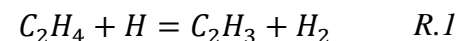


Рисунок 8. Оценка вклада в поглощения на 405 нм углеродными наночастицами: точки – измеренные значения оптической плотности на 405 нм, кривые – оценка вклада углеродных наночастиц в поглощение.

Анализ температурной зависимости периодов индукции появления конденсированной фазы углерода показал, что эффективная энергия активации начальных реакций пиролиза для смеси 5% C_2H_4 в Ar составляет 49 ± 8 кДж/моль. Ее величина соответствует характерной обменной реакции при пиролизе этилена (R.1) для которой разброс литературных данных составляет 43-62 кДж/моль.



В разделе 3.3 приводятся результаты измерений размеров образующихся углеродных наночастиц методом ЛИИ и ПЭМ (см. рис. 9). Размеры углеродных наночастиц, определенные методом ЛИИ при времени измерений 1,5 мс, находятся в диапазоне 7-18 нм. Максимум размеров частиц, приходится на температурную область $T_{OVB} \sim 2300$ К. Средний размер частиц, определенный при обработке фотографий, полученных на ПЭМ, составил 15,7 нм (отмечено красной точкой на рис. 9), что хорошо согласуется с результатами измерений методом ЛИИ.

Уменьшение размеров в области $T_{OVB} = 2300-2500$ К предположительно связано с увеличением количества центров нуклеации, что приводит к формированию большего числа частиц, но меньших размеров.

В разделе 3.4 при помощи численного моделирования получена схема химических реакций, ведущая к образованию ПАУ, а затем углеродных наночастиц при пиролизе этилена. Анализ скоростей образования и расщедования ключевых промежуточных соединений показал, что основными каналами пиролиза этилена являются реакции образования винильного радикала C_2H_3 (R.1) и ацетилена C_2H_2 (R.2), которые в последующем участвуют в образовании пропина C_3H_4 (R.3) и бутадиена C_4H_6 (R.4). Далее образуется радикал пропаргил C_3H_3 (R.5-R.7), и его рекомбинация в бензол (R.8, R.9) – наименьшее ароматическое кольцо, служащее «строительным блоком» для формирования ПАУ. Оценка эндотермических эффектов в смеси показала падение температуры на 300-400 К относительно начальной за ОУВ, что сдвигает максимум температурных зависимостей в область $T \sim 1800$ К (рис. 10).

Четвертая глава отражает результаты экспериментальных и численных исследований процессов сажеобразования при пиролизе этилена с добавками современных биотоплив. На рисунке 10 отражены измеренные температурные зависимости оптической плотности смесей с добавками биотоплив на длине волны 405 нм (а) и 633 нм (б, в), на рисунке 11 – температурные зависимости размеров образующихся углеродных наночастиц, определенные методом ЛИИ, точками обозначены измерения ПЭМ.

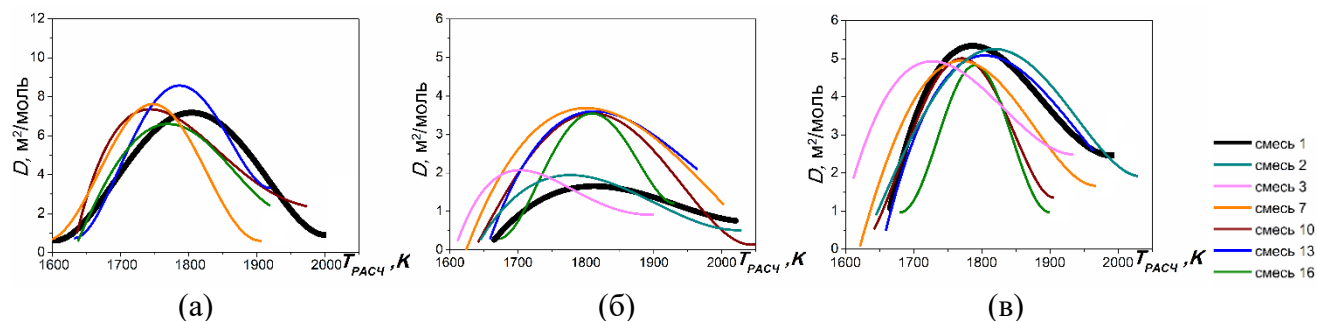


Рисунок 10. Температурные зависимости оптической плотности на 405 нм (а) и 633 нм (б, в) при времени измерений 1 мс (а, б) и 1,5 мс (в) (черным – смесь 5% C_2H_4 в Ar, цветным – смеси с добавками: смесь 2 – бутанола, смесь 3 – метанола, смесь 7 – ТГФ, смесь 10 – ДМЭ, смесь 13 – ДЭЭ, смесь 16 – ДММ, кривые – аппроксимации наборов экспериментальных точек).

