

УДК 53.044, 544.43

СКЛОННОСТЬ К САЖЕОБРАЗОВАНИЮ РАЗЛИЧНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПРИ ПИРОЛИЗЕ ЗА УДАРНЫМИ ВОЛНАМИ

© 2024 г. А. В. Дракон^а, А. В. Еремин^а, В. Н. Золотаренко^{а, б}, М. Р. Коршунова^{а, *},
Е. Ю. Михеева^а^аФГБУН Объединенный институт высоких температур РАН, ул. Ижорская, 13, стр. 2, Москва, Россия 125412^бФГАОУ ВО Московский физико-технический институт, Институтский пер., 9, Долгопрудный, Россия 141700

*e-mail: mr.korshunova.95@gmail.com

Поступила в редакцию 03.09.2024 г.

После доработки 02.12.2024 г.

Принята к публикации 26.12.2024 г.

Экспериментально изучено сажеобразование при пиролизе смесей линейных и циклических углеводородов с различным количеством С–С-связей: метана CH_4 , ацетилен C_2H_2 , этилена C_2H_4 , бензола C_6H_6 , метанола CH_3OH , *n*-бутанола $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$, этанола $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, диметилового эфира CH_3OCH_3 , диэтилового эфира $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$, диметоксиметана $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$, фурана $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$ и тетрагидрофурана $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$. Исследования проведены в условиях ударно-трубного пиролиза за отраженными ударными волнами (ОУВ) в диапазонах температур $T_{\text{ОУВ}} = 1330\text{--}2500$ К и давлений $P_{\text{ОУВ}} = 2.9\text{--}7.7$ бар в смесях, разбавленных аргоном. Для диагностики сажеобразования применяли методы лазерной экстинкции и лазерно-индуцированной инкандесценции. Получены температурные зависимости выхода сажи и размера образующихся углеродных наночастиц, а также измерены периоды индукции появления конденсированной фазы углерода и значения эффективной энергии активации начальных реакций пиролиза смесей выбранных углеводородов. Помимо этого, с помощью анализа отобранных образцов сажи на просвечивающем электронном микроскопе, определены размеры и структура углеродных наночастиц, образующихся при пиролизе смесей ацетилен C_2H_2 , этилена C_2H_4 и фурана $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$. С использованием современных кинетических механизмов выполнено моделирование пиролиза смесей исследованных веществ. В случае метана CH_4 , этилена C_2H_4 , фурана $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$ и тетрагидрофурана $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ выход сажи и рассчитанное значение эффективной энергии активации начальных реакций пиролиза хорошо согласуются с экспериментальными данными. В случае пиролиза ацетилен C_2H_2 и бензола C_6H_6 кинетическое моделирование сильно недооценивает выход сажи. Рассчитанное значение эффективной энергии активации при пиролизе бензола не согласуется с полученным экспериментальным значением. Этот факт может свидетельствовать о неполноте рассматриваемого механизма сажеобразования, а именно отсутствии полиинового пути в механизме сажеобразования.

Ключевые слова: ударная труба, пиролиз, сажеобразование, углеродные наночастицы, лазерная экстинкция, кинетическое моделирование

DOI: 10.31857/S0453881124060021, EDN: QKPASS

1. ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на растущую долю возобновляемой энергетики, ископаемые углеводородные

топлива являются первичным источником 80% энергии во всем мире. При использовании ископаемых видов топлив возникают проблемы загрязнения окружающей среды и изменения климата. В связи с этим одной из актуальных задач, связанных с изучением горения углеводородов, является исследование механизмов образования углеродных наночастиц (сажи). Известно, что частицы сажи, выбрасываемые в атмосферу, оказывают серьезное негативное воздействие на окружающую среду и здоровье человека [1, 2]. В частности, мелкие частицы диаметром менее 2.5 микрон (PM2.5), могут проникать в лег-

Сокращения и обозначения: ДМЭ – диметиловый эфир; ДММ – диметоксиметан; ДЭЭ – диэтиловый эфир; ЛИИ – лазерно-индуцированная инкандесценция; ОУВ – отраженная ударная волна; ПУВ – падающая ударная волна; ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия; $P_{\text{ОУВ}}$ – давление за отраженной ударной волной; ТГФ – тетрагидрофуран; ПАУ – полициклический ароматический углеводород; $T_{\text{выч}}$ – температура, вычисленная при помощи кинетического моделирования на момент времени расчета t , равного 0.75 и 1.5 мс; $T_{\text{ОУВ}}$ – температура за отраженной ударной волной.

кие человека и вызывать различные проблемы дыхательной и сердечно-сосудистой систем [3]. Кроме того, образование углеродных наночастиц снижает эффективность и надежность работы различных двигательных устройств.

В работах [4–7] было изучено сажеобразование в условиях горения метана CH_4 , ацетилена C_2H_2 , этилена C_2H_4 и бензола C_6H_6 , а в работах [8–10] – в условиях их пиролиза. Анализ литературных данных показывает, что сажеобразование при пиролизе и горении различных углеводородов сильно зависит от условий проведения экспериментов: типа реактора, температуры, степени разбавления, стехиометрии, соотношения C/H , химической структуры молекулы топлива. Ряд исследований [11, 12] указывает на следующую тенденцию к сажеобразованию среди различных химических групп топлив: алканы < алкены < алкины < ароматические углеводороды. Так, среди топлив с одинаковым количеством атомов углерода, но разной химической структурой, большей склонностью к сажеобразованию обладают вещества с двойной или тройной связью. Согласно этой тенденции ацетилен (как первый в ряду алкинов) имеет наибольшую склонность к сажеобразованию среди таких линейных углеводородов, как этилен (алкен), *n*-гексан и метан (алканы). Бензол как циклический углеводород характеризуется самой высокой склонностью к формированию углеродных наночастиц по сравнению с ацетиленом и этиленом [10]. В работе [13] отмечается, что сажеобразование при горении циклопентана C_5H_{10} (циклический углеводород, кольцо которого состоит из 5 атомов углерода) выше, чем при горении циклического циклогексана C_6H_{12} .

Как решить проблему растущего спроса на топливо, так и снизить потенциал негативного воздействия продуктов сгорания углеводородов могут биотоплива. К ним относят вещества, произведенные из разнообразной биомассы, в том числе отходов. Особый интерес среди биотоплив представляют кислородсодержащие вещества, поскольку присутствие в них кислорода может интенсифицировать процессы окисления и тем самым снизить сажеобразование. Склонность топлива к сажеобразованию определяется его структурой, наличием связей $\text{C}-\text{C}$ и относительной долей кислорода в молекуле [14]. Присутствие кислорода в топливе влияет не только на общее количество выхода сажи, но и на процессы ее формирования и окисления. Например, в работах [15, 16] при горении этилена и смеси

бензола с ацетиленом методами масс-спектрометрии были зарегистрированы окисленные ПАУ, которые могут участвовать в процессах формирования углеродных наночастиц. Исследования морфологии и размеров углеродных наночастиц, образующихся при горении обогащенных кислородом топлив, демонстрируют разнообразные и отчасти противоречивые результаты. В работах [17, 18] отмечается, что при горении топливных смесей, обогащенных кислородом, формируются углеродные наночастицы меньшего размера. В [19] отмечается, что среди топлив с одинаковой долей кислорода в молекуле влияние структуры молекулы на морфологию частиц может быть разным. Авторы [20] показали, что присутствие кислородсодержащих добавок (спиртов, линейных эфиров и тетрагидрофурана) не оказывает существенного эффекта на размеры углеродных наночастиц в условиях пиролиза этилена несмотря на увеличение концентрации углерода в смесях с добавками.

Представляют интерес исследования сажеобразования с участием биотоплив не только как топливных добавок, но и как самостоятельного топлива. В качестве биотоплив рассматриваются различные группы химических веществ: спирты, линейные и циклические эфиры, карбонаты и кетоны.