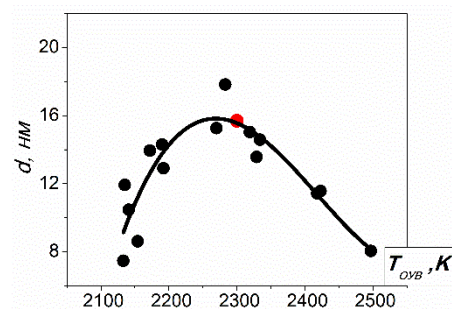
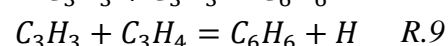
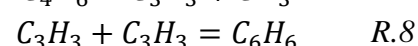
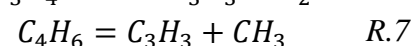
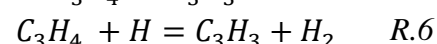
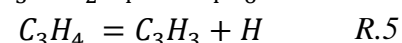
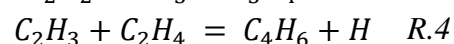
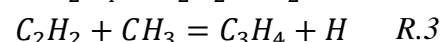
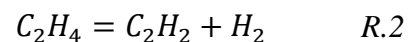


Рисунок 9. Температурная зависимость размеров углеродных наночастиц, полученная в смеси 5% C_2H_4 в Ar при времени измерений 1,5 мс.



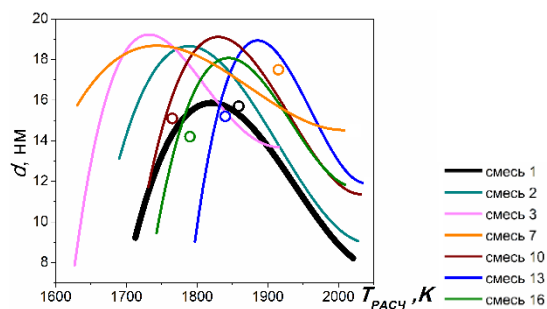


Рисунок 11. Температурная зависимость размеров образующихся углеродных наночастиц, полученная методом ЛИИ, при времени измерений 1,5 мс (кривые – аппроксимации наборов экспериментальных точек, точки – результаты измерений методом ПЭМ, черным – смесь 5% C_2H_4 в Ar, цветным – смеси с добавками: смесь 2 – бутанола, смесь 3 – метанола, смесь 7 – ТГФ, смесь 10 – ДМЭ, смесь 13 – ДЭЭ, смесь 16 – ДММ).

Вследствие теплопоглощения при распаде исходных углеводородов, температура в момент измерений могла существенно отличаться от начальной за ОУВ, что может приводить к смещению полученных температурных зависимостей. При помощи кинетического моделирования была определена температура на момент измерений $T_{РАСЧ}$, для более корректного анализа результаты измерений на рис. 10, 11 представлены в зависимости от $T_{РАСЧ}$.

Раздел 4.1 посвящен влиянию метилового (5% C_2H_4 + 1% CH_3OH в Ar) и бутилового (5% C_2H_4 + 1% C_4H_9OH в Ar) спиртов на обсуждаемые процессы. В разделе 4.1.1 приводятся результаты измерения температурной зависимости оптической плотности смесей на 633 нм. Несмотря на увеличение абсолютной концентрации углерода относительно смеси 5% C_2H_4 , в смесях с добавками спиртов не было зарегистрировано количественного увеличения оптической плотности при времени измерений 1/1,5 мс. Наибольший эффект наблюдался в диапазоне $T_{ОУВ} = 2000-2150$ К: обе добавки сдвинули начало сажеобразования в область меньших температур, причем эффект от добавки бутанола более выраженный. Проведенная оценка изменения температуры подтвердила сделанный вывод о промотировании процессов сажеобразования добавками спиртов (рис. 10 б, в бирюзовая и розовая кривые). Приведенные в разделе 4.1.2 температурные зависимости размеров образующихся углеродных наночастиц показали их небольшое увеличение в области более низких температур в присутствии добавок спиртов (рис. 11 бирюзовая и розовая кривые).

В разделе 4.2-4.3 приводятся результаты экспериментальных исследований добавок циклических эфиров: фурана и тетрагидрофурана. В разделе 4.3.1 приведены спектральные зависимости ЛИФ ПАУ, образующихся при пиролизе исследованных смесей ТГФ (2,5% C_4H_8O в Ar), и этилена с добавкой ТГФ (4% C_2H_4 + 0,5% C_4H_8O в Ar). Как добавка к этилену (рис. 12) ТГФ приводит к ускорению формирования ПАУ из 1-3 колец (сигналы спектров ЛИФ ПАУ имеют более широкий

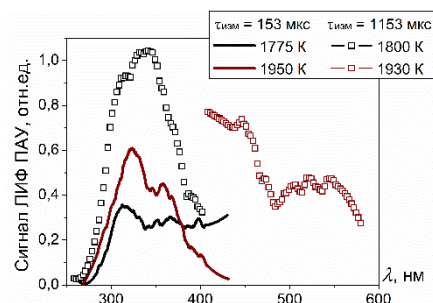


Рисунок 12. Спектры ЛИФ ПАУ, полученные при различных температурах и задержках времени измерений (сплошные кривые – 153 мкс, кривые с символами – 1153 мкс), в смеси 4% C_2H_4 +0,5% C_4H_8O в Ar.

максимум), и более крупных ПАУ (зарегистрирован сигнал в области 400-580 нм). Данные наблюдения согласуются с результатами измерений лазерной экстинкции: с учетом эндотермических эффектов, максимум оптической плотности на 405 нм в смеси с добавкой ТГФ ($4\%C_2H_4 + 0,5\%C_4H_8O$ в Ar) сдвигается в область меньших температур (рис. 10а оранжевая кривая), что свидетельствует об ускорении формирования крупных (5 и более колец) ПАУ. Измерения оптической плотности на 633 нм при времени 1 мс показывают (рис. 10б оранжевая кривая), что присутствие ТГФ увеличивает ее значения, следовательно, ТГФ ускоряет появление конденсированной фазы углерода, однако при времени измерений 1,5 мс (рис. 10в оранжевая кривая), уровень оптической плотности в смеси с ТГФ сопоставим с уровнем в смеси этилена. Вклад углеродных наночастиц в поглощение на 405 нм при времени измерений 1 мс составляет 80%. Измерения размеров образующихся углеродных наночастиц показали (рис. 11 оранжевая кривая), что в смеси с ТГФ ($5\%C_2H_4 + 1\%C_4H_8O$ в Ar) размеры частиц незначительно увеличиваются.

В разделах 4.4-4.6 приводятся результаты исследований добавок линейных эфиров. Эффект линейных эфиров, не имеющих C-C связей (диметиловый эфир (ДМЭ) CH_3OCH_3 и диметоксиметан $CH_3OCH_2OCH_3$ (ДММ)), на зарегистрированные спектры ЛИФ ПАУ был схожим: на более поздних стадиях измерений были зарегистрированы спектры ЛИФ с более широким максимумом (рис. 13), что свидетельствует о формировании более крупных молекул ПАУ, чем в смеси этилена (рис. 6). Помимо увеличения размера образующихся молекул, такой эффект может быть связан с присутствием метильных групп на молекулах ПАУ, которые сдвигают максимум спектра ЛИФ в область больших длин волн.

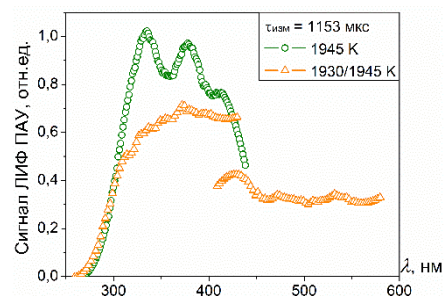


Рисунок 13. Спектры ЛИФ ПАУ, полученные при $T_{OVB} \sim 1930-1945$ К и задержке времени измерений 1153 мкс, в смесях $4\%C_2H_4+1\%CH_3OCH_3$ в Ar – зеленым, и $4\%C_2H_4+0,7\%CH_3OCH_2OCH_3$ в Ar – оранжевым.

Измерения оптической плотности на 405 нм в смеси $4\%C_2H_4 + 1\%CH_3OCH_3$ в Ar с учетом изменения температуры (рис. 10а бордовая кривая) согласуются с полученным результатом измерений ЛИФ: максимум температурной зависимости находится в области меньших температур, что свидетельствует о промотировании ДМЭ образования крупных молекул ПАУ, однако увеличения оптической плотности не наблюдалось. Добавка ДММ (смесь $4\%C_2H_4 + 0,7\%CH_3OCH_2OCH_3$ в Ar) несколько снизила уровень оптической плотности на 405 нм и 633 нм (рис. 10а,в зеленая кривая), данный факт может быть связан с «исключением» некоторого количества углерода из цепочки сажеобразования, за счет образования 2ух молекул CO на 1 молекулу ДММ. Измерения оптической плотности на 633 нм при времени измерений 1/1,5 мс показали, что добавки приводят к ускорению формирования сажи (рис. 10б бордовая и зеленая

кривые). Количественного эффекта к моменту измерений 1.5 мс от добавки ДМЭ нет, ДММ сужает температурный диапазон формирования углеродных наночастиц (рис. 10в бордовая и зеленая кривые соответственно). При измерении размеров методом ЛИИ концентрация углерода в исследовательских смесях была увеличена (смеси $5\%C_2H_4 + 1\% CH_3OCH_3$ в Ar и $5\%C_2H_4 + 1\% CH_3OCH_2OCH_3$ в Ar), в связи с чем наблюдалось небольшое увеличение размеров (рис. 11 бордовая и зеленая кривые).