Среди биоспиртов наибольшее распространение получил этанол [21]. В работе [22] показано, что при пиролизе этанола сажи образуется в два раза меньше, чем при пиролизе ацетилена. Другими перспективными биоспиртами считаются метанол и *n*-бутанол. Авторы [23] сопоставляли результаты исследований сажеобразования в предварительно перемешанном пламени *n*-бутанола и бутана C_4H_{10} . Было выявлено, что при одинаковом соотношении C/O объемная доля сажи была выше при горении бутанола. В работе [24] при изучении ламинарных пламен *n*-бутанола и *n*-гептана C_7H_{16} было обнаружено, что при окислении *n*-бутанола формируется относительно меньше сажи, размер углеродных наночастиц меньше, а “зрелая” сажа более графитизированная. В [25] исследовали продукты пиролиза метанола, этанола и бутанола. Показано, что при пиролизе метанола не образовывалось бензольное кольцо, а ацетилена и этилена среди продуктов пиролиза существенно меньше, чем при пиролизе этанола и бутанола. Помимо этого, по результатам измерений [25] при пиролизе бутанола зафиксировано наибольшее количество углеводородов C_3-C_4 , из чего можно сде-

лать вывод, что бутанол обладает наибольшей склонностью к сажеобразованию по сравнению с метанолом и этанолом.

Другая перспективная группа биотоплив — линейные эфиры. Среди них наиболее популярная и исследованная добавка — это диметилвый эфир (ДМЭ). В работе [26] продемонстрировано, что при горении ДМЭ в условиях ламинарного диффузионного пламени с увеличением доли кислорода до определенной “критической” точки может наблюдаться увеличение сажеобразования. В работах [27, 28] показано, что основные продукты пиролиза ДМЭ — это CH_4 и CO , а более крупных углеводородов (ацетилена или этилена) либо вовсе не обнаружено, либо их количество крайне мало, что является причиной низкой склонности ДМЭ к сажеобразованию. Диэтиловый эфир (ДЭЭ) и диметоксиметан (ДММ) — представители простых эфиров и рассматриваются как перспективные биотоплива [29]. Результаты ряда исследований [30, 31] свидетельствуют, что добавление к дизельному топливу ДЭЭ может быть целесообразнее, чем добавление бутанола, и ДЭЭ эффективнее снижает выбросы CO_x и сажи, а в некоторых режимах и NO_x . Изучая горение ДММ в диффузионном пламени, авторы [32] обнаружили, что выбросов CO_x образуется столько же, как при горении пропана C_3H_8 , однако предшественников образования сажи (этилена и ацетилена) меньше.

В качестве альтернативных биотоплив рассматриваются, помимо простых линейных, также и циклические эфиры (фуран $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$ и его производные). В работе [33] разбавление этиленового диффузионного пламени на 30% фураном и его производными привело к значительному увеличению образования ПАУ и углеродных наночастиц. В [34] было показано, что добавка тетрагидрофурана (ТГФ) приводит к снижению образования углеродных наночастиц, но увеличивает выход NO_x . В условиях ударно-трубного эксперимента добавки фурана и тетрагидрофурана существенно увеличили сажеобразование при пиролизе этилена [20, 35] и уменьшили его при пиролизе бензола [36].

Целью настоящей работы было исследование относительной склонности к сажеобразованию различных углеводородов, включая биотоплива: метанол, этанол, бутанол, диметилвый эфир, диэтиловый эфир, диметоксиметан, фуран и тетрагидрофуран в условиях пиролиза в ударной трубе. Полученные результаты могут быть полезны как с точки зрения систематизации дан-

ных о сажеобразовании, так и использоваться для валидации и уточнения кинетических механизмов.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Ударная труба и исследуемые смеси

Эксперименты осуществляли на ударной трубе стандартной конструкции диафрагменного типа за отраженными ударными волнами (ОУВ). Параметры за ОУВ определяли на основе измерений скорости падающей ударной волны (ПУВ) с помощью пьезоэлектрических датчиков давления 113B26 (“PCB Piezotronics”, США). Вычисления параметров за ОУВ проводили в приближении одномерной газодинамической теории нереагирующих потоков. Исследовательское сечение ударной трубы оснащено четырьмя окнами из CaF_2 диаметром 6 мм для реализации оптических методов диагностики. Метод лазерной экстинкции применяли для измерения выхода сажи и периодов индукции появления конденсированной фазы, а метод лазерно-индуцированной инкандесценции — для определения размеров образующихся углеродных наночастиц. Более детально методы диагностики будут описаны в разделах 2.2 и 2.3.

Для исследования выбраны углеводороды, представляющие линейные и циклические молекулы с разными типами связи между атомами углерода: метан CH_4 , ацетилен C_2H_2 , этилен C_2H_4 и бензол C_6H_6 . В качестве биотоплив — метилвый CH_3OH , этиловый $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и бутиловый $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ спирты; линейные эфиры — диметилый CH_3OCH_3 , диэтиловый $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ эфиры и диметоксиметан $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$; циклические эфиры — фуран $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$ и тетрагидрофуран $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$. В табл. 1 приведены составы исследованных газовых смесей и параметры проведенных экспериментов: $T_{\text{ОУВ}}$ — температура за ОУВ, $P_{\text{ОУВ}}$ — давление за ОУВ, $[\text{C}]$ — концентрация атомов углерода.

По оценкам работы [37], выход сажи в бензоле может достигать около 80–90% даже при давлении меньше 2 бар. Выход сажи в других углеводородах может быть ниже более чем на порядок. Поэтому, если выполнять эксперименты с одинаковым количеством атомов углерода во всех смесях, будет наблюдаться либо очень маленькая величина поглощения в одних углеводородах, либо насыщение сигнала экстинкции в других. Кроме того, необходимо учитывать особенности проведения эксперимента в удар-

Таблица 1. Составы исследованных смесей и параметры экспериментов

Обозначение смеси	Состав смеси	$P_{\text{ОУВ}}$, бар	$T_{\text{ОУВ}}$, К	[C], моль/м ³
Смесь 1	5% CH ₄ в Ar	5.8–7.7	1980–2410	1.4–2.2
Смесь 2	3% C ₂ H ₂ в Ar	3.6–4.6	1670–2230	1.2–1.9
Смесь 3	5% C ₂ H ₄ в Ar	2.4–3.6	2031–2497	1.4–2.2
Смесь 4	0.25% C ₆ H ₆ в Ar	4.3–5.7	1330–1790	0.3–0.8
Смесь 5	2.5% C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅ в Ar	2.9–3.5	2054–2380	1.6–2.0
Смесь 6	2.5% C ₄ H ₈ O в Ar	3.0–3.6	1936–2200	2.6–2.8
Смесь 7	1% C ₄ H ₄ O в Ar	3.0–4.6	1631–2042	0.9–1.5
Смесь 8	5% CH ₃ OCH ₃ в Ar	2.9–3.6	1940–2340	1.5–2.2
Смесь 9	3.5% CH ₃ OCH ₂ OCH ₃ в Ar	2.9–3.5	1845–2340	1.9–2.2
Смесь 10	1% CH ₃ OH в Ar	3.5–4.2	1860–2295	0.2–0.3
Смесь 11	3% C ₂ H ₅ OH в Ar	3.4–4.8	1740–2205	1.1–2
Смесь 12	1% C ₄ H ₉ OH в Ar	3.6–4.0	1950–2185	0.9–1

Примечание. $P_{\text{ОУВ}}$ – давление за ОУВ, $T_{\text{ОУВ}}$ – температура за ОУВ, [C] – концентрация атомов углерода.

ной трубе: при увеличении доли молекулярных соединений в смеси условия в течение эксперимента начинают существенно отличаться от приближения одномерного газодинамического реактора. Так, в частности, в случае метана пришлось ограничиться 5% его мольной доли в смеси и повысить давление, чтобы получить минимальные сигналы поглощения на 633 нм. В связи с этими обстоятельствами было принято решение выбрать разное количество атомов углерода в исходных смесях различных углеводородов.

2.2. Лазерная экстинкция

С помощью метода лазерной экстинкции были измерены выход сажи и периоды индукции появления конденсированной фазы. Излучение He–Ne лазера (“Lumentum (JDSU)”, США) (длина волны – 633 нм) проходило через исследовательское сечение ударной трубы и регистрировалось на фотодиоде PDA10A-EC (“Thorlabs”, США) изолированном интерференционным узким светофильтром для отрезания сигнала теплового излучения от образующихся сажевых наночастиц (рис. 1).

При помощи метода лазерной экстинкции были получены величины выхода сажи и периоды индукции появления конденсированной фазы углерода. Ослабление зондирующего излучения

связано с объемной долей образующихся частиц f_V при помощи закона Ламберта–Бугера–Бэра (1):

$$\frac{I_0}{I_t} = \exp(l f_V k_{\text{экт}}(E(m), \lambda)), \quad (1)$$

где I_0, I_t – интенсивность излучения, падающего и прошедшего через среду соответственно; l – длина оптического пути, равная внутреннему диаметру ударной трубы (50 мм); $k_{\text{экт}}$ – коэффициент экстинкции, зависящий от λ – длины волны зондирующего излучения, $E(m)$ – функции коэффициента преломления углеродных наночастиц. В приближении Рэлея, когда размер углеродных наночастиц d много меньше длины волны зондирующего излучения λ ($d \ll \lambda$), слагаемым, отвечающим за рассеяние, можно пренебречь.

Объемная доля образующихся углеродных наночастиц может быть связана с более наглядной для интерпретации величиной выхода сажи SY , отражающей количество атомов углерода, перешедших в конденсированную фазу, к общему количеству углерода в системе. Выход сажи связан с объемной долей как:

$$SY = f_V \frac{\rho}{[C]M}, \quad (2)$$

где ρ – плотность углеродных наночастиц, [C] – концентрация атомов углерода в смеси, M – молярная масса углерода. Функция коэффициента преломления углеродных наночастиц $E(m)$ зави-

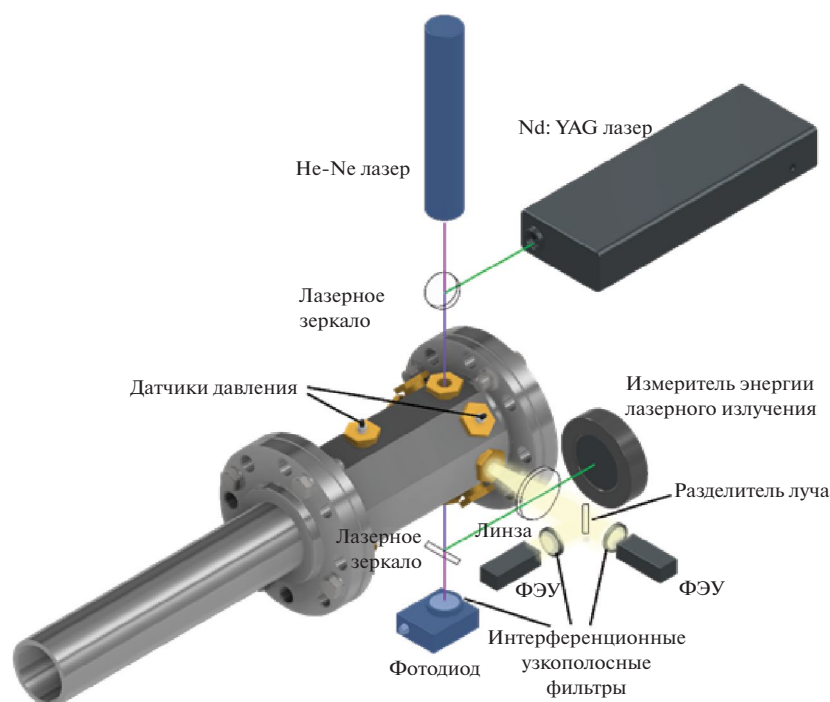


Рис. 1. Схема оптической диагностики. Голубые элементы относятся к методу лазерной экстинкции, а темно-серые — к методу ЛИИ.

сит от внутреннего строения частиц, их размера и часто неизвестна. При пиролизе смесей с различной концентрацией углерода и различной структурой исходной молекулы углеводорода она

может сильно варьироваться, поэтому результаты представлены в виде величины $SY \times E(m)$.

Регистрируя временной профиль лазерной экстинкции (рис. 2), можно определить задержку по-

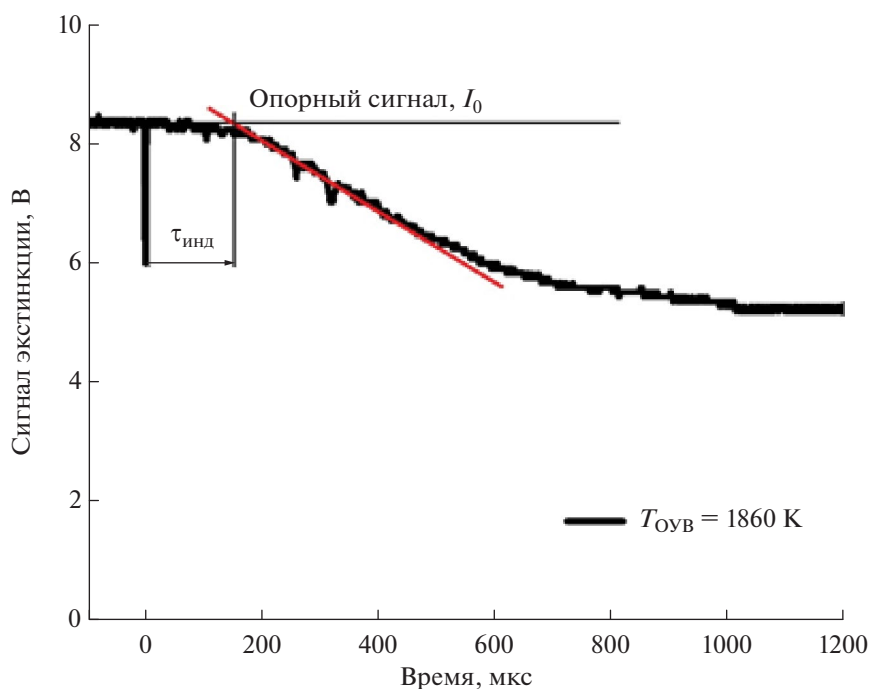


Рис. 2. Временной профиль лазерной экстинкции на 633 нм и методика определения периода индукции появления конденсированной фазы в смеси бензола (смесь 4).

явления сигнала и образования наночастиц сажи и таким образом измерить периоды индукции появления конденсированной фазы углерода [8]. Строя температурную зависимость периодов индукции в координатах Аррениуса, можно вычислить эффективную энергию активации начальных реакций пиролиза исследованных смесей (более подробно методика будет описана в разделе 3.3).

2.3. Лазерно-индуцированная инкаандесценция

Для *in situ* измерений размеров образующихся сажевых наночастиц был реализован метод лазерно-индуцированной инкаандесценции (ЛИИ) [38], схема его реализации представлена на рис. 1.

Метод ЛИИ заключается в импульсном нагреве наночастиц и регистрации их теплового излучения в ходе процессов нагрева и последующего охлаждения. Для нагрева наночастиц использовали Nd:YAG лазер LQ129 (“Solar laser systems”, Беларусь) на длине волны 1064 нм, длительность импульса составляла 12 нс. Плотность энергии лазерного излучения не превышала 0.1 Дж/см² для исключения испарения наночастиц, при котором осложняется интерпретация ЛИИ-сигналов. Контроль плотности энергии лазера осуществляли при помощи измерителя энергии лазерного излучения ES145C (“Thorlabs”, США). Сигналы инкаандесценции регистрировали с помощью двух фотоэлектронных умножителей H6780-20 (“Hamamatsu”, Япония), имеющих временное разрешение 0.78 нс, с использованием узкополосных оптических фильтров с центрами пропускания на 450 и 670 нм. Данные длины волн соответствуют наибольшей интенсивности излучения углеродных наночастиц при их характерной максимальной температуре ≈ 4000 –4500 К и исключают пересечение с линиями Свана димеров C₂. Измерения ЛИИ были синхронизированы с датчиком давления, находящимся в исследовательском сечении, при помощи генератора импульсов и задержек BNC575 (“Berkeley Nucleonics Corp”, США). Измерения осуществляли через 1.5 мс после прихода ОУВ в исследовательское сечение. Чтобы определить размер частиц, экспериментальные сигналы инкаандесценции сопоставляли с расчетными сигналами, полученными на основе решения системы уравнений законов сохранения энергии и массы для сферической углеродной наночастицы. Подробно модель описана в работе [38]. В отличие от параметров, принятых в [39], в настоящей работе для обработки сигналов ЛИИ коэффициент аккомодации тепловой энергии

на поверхности наночастиц был принят равным 0.44 в соответствии с расчетами [39], а функция коэффициента преломления углеродных наночастиц $E(m) = 0.35$ –0.44 в соответствии с измерениями [40]. Предполагалось, что распределение частиц по размерам описывается логнормальной функцией распределения. В связи с неоднозначностью значений оптических и термодинамических свойств углеродных наночастиц, входящих в систему решаемых уравнений, погрешность измерений размеров углеродных частиц по оценкам [38] составила от –34% до +27%.