Измерения ЛИФ ПАУ в смеси $4\%C_2H_4 + 0,5\%C_2H_5OC_2H_5$ в Ar показали, что на более поздних стадиях протекания химических реакций, с ростом температуры амплитуда сигнала ЛИФ уменьшается (рис. 14: кривые, обозначенные символами, черный – $T_{OVB} = 1740$ К, фиолетовый – $T_{OVB} = 1980/2000$ К), что свидетельствует об уменьшении концентрации ПАУ 1-3 колец, в то же время, был зарегистрирован сигнал ЛИФ в области больших длин волн (400-580 нм), что свидетельствует об образовании ПАУ 4-5 колец. Данные наблюдения могут свидетельствовать о том, что легкие 1-3 кольца ПАУ расходуются на образование более крупных молекул ПАУ, и добавка ДЭЭ ускоряет формирование крупных ПАУ. Данный эффект согласуется с измерениями лазерной экстинкции на 405 нм (рис. 10а синяя кривая): ДЭЭ увеличил уровень оптической плотности смеси на

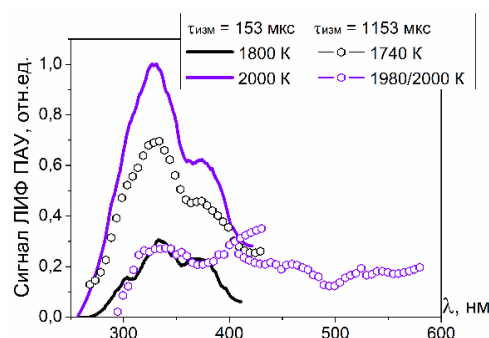


Рисунок 14. Спектры ЛИФ ПАУ полученные при различных температурах и задержках времени измерений (сплошные кривые – 153 мкс, символы – 1153 мкс), в смеси $4\%C_2H_4 + 0,5\%C_2H_5OC_2H_5$ в Ar.

ДЭЭ увеличил уровень оптической плотности смеси на 10%. Сигнал поглощения на 405 нм при времени измерений 1 мс на 80% принадлежал углеродным наночастицам. Измерения на 633 нм показали, что ДЭЭ увеличивает уровень оптической плотности при измерениях на 1 мс (рис. 10б синяя кривая), что свидетельствует об ускорении формирования конденсированной фазы. При измерениях на 1,5 мс количественного эффекта на процессы сажеобразования ДЭЭ не наблюдалось (рис. 10в синяя кривая).

Поскольку выбранные биотоплива могут иметь тенденцию к образованию молекул ПАУ и последующему сажеобразованию, были проведены отдельные экспериментальные серии в смесях биотоплив без этилена. Если в такой смеси отсутствовал сигнал ЛИФ ПАУ/лазерной экстинкции – полученные эффекты от добавок биотоплив к этилену связаны с их кинетическим влиянием на процессы пиролиза C_2H_4 . Если в смеси биотоплива регистрируется образование ПАУ/углеродных наночастиц – эффект такой добавки может быть как кинетическим, так и совокупностью кинетических причин с процессами образования ПАУ и углеродных наночастиц при пиролизе выбранной добавки. Было установлено, что в смеси фурана $1\%C_4H_4O$ в Ar, концентрация углерода в которой меньше, нежели чем в модельной смеси этилена, образуется большее количество конденсированной фазы, а добавление фурана к этилену привело к

увеличению оптической плотности на порядок. Поскольку данное вещество показало высокую склонность к сажеобразованию, его дальнейшие исследования как биотопливной добавки к этилену не производились. Уровень оптической плотности смеси ТГФ 2,5% C_4H_8O в Ar на 405 нм при времени измерений 1 мс соответствовал смеси этилена, а на 633 нм превышала его, что свидетельствует о склонности к сажеобразованию данного вещества. При пиролизе смеси ДЭЭ 2,5% $C_2H_5OC_2H_5$ в Ar уровень зарегистрированных сигналов поглощения на 405 нм был ниже, чем в модельной смеси этилена, а на 633 нм – такой же как в смеси этилена. В смесях 1% C_4H_9OH , 1% CH_3OH , 5% CH_3OCH_3 и 3,5% $CH_3OCH_2OCH_3$ не было зарегистрировано сигналов поглощения на 405 нм/633 нм, что свидетельствует о том, что при пиролизе данных соединений в условиях проведенных экспериментов не формируются крупные молекулы ПАУ и сажа.