2.4. Просвечивающая электронная микроскопия

Помимо *in situ* измерения размеров углеродных наночастиц проводили отбор образцов для их исследования на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) (“FEI Osiris”, США), полученные снимки высокого разрешения приведены на рис. 3. После их обработки в программе ImageJ [41] определяли характерный размер углеродных наночастиц, строили гистограммы распределения углеродных наночастиц по размерам. Путем применения к микрофотографиям преобразования Фурье и последующей фильтрации с использованием кольцевых масок с размерами 0.335 нм (расстояние между графитовыми плоскостями) и 0.7 нм (при которых силы Ван-дер-Ваальса между слоями можно считать незначительными) были получены скелетонизированные изображения (рис. 3в). В результате их обработки определено среднее межплоскостное расстояние между графеновыми плоскостями, отражающее степень графитизации сажи. Более подробно методология описана в работе [40]. Отметим, что отбор сажевых частиц производили после экспериментов, температурные условия которых соответствовали максимальному выходу сажи.

2.5. Кинетическое моделирование

Моделирование проводили в программе OpenSMOKE++ [42], в качестве реактора был выбран реактор постоянного объема, а в качестве кинетического механизма, включающего сажеобразование – модель CRECK [43]. Для описания экспериментов с биотопливами в кинетическую схему были добавлены блоки реакций их пиролиза из работ [44–47]. Для решения системы уравнений баланса фракций частиц, численно описывающей процессы коагуляции, в данной модели применяется дискретный секционный подход. В рамках такого подхода крупные углеводородные соединения разделяются по массе на 25 псевдо-

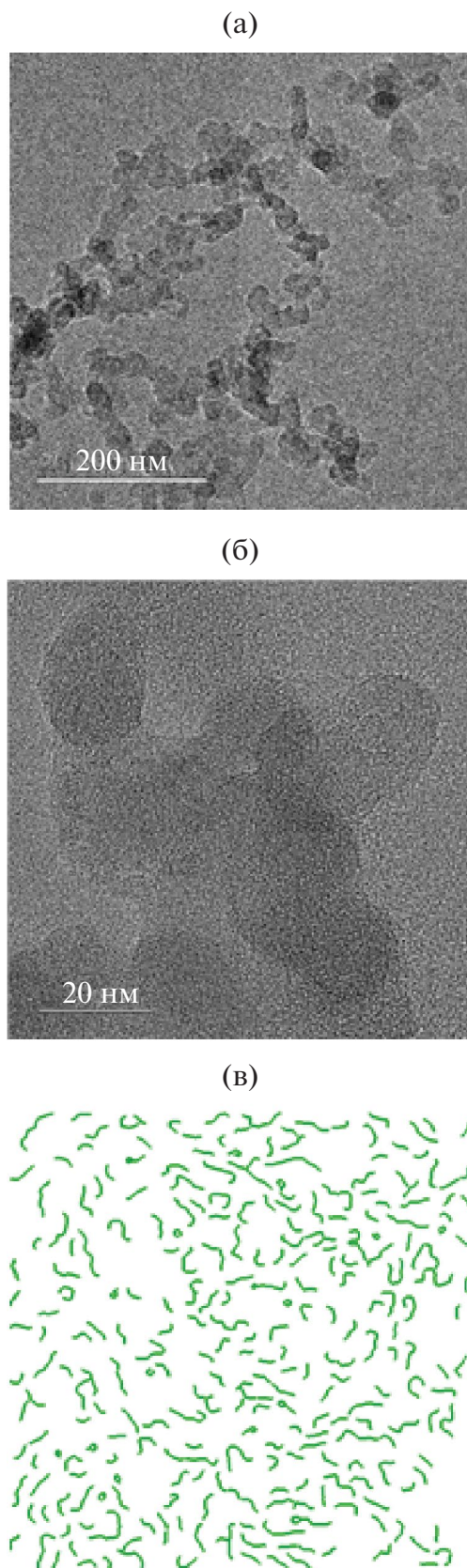


Рис. 3. Микрофотографии углеродных наночастиц разного разрешения (а, б) и преобразованное в скелетонизированную структуру сажевой наночастицы изображение (в).

классов ($\text{BIN}_i = 1-25$). $\text{BIN}_1-\text{BIN}_4$ трактуются как крупные газофазные ПАУ, BIN_5 — наименьшая твердая углеродная псевдочастица с характерным размером около 2 нм. $\text{BIN}_5-\text{BIN}_{12}$ — отдельные (одиночные) сферические частицы размером до 10.1 нм. Такие частицы коалесцируют между собой с образованием одиночной (или нескольких) более крупной частицы. $\text{BIN}_{13}-\text{BIN}_{25}$ представляют собой агрегат частиц BIN_{12} , то есть фрактал из некоторого (от 2 до 256) частиц BIN_{12} . Для анализа температурных зависимостей расчетного выхода сажи Y^* применяли соотношение:

$$Y^* = \frac{\sum_{i=5}^{25} X_{\text{BIN}_i} \times C_{\text{BIN}_i}}{X_c \times C_0}, \quad (3)$$

где X_{BIN_i} — мольная доля BIN_i -ого компонента; C_{BIN_i} — количество атомов углерода BIN_i -ого компонента; X_c — мольная доля углеводорода в исходной смеси; C_0 — количество атомов углерода в молекуле исходного углеводорода в смеси. Величина расчетного выхода сажи отражает соотношение между углеродом, перешедшем в конденсированную фазу, к общему количеству углерода в системе.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Измерения выхода сажи

По результатам измерений лазерной экстинкции на длине волны 633 нм были получены температурные зависимости выхода сажи, образующейся при пиролизе исследованных смесей за ОУВ, на момент времени t , равный 0.75 и 1.5 мс. На рис. 4 представлены зависимости, построенные от температуры за отраженной ударной волной $T_{\text{ОУВ}}$.

Температуры, соответствующие максимуму выхода сажи, отличаются для разных углеводородов. Это может быть связано с тем фактом, что при пиролизе выбранных углеводородов имеет место понижение температуры реагирующей газовой среды, связанное с теплоглощением на распад исходного топлива [9, 10], причем в разных реагирующих смесях величина данного эффекта разная. В связи с вышесказанным имеет смысл представлять полученные зависимости выхода сажи от температуры не за отраженной ударной волной, а от вычисленной при помощи кинетического моделирования температуры реагирующей газовой смеси ($T_{\text{выч}}$) на момент времени измерений. Хорошее согласие между измеренным экспериментально и рассчитанным значениями температуры реагирующей газовой смеси было показано в работе [20].

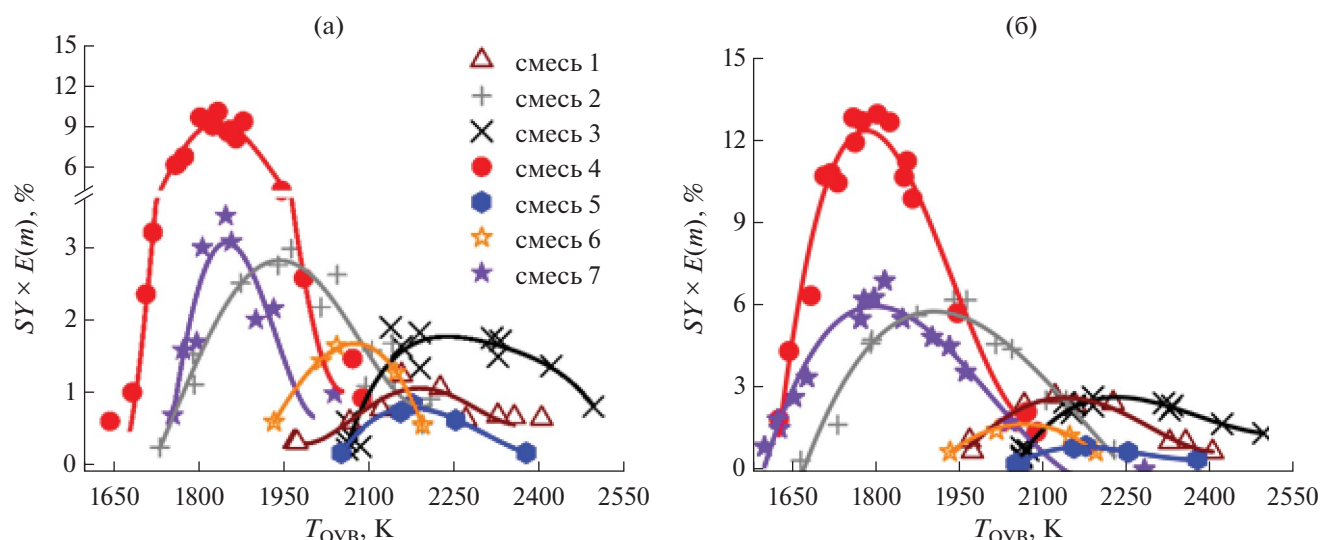


Рис. 4. Зависимости выхода сажи при пиролизе углеводородов от температуры за ОУВ в момент времени t , равный 0.75 (а) и 1.5 мс (б): смесь 1 – метан + аргон, смесь 2 – ацетилен + аргон, смесь 3 – этилен + аргон, смесь 4 – бензол + аргон, смесь 5 – диэтиловый эфир + аргон, смесь 6 – тетрагидрофуран + аргон, смесь 7 – фуран + аргон. Точки – эксперимент, кривые – аппроксимация.

На рис. 5 приведены полученные зависимости выхода сажи от вычисленной температуры $T_{\text{выч}}$ на момент времени t , равный 0.75 (рис. 5а) и 1.5 мс (рис. 5б).

Можно отметить, что в таком представлении максимум выхода сажи приходится на примерно одинаковую температуру 1750–1800 К для всех рассматриваемых углеводородов за исключением ацетилена (смесь 2). Наибольшее количество углеродных наночастиц в условиях проведенных

экспериментов образуется при пиролизе бензола, несколько меньше – при пиролизе ацетилена и фурана. В смеси, содержащей 1% фурана, величина выхода сажи сопоставима с таковой для смеси с 3% ацетилена и примерно в два раза выше, чем в случае пиролиза 5% этилена и 5% метана. При пиролизе 5% метана и 5% этилена количество формирующейся сажи на более поздних стадиях сажеобразования одинаковое. При пиролизе смесей, содержащих тетрагидрофуран и диэтиловый эфир, также зарегистриро-

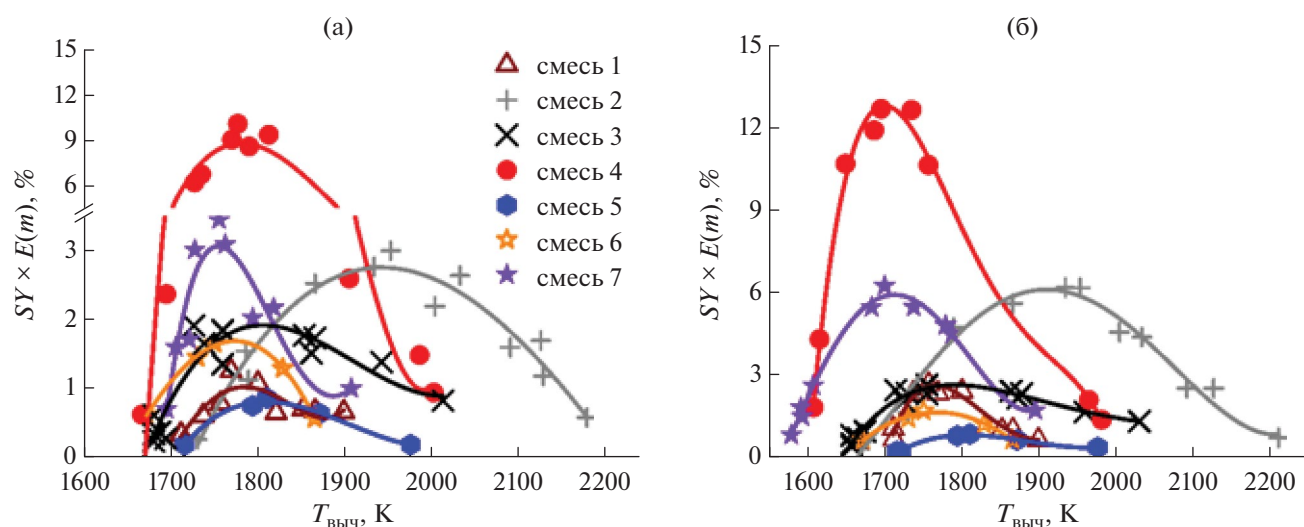


Рис. 5. Зависимости выхода сажи при пиролизе углеводородов от вычисленной температуры в момент времени t , равный 0.75 (а) и 1.5 мс (б): смесь 1 – метан + аргон, смесь 2 – ацетилен + аргон, смесь 3 – этилен + аргон, смесь 4 – бензол + аргон, смесь 5 – диэтиловый эфир + аргон, смесь 6 – тетрагидрофуран, смесь 7 – фуран + аргон. Точки – эксперимент, кривые – аппроксимация.

вано сажеобразование. При пиролизе тетрагидрофурана выход сажи не превышает значения такового при пиролизе этилена, а при пиролизе диэтилового эфира углеродных наночастиц образуется еще меньше. При пиролизе смесей метанола, этанола и *n*-бутанола, диметилового эфира и диметоксиметана с аргонem не было зарегистрировано сигналов экстинкции. Это говорит о том, что указанные представители биотоплив наименее склонны к сажеобразованию среди выбранных углеводородов в условиях проведенных экспериментов.

Анализируя температурные зависимости выхода сажи, полученные для разных моментов

времени (рис. 5а и 5б), можно отметить, что в случае сажеобразования при пиролизе бензола, тетрагидрофурана и диэтилового эфира величина выхода сажи меняется незначительно, тогда как в случае пиролиза метана, ацетилена, этилена и фурана увеличивается в ~ 2 раза. Данный факт свидетельствует о том, что при пиролизе бензола, тетрагидрофурана и диэтилового эфира сажеобразование протекает быстрее относительно других исследованных углеводородов. Среди изученных углеводородов ацетилен характеризуется наиболее широким температурным интервалом сажеобразования.