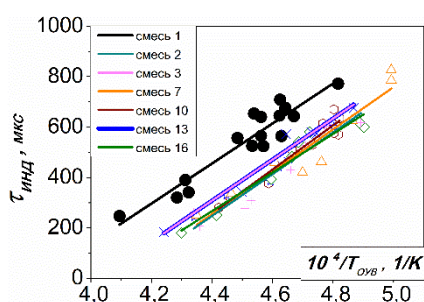
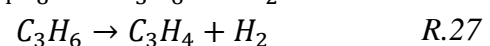
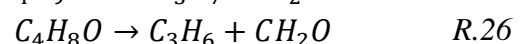
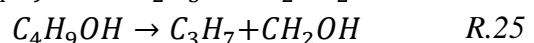
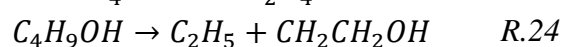
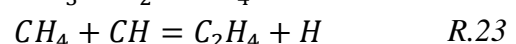
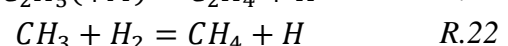
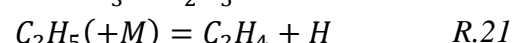
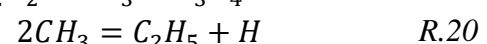
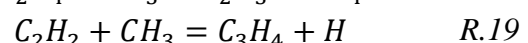
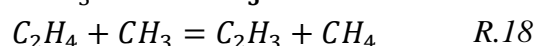
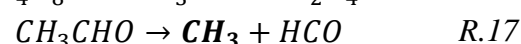
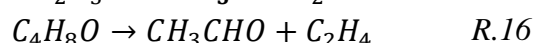
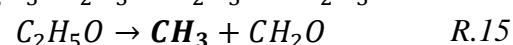
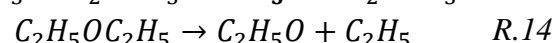
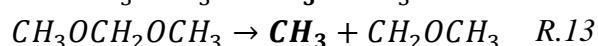
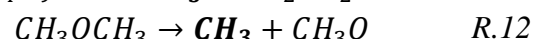
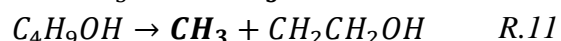
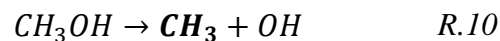


Рисунок 15. Температурные зависимости периодов индукции появления конденсированной фазы углерода в смеси этилена (смесь 1) и смесях с добавками метанола (смесь 2), бутанола (смесь 3), ТГФ (смесь 7), ДМЭ (смесь 10), ДЭЭ (смесь 13) и ДММ (смесь 16).

При помощи кинетического моделирования был проведен анализ эффекта ускорения сажеобразования в присутствии выбранных биотоплив, который указал на две основных причины. Первая – образование метильного радикала в процессах распада выбранных веществ (R.10-R.17). Метильный радикал ускоряет распад этилена посредством реакции (R.18), способствуя образованию пропина C_3H_4 (R.19), и, как следствия, пропаргила C_3H_3 (R.5, R6). Второй причиной являются каналы дополнительного образования этилена, этому способствует как метильный радикал (R.20-R.23), так и реакции распада бутанола (R.24, R.21), диэтилового эфира (R.14, R.21) и

Измерения периодов индукции появления конденсированной фазы углерода в смесях с добавками показали, что эффективная энергия активации процесса образования углеродных наночастиц не меняется: угол наклона кривой в смесях с добавками такой же, как в смеси этилена (рис. 15). Однако численные значения периодов индукции уменьшились, что свидетельствует о промотировании процессов сажеобразования.



тетрагидрофурана (*R.16*). При распаде бутанола и ТГФ, помимо этого, образуется пропильный радикал C_3H_7 (*R.25*) и пропилен C_3H_6 (*R.26*), который способствует образованию пропина (*R.27*). Образование этилена (и пропилена в случае бутанола и ТГФ), по-видимому, является причиной сажеобразования при пиролизе ДЭЭ и ТГФ.