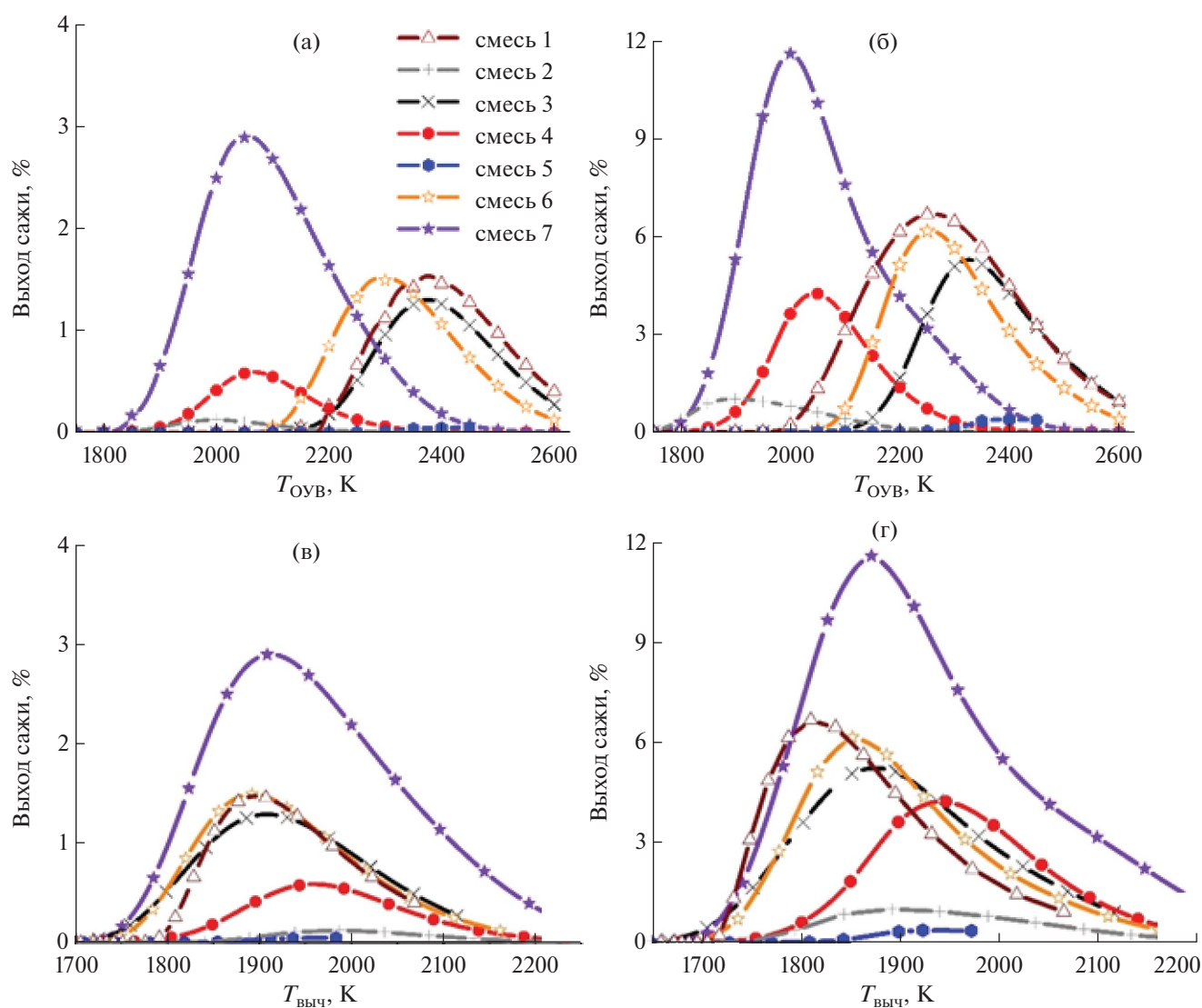


Рис. 6. Зависимости расчетного выхода сажи при пиролизе различных углеводородов от начальной температуры расчета T_0 , соответствующей температуре за ОУВ (а, б), и вычисленной температуры $T_{\text{выч}}$ (в, г) для моментов времени t , равных 0.75 (а, в) и 1.5 мс (б, г): смесь 1 – метан + аргон, смесь 2 – ацетилен + аргон, смесь 3 – этилен + аргон, смесь 4 – бензол + аргон, смесь 5 – диэтиловый эфир + аргон, смесь 6 – тетрагидрофуран + аргон, смесь 7 – фуран + аргон. Точки – эксперимент, кривые – аппроксимация.

Выявленные тенденции к сажеобразованию выбранных углеводородов, представляющих биотоплива, можно связать со структурой молекул:

- высокий выход сажи при пиролизе фурана относительно других исследованных углеводородов, вероятно, объясняется его циклической структурой;

- для тетрагидрофурана, имеющего циклическую структуру, меньшая склонность к сажеобразованию связана с отсутствием двойных связей С–С и большей долей кислорода в молекуле относительно других исследованных углеводородов циклической структуры;

- в случае диэтилового эфира – представителя простых эфиров, в составе которых есть С–С-связи, наличие кислорода в молекуле способствует формированию СО и удалению некоего количества углерода, участвующего в сажеобразовании, что может объяснять меньший выход сажи при пиролизе диэтилового эфира;

- для диметилового эфира и диметоксиметана, представителей простых эфиров, отсутствие сажеобразования, помимо формирования СО, может быть связано с отсутствием С–С-связей и относительно высокой долей кислорода в молекулах;

- для группы спиртов – метанола, этанола и н-бутанола – отсутствие сажеобразования может объясняться формированием радикала ОН, который способствует снижению сажеобразования за счет окисления молекул-предшествен-

ников сажевых частиц, а также активным потреблением Н в процессах разложения спиртов, что приводит к замедлению роста сажи через механизм НАСА (“hydrogen abstraction acetylene addition”) [48].

На рис. 6 представлены полученные по результатам кинетического моделирования температурные зависимости расчетного выхода сажи при пиролизе выбранных углеводородов, построенные от начальной температуры расчета T_0 , соответствующей температуре за ОУВ (рис. 6а и 6б), и вычисленной температуры $T_{\text{выч}}$ (рис. 6в и 6г) для моментов времени t , равных 0.75 (рис. 6а и 6в) и 1.5 мс (рис. 6б и 6г). Эта величина коррелирует с выходом сажи, измеренным экспериментально, но не учитывает зависимость оптических свойств частиц от их размера и структуры. Результаты моделирования сажеобразования при пиролизе смесей, содержащих ацетилен и бензол, не согласуются с экспериментальными данными: расчет сильно недооценивает количество углерода в конденсированной фазе для этих смесей по сравнению с другими. С увеличением времени t с 0.75 по 1.5 мс расчетный выход сажи при пиролизе всех рассматриваемых углеводородов существенно повышается, что не соответствует полученным экспериментальным данным.

Основной механизм формирования углеродных наночастиц в механизме CRECK протекает через реакции роста молекул полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) и поверхностного роста посредством, преимущественно,

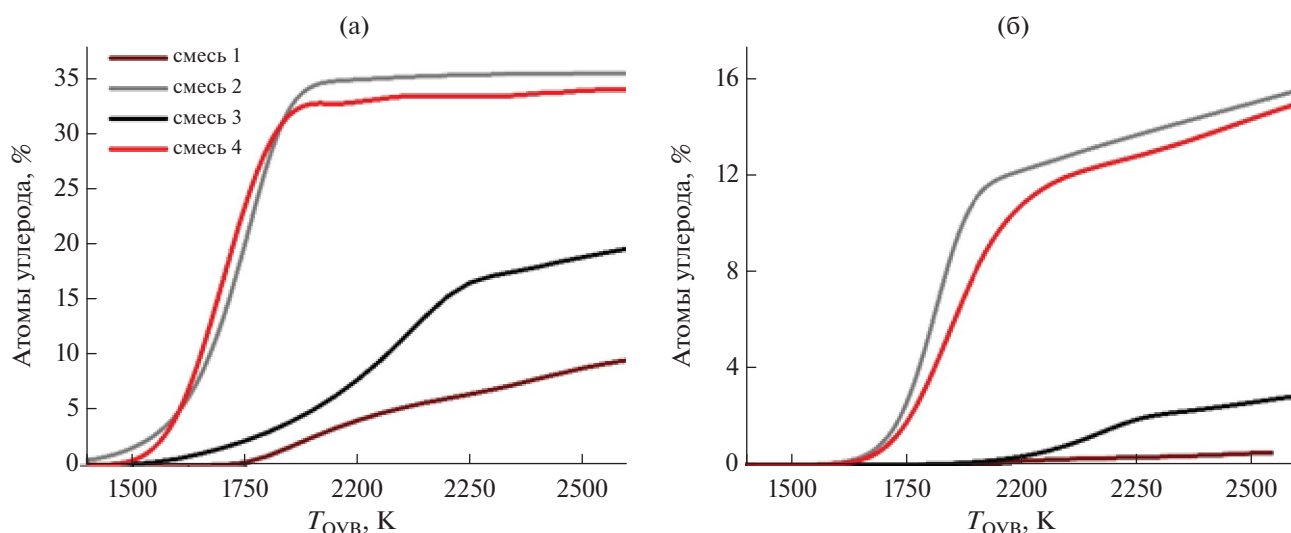


Рис. 7. Рассчитанные зависимости выхода диацетилена C_4H_2 (а) и триацетилена C_6H_2 (б) от начальной температуры в момент времени $t = 1$ мс: смесь 1 – метан + аргон, смесь 2 – ацетилен + аргон, смесь 3 – этилен + аргон, смесь 4 – бензол + аргон.