Мольная доля некоторых ПАУ (C_6H_6 , $C_{12}H_8$, $C_{10}H_8$, $C_{16}H_{10}$, $C_{14}H_{10}$ в порядке убывания) по результатам кинетического расчета для смеси $5\%C_2H_4$ в *Ar* в разы превышает остальные, а поскольку амплитуда сигнала ЛИФ прямо пропорциональна концентрации флюоресцирующей молекулы, зарегистрированные экспериментально сигналы скорее всего принадлежат совокупности этих молекул. Получена схема образования и роста ПАУ (рис. 16), образующихся

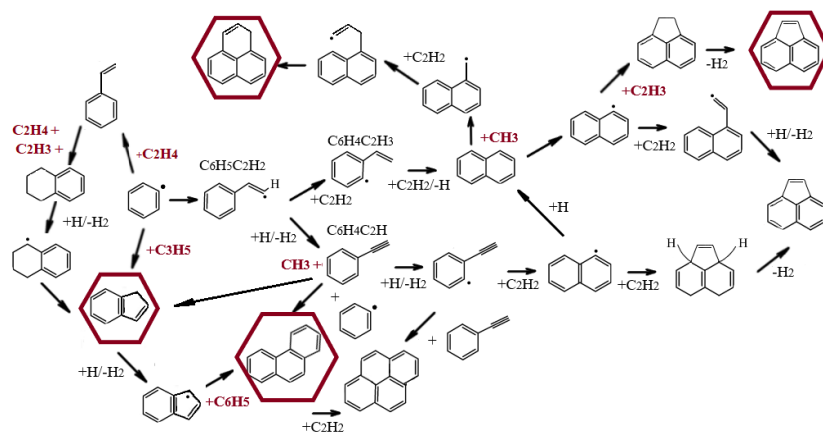


Рисунок 16. Схема образования и роста ПАУ, образующихся при пиролизе смеси $5\%C_2H_4$ в *Ar* (в рамку выделены ПАУ, образующиеся активнее в присутствии биотопливных добавок).

при пиролизе биотоплив активно образуется метильный радикал, в их присутствии образуются дополнительные каналы образования ПАУ C_9H_8 , $C_{12}H_8$ по схеме МАС (выделено красным и в рамку на рис. 16).

На рисунке 17 представлены полученные температурные зависимости расчетного выхода ПАУ и сажи: начиная с $C_{12}H_8$ и до BIN_{25} (рис. 17а) и сажи: начиная с BIN_5 и до BIN_{25} (рис. 17б) (построено от T_0 – начальной температуры расчета, аналогичной T_{OUB}) для момента 1 мс. Приведенные зависимости показывают, что результаты численного моделирования описывают полученные экспериментально тенденции: расчетный выход ПАУ и сажи сдвигается в область меньших температур, за исключением смесей с добавками спиртов и

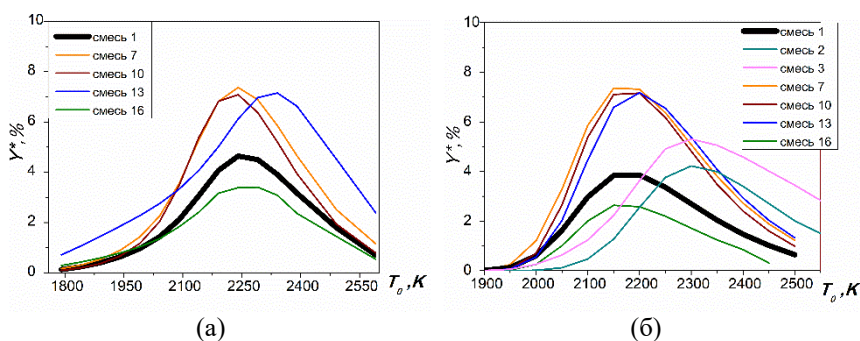


Рисунок 17. Температурные зависимости расчетного выхода крупных молекул ПАУ (а) и сажи (б) на момент измерений 1 мс (черным – смесь $5\%C_2H_4$ в *Ar*, цветным – смеси с добавками: смесь 2 – бутанола, смесь 3 – метанола, смесь 7 – ТГФ, смесь 10 – ДМЭ, смесь 13 – ДЭЭ, смесь 16 – ДММ).

при пиролизе смеси этилена, основной вклад вносят пути типа НАСА. Мольная доля молекулы ПАУ $C_{12}H_8$ по результатам расчета выше остальных молекул ПАУ, что подтверждает гипотезу о росте ПАУ не в сторону линейного вытягивания, а реакций типа «armchair surface site» [26]. Поскольку

диметоксиметана (рис. 17б); уровень расчетного выхода сажи в смесях с добавками превышает уровень для смеси этилена (рис. 17б) к моменту 1 мс после начала пиролиза. Наибольшее расхождение с экспериментальными тенденциями наблюдается для смесей с добавками спиртов: расчетный выход сажи сдвинут в область высоких температур, тогда как экспериментальные зависимости сдвигались в область меньших; моделирование для смеси с добавкой ДММ прогнозирует снижение выхода крупных молекул ПАУ и сажи к моменту времени 1 мс, экспериментально наблюдалось промотирование сажеобразования при данном времени измерений. Количественная мера расчетного выхода сажи показывает, что к выбранному времени расчета, доля углерода, перешедшего в конденсированную фазу, незначительна (~10%). Расчет для времени 1,5 мс согласуется с количественной разницей оптических плотностей на 633 нм, полученных при экспериментальных измерениях на 1 мс и 1,5 мс: в случае смеси 5% C_2H_4 в Ar условный выход сажи увеличивается в 2 раза, в то время как для смесей с добавками увеличивается незначительно.