механизма НАСА [49]. Расчет мольных долей C_4H_2 и C_6H_2 для смесей бензола и ацетилена показывает, что до 50% углерода смеси может запасаться в этих соединениях (рис. 7). Исходя из этого можно сделать вывод, что возможная причина несоответствия расчета с экспериментальными данными для смесей бензола и ацетилена связана с неполнотой механизма сажеобразования кинетической схемы: в частности, механизма с участием полииновых молекул, предложенного в [50] и развитого в [10, 51].

3.2. Измерение размера образующихся углеродных наночастиц

В настоящей работе при помощи метода ЛИИ были получены температурные зависимости размера сажевых частиц, образующихся при пиролизе смесей ацетилена, этилена и фурана с аргоном, от температуры за ОУВ (рис. 8а) и от вычисленной температуры, т.е. с учетом падения температуры реагирующей смеси из-за теплопоглощения на распад углеводородов (рис. 8б).

Размеры частиц, определенные методом ЛИИ, находятся в диапазоне 7–21 нм. Средний размер частиц, полученный при обработке микроснимков ПЭМ, составляет 19, 15 и 16 нм для смесей, содержащих ацетилен, этилен и фуран соответственно, что хорошо согласуется с результатами измерений ЛИИ. Как следует из рис. 8, кривая зависимости размера образующихся углеродных

наночастиц имеет колоколообразную форму, как и температурная зависимость выхода сажи.

Наблюдаемые различия в размерах образующихся углеродных наночастиц при пиролизе смесей, содержащих этилен и ацетилен, согласуются с результатами измерений объемной доли. Данные для смесей фурана и ацетилена также коррелируют с результатами измерений экстинкции с учетом степени погрешности метода ЛИИ.

С помощью численного моделирования было получено распределение мольных долей различных BIN. Результаты вычислений при температурах, соответствующих максимальному расчетному выходу сажи, показаны на рис. 9. Так, для смеси этилена начальная температура расчета составила 2300 К, для смеси фурана – 2000 К, а для смеси ацетилена – 1900 К.

Зависимость на рис. 9 не имеет локальных минимумов и максимумов, как это обычно наблюдается для зависимостей, полученных для пламен [43]. Недооценка скорости реакций коалесценции и агрегации может сглаживать локальный минимум и недооценивать локальный максимум, что приводит к недооценке среднего размера частиц [43]. В настоящей работе средний размер определяли в точке перегиба кривой. Согласно результатам моделирования, на момент времени 1.5 мс для смеси, содержащей ацетилен, рассчитанный размер частиц сажи со-

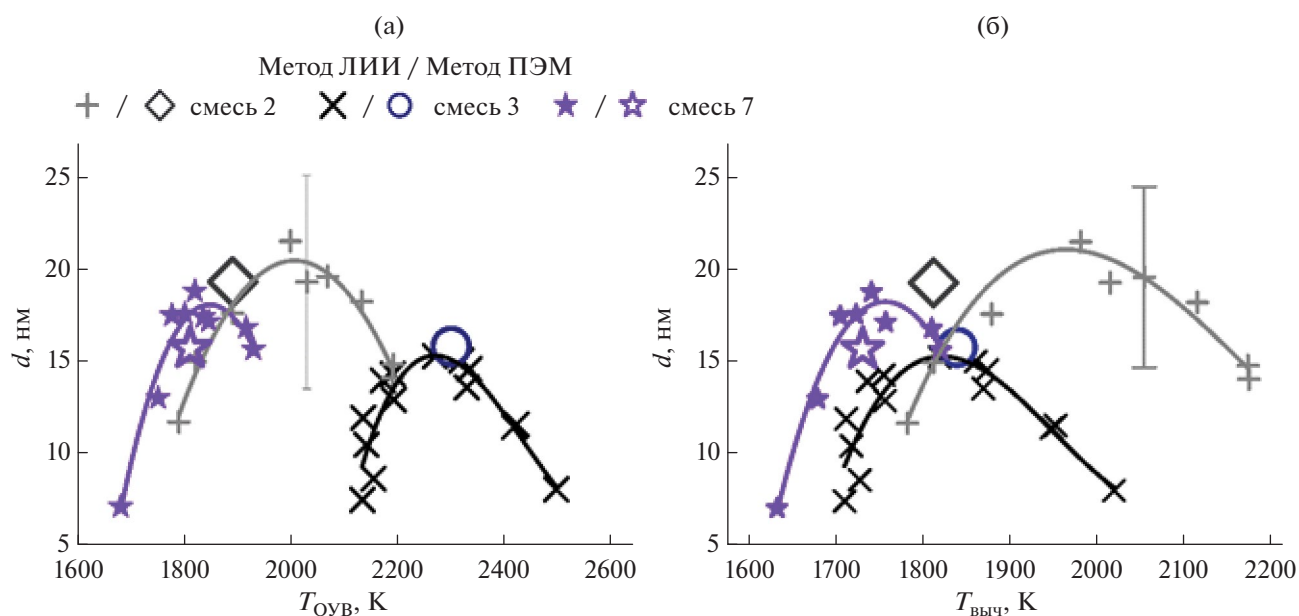


Рис. 8. Зависимости размера углеродных наночастиц, образовавшихся при пиролизе смесей с аргоном 3% C_2H_2 (смесь 2), 5% C_2H_4 (смесь 3) и 1% C_4H_4O (смесь 7) от T_{OUV} (а) и $T_{выч}$ (б), полученные методом ЛИИ в момент времени 1.5 мс и методом ПЭМ.

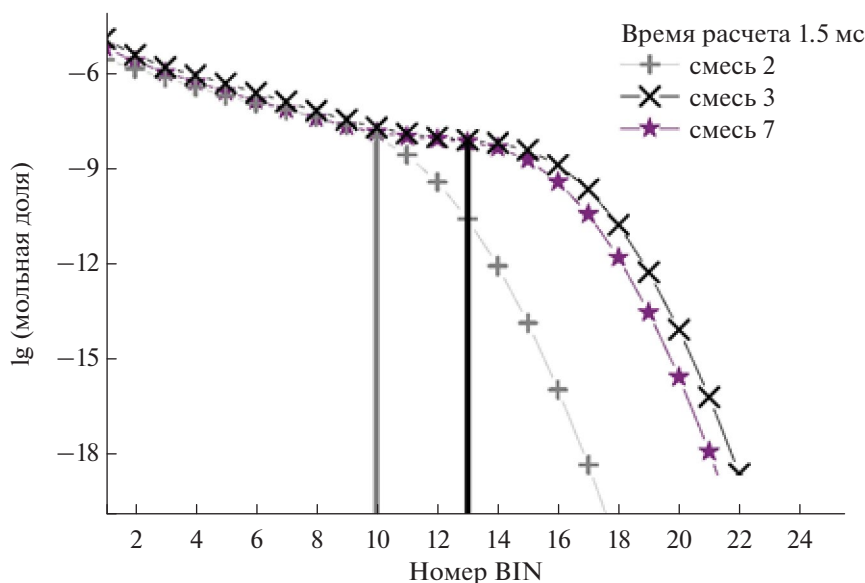


Рис. 9. Расчетные зависимости мольной доли различных BIN в смесях, содержащих ацетилен (смесь 2), этилен (смесь 3) и фуран (смесь 7) на момент времени 1.5 мс.

ответствует BIN₁₀, которому в модели присвоен размер 6.4 нм. Для смесей этилена и фурана с аргонном средний размер частиц соответствует BIN₁₃, представляющему в модели агрегат двух частиц диаметром 13 нм. Полученные расчетные данные для этилена и фурана согласуются с результатами экспериментальных измерений с использованием методов ЛИИ и ПЭМ. Рассчитанный размер наночастиц для смеси, содержащей ацетилен, значительно ниже экспериментального значения, как и расчетный выход сажи (раздел 3.1).