В заключении сформулированы основные результаты и выводы работы.

Основные результаты и выводы исследования

В данной работе при помощи экспериментальных методов лазерно-индуцированной флуоресценции и лазерно-индуцированной инкандесценции, лазерной экстинкции было проведено исследование процессов образования ПАУ и углеродных наночастиц при пиролизе этилена с добавками перспективных биотоплив: метанола, бутанола, фурана, тетрагидрофурана, диметилового и диэтилового эфиров, диметоксиметана. Были зарегистрированы спектры ЛИФ ПАУ разных классов, а также получены температурные зависимости оптических плотностей газовой фазы, содержащей конденсированную фазу, на разных длинах волн и размеров образующихся углеродных наночастиц. Сделаны следующие выводы по влиянию кислородосодержащих добавок на формирование ПАУ и сажи при пиролизе этилена:

1. В присутствии всех выбранных добавок спектры ЛИФ ПАУ имеют более широкие максимумы, чем в смеси этилена 5% C_2H_4 в Ar без добавок, и/или был зарегистрирован сигнал в области больших длин волн, что свидетельствует об ускорении формирования молекул ПАУ в смесях с добавками.
2. Склонность биотоплив к сажеобразованию в условиях пиролиза: наименьшая – у метанола CH_3OH , бутанола C_4H_9OH и диметоксиметана $CH_3OCH_2OCH_3$, средняя – у диэтилового эфира $C_2H_5OC_2H_5$ и тетрагидрофурана C_4H_8O , высокая – у фурана C_4H_4O .
3. Все исследованные добавки привели к увеличению оптической плотности смеси при пиролизе этилена при времени измерений 1 мс на 633 нм (рис. 10б), что свидетельствует об ускорении процессов формирования углеродных наночастиц. Вклад углеродных наночастиц в

поглощение на 405 нм при времени измерений 1,5 мс составил ~80%, 20% приходится на ПАУ размером от 5 колец. При времени измерений 1,5 мс (рис. 10в) максимальный уровень оптической плотности в смесях с добавками не изменился.

4. Размеры углеродных наночастиц, определенные методом ЛИИ при времени измерений 1,5 мс в смеси 5% C_2H_4 в Ar, находятся в диапазоне 7-18 нм. Результаты измерений размеров методами ЛИИ и ПЭМ находятся в хорошем согласии между собой (рис. 11).

5. Анализ периодов индукции появления конденсированной фазы позволил определить эффективную энергию активации начальных реакций пиролиза смеси 5% C_2H_4 в Ar, которая составляет 49 ± 8 кДж/моль. Все добавки приводят к сокращению периодов индукции появления конденсированной фазы углерода (рис. 15), но не меняют значение эффективной энергии активации, что свидетельствовало о промотировании каналов образования конденсированных частиц.

6. Проведенное кинетическое моделирование показало, что причиной наблюдаемых эффектов является образование метильного и этинильного радикалов (а также пропилена в случае бутанола) в процессах распада выбранных биотоплив, что приводит к ускорению распада этилена и дополнительным каналам его образования. Расчет условного выхода сажи, проведенный при помощи дискретного секционного подхода, показал хорошее согласие с экспериментальными результатами.

Список литературы

- [1] B. Moorthy *et al.*// *Toxicol. Sci.*, vol. 145, no. 1, pp. 5–15, 2015. doi: 10.1093/toxsci/kfv040.
- [2] T. C. Bond *et al.*// *J. Geophys. Res. Atmospheres*, vol. 118, no. 11, pp. 5380–5552, 2013. doi: 10.1002/jgrd.50171.
- [3] S. Nikraz *et al.* // *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 9, pp. 5342–5351, 2012. doi: 10.1021/jp2095533.
- [4] H. Richter and J. B. Howard.// *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 26, no. 4–6, pp. 565–608, 2000. doi: 10.1016/S0360-1285(00)00009-5.
- [5] K. O. Johansson *et al.*// *Science*, vol. 361, no. 6406, pp. 997–1000, 2018. doi: 10.1126/science.aat3417.
- [6] A. D’Anna.// *Proc. Combust. Inst.*, vol. 32, no. 1, pp. 593–613, 2009. doi: 10.1016/j.proci.2008.09.005.
- [7] E. Reizer *et al.*// *Chemosphere*, vol. 291, 2021, 132793. doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.132793.
- [8] P. Desgroux *et al.*// *Proc. Combust. Inst.*, vol. 34, no. 1, pp. 1713–1738, 2013. doi: 10.1016/j.proci.2012.09.004.
- [9] H. A. Michelsen *et al.*// *Proc. Combust. Inst.*, vol. 36, no. 1, pp. 717–735, 2017. doi: 10.1016/j.proci.2016.08.027.
- [10] H. Wang.// *Proc. Combust. Inst.*, vol. 33, no. 1, pp. 41–67, 2011. doi: 10.1016/j.proci.2010.09.009.
- [11] M. Frenklach and S. J. Harris.// *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 118, no. 1, pp. 252–261, 1987. doi: 10.1016/0021-9797(87)90454-1.
- [12] A. Violi *et al.*// *Proc. Combust. Inst.*, vol. 29, no. 2, pp. 2343–2349, 2002. doi: 10.1016/S1540-7489(02)80285-1.
- [13] C. Saggese *et al.*// *Combust. Flame*, vol. 162, no. 9, pp. 3356–3369, 2015.

- doi: 10.1016/j.combustflame.2015.06.002.
- [14] M. Commodo *et al.*// *Combust. Flame*, vol. 205, pp. 154–164, 2019.
doi: 10.1016/j.combustflame.2019.03.042.
- [15] K. Gleason *et al.*// *Combust. Flame*, vol. 223, pp. 398–406, 2021.
doi: 10.1016/j.combustflame.2020.08.029.
- [16] G. L. Agafonov *et al.*// *Kinet. Catal.*, vol. 56, no. 1, pp. 12–30, 2015.
doi: 10.1134/S0023158415010012.
- [17] S. Bejaoui *et al.*// *Combust. Flame*, vol. 161, no. 10, pp. 2479–2491, 2014.
doi: 10.1016/j.combustflame.2014.03.014.
- [18] R. Lemaire *et al.*// *Fuel*, vol. 302, p. 121104, 2021. doi: 10.1016/j.fuel.2021.121104.
- [19] L. Xu *et al.*// *Fuel*, vol. 313, p. 122635, 2022. doi: 10.1016/j.fuel.2021.122635.
- [20] A. Cuoci *et al.*// *Comput. Phys. Commun.*, vol. 192, pp. 237–264, 2015.
doi: 10.1016/j.cpc.2015.02.014.
- [21] K. Yasunaga *et al.*// *Combust. Flame*, vol. 158, no. 6, pp. 1032–1036, 2011.
doi: 10.1016/j.combustflame.2010.10.012.
- [22] L. Marrodán *et al.*// *Energy Fuels*, vol. 29, no. 5, pp. 3507–3517, 2015.
doi: 10.1021/acs.energyfuels.5b00459.
- [23] M. Pelucchi *et al.*// *Energy Fuels*, vol. 30, no. 10, pp. 8665–8679, 2016.
doi: 10.1021/acs.energyfuels.6b01171.
- [24] St. Bauerle *et al.*// *Symp. Int. Combust.*, vol. 25, no. 1, pp. 627–634, 1994.
doi: 10.1016/S0082-0784(06)80694-6.
- [25] Y. Wang *et al.*// *Combust. Flame*, vol. 253, p. 112784, 2023.
doi: 10.1016/j.combustflame.2023.112784.
- [26] P. Liu *et al.*// *Combust. Flame*, vol. 199, pp. 54–68, 2019.
doi: 10.1016/j.combustflame.2018.10.010.

Список публикаций автора по теме диссертации

1. А. Дракон, А. Еремин, М. Коршунова, Е. Михеева. PAH formation in the pyrolysis of benzene and dimethyl ether mixtures behind shock waves// *Combust. Flame*, 2021, V. 232, 111548.
2. А. Дракон, А. Еремин, М. Коршунова, Е. Михеева. Сажеобразование при пиролизе этилена с добавками фурана и тетрагидрофурана// *Физика горения и взрыва*, 2022, Т. 58, № 4, С. 41-51.
3. А. Еремин, М. Коршунова, Е. Михеева. Сажеобразование при пиролизе этилена с добавками метанола и бутанола// *Горение и взрыв*, 2022, Т. 15, № 1, С. 22-29.
4. D. Nativel, S. Peukert, J. Herzler, A. Drakon, M. Korshunova, E. Mikheyeva, A. Eremin, M. Fikri, C. Schulz. Shock-tube study on the influence of oxygenated co-reactants on ethylene decomposition under pyrolytic conditions// *Proceed. Combust. Inst.*, 2023, V. 39, P. 1099-1108.
5. А. Дракон, А. Еремин, В. Золотаренко, М. Коршунова, Е. Михеева. Экспериментальное исследование образования ПАУ и сажи при пиролизе этилена с добавками ДМЭ, ДЭЭ и ДММ// *Физика горения и взрыва*, 2023, Т.59, №2, С. 69-82.