При помощи микрофотографий ПЭМ была проанализирована внутренняя структура отобранных образцов сажевых наночастиц. Расстояние между графеновыми плоскостями для частиц со средним размером 19 нм, образовавшихся при пиролизе ацетилена, составляет 0.39 нм, а для частиц со средним размером 15 нм, сформировавшихся при пиролизе этилена — 0.47 нм, что хорошо согласуется с результатами работы [40]. Для частиц со средним размером 16 нм, образовавшихся при пиролизе фурана, измеренное межплоскостное расстояние между графеновыми плоскостями равно 0.45 нм. Результаты анализа микрофотографий свидетельствуют о том, что присутствие кислорода не оказывает влияния на степень графитизации сажи: расстояния между графеновыми плоскостями для наночастиц, образовавшихся при пиролизе этилена и фурана, отличаются в пределах погрешности. При пиролизе ацетилена степень

графитизации частиц выше и близка к межплоскостному расстоянию в графите (0.335 нм). Это может быть связано с тем, что при пиролизе этилена и фурана образуется больше алифатических соединений. Они встраиваются в графеновые плоскости, замедляя их рост, и тем самым способствуют меньшей степени графитизации сажи по сравнению с пиролизом ацетилена [52].

3.3. Периоды индукции появления конденсированной фазы углерода

При помощи метода, который иллюстрирует рис. 2, по временным профилям экстинкции были определены периоды индукции появления конденсированной фазы углерода. Из температурной зависимости периодов индукции в координатах Аррениуса по углу наклона кривой с использованием уравнения (4) можно определить эффективную энергию активации начальных реакций пиролиза $E_{\text{эфф}}$ исследуемой смеси [8]:

$$\frac{1}{\tau_{\text{инд}}} = A \exp\left(-\frac{E_{\text{эфф}}}{RT}\right) \times [C]^{-n}, \quad (4)$$

где $\tau_{\text{инд}}$ — период индукции появления конденсированной фазы; A — предэкспоненциальный множитель; $E_{\text{эфф}}$ — эффективная энергия начальных реакций пиролиза; R — универсальная газовая постоянная; T — температура; $[C]$ — концентрация атомов углерода в смеси, n — показатель степени, отражающий зависимость периодов индукции от концентрации углерода. Величина периодов индукции сажеобразования,

как и эффективная энергия активации начальных реакций пиролиза, является интегральной характеристикой процесса, поэтому ее зависимость от концентрации углерода неоднозначна. Для разных углеводородов эта зависимость может быть разной [53]. Однако среди всей совокупности химических реакций пиролиза углеводорода до появления конденсированной фазы лимитирующей стадией процесса сажеобразования часто являются первичные реакции пиролиза исходной молекулы. Последующие реакции рекомбинации обладают меньшей энергией активации и протекают с более высокими скоростями. Поэтому в настоящей работе для оценки эффективной энергии активации начальных реакций пиролиза принят простейший случай пропорциональности периода индукции появления конденсированной фазы углерода его концентрации ($n = 1$), предложенный в работе [53].

На рис. 10 показаны температурные зависимости нормированных периодов индукции появления конденсированной фазы углерода $\tau_{\text{инд}}$ в координатах Аррениуса $\ln(\tau_{\text{инд}} [\text{C}]) \approx 1/T$. По экспериментальным точкам проведены аппроксимирующие кривые. Используя зависимость (4), можно определить эффективную энергию активаций начальных реакций пиролиза исследованных смесей. Найденные значения приведены

в табл. 2. При пиролизе смесей, содержащих диэтиловый эфир и бензол, значения $E_{\text{эфф}}$ наиболее отличаются от таковых для остальных углеводородов.

При помощи численного моделирования были получены временные профили расчетного выхода сажи при разных температурах. Выход сажи вычисляли по формуле (3), основываясь на суммировании компонент с BIN_5 до BIN_{25} . По этим профилям, основываясь на методологии, указанной на рис. 2, были определены расчетные периоды индукции появления конденсированной фазы. Пример профилей приведен на рис. 11. Измеренные расчетные значения $\tau_{\text{инд}}$ сильно превышают экспериментальные, что свидетельствует о сильном разногласии между расчетными данными и экспериментом, поскольку наименьшая твердая частица в кинетической модели BIN_5 представлена размером 2 нм, в то время как в эксперименте поглощение сигнала экстинкции принадлежит более крупным частицам сажи. Возможной причиной такого несоответствия может являться как неполный механизм сажеобразования, так и кинетические пути образования зародышей сажи. Например, путь формирования наименьшей твердой частицы BIN_5 в модели записан через химические реакции взаимодействия BIN_{2-4} , в то время как

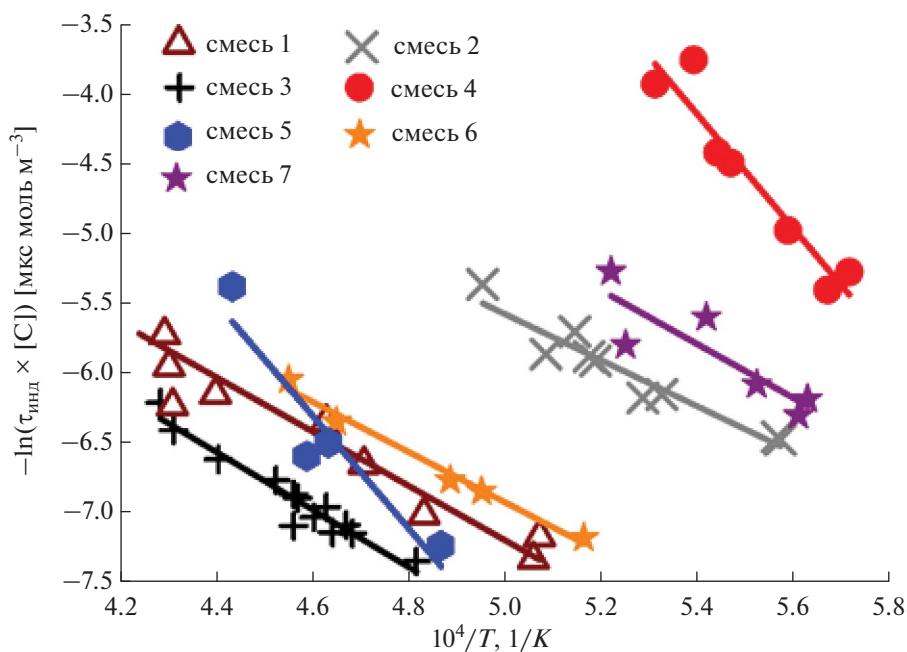


Рис. 10. Зависимости периода индукции появления конденсированной фазы углерода от температуры за ОУВ в координатах Аррениуса: смесь 1 — метан + аргон, смесь 2 — ацетилен + аргон, смесь 3 — этилен + аргон, смесь 4 — бензол, смесь 5 — диэтиловый эфир + аргон, смесь 6 — тетрагидрофуран + аргон, смесь 7 — фуран + аргон. Точки — эксперимент, кривые — аппроксимация.

Таблица 2. Значения эффективной энергии активации начальных реакций пиролиза $E_{\text{эфф}}$, полученные по экспериментальным данным и результатам кинетического моделирования

Обозначение смеси	Состав смеси	$E_{\text{эфф}}$, кДж/моль	
		эксперимент	кинетическое моделирование
Смесь 1	5% CH ₄ в Ar	155 ± 30	132.1 ± 2
Смесь 2	3% C ₂ H ₂ в Ar	154 ± 15	124.1 ± 11
Смесь 3	5% C ₂ H ₄ в Ar	161 ± 10	162.7 ± 5
Смесь 4	0.25% C ₆ H ₆ в Ar	330 ± 18	121.5 ± 2
Смесь 5	2.5% C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅ в Ar	354 ± 14	—*
Смесь 6	2.5% C ₄ H ₈ O в Ar	145 ± 10	147.1 ± 13
Смесь 7	1% C ₄ H ₄ O в Ar	158 ± 15	119.7 ± 5

*См. пояснения в тексте.

некоторые экспериментальные работы показывают, что зародышами образования конденсированной фазы углерода могут быть частицы меньшего размера и массы [4, 54].

Однако значения эффективной энергии активации, полученные с использованием расчетной кривой периодов индукции, согласуются со значениями, определенными по экспериментальным данным, с погрешностью ±20% (за исключением бензола, табл. 2).

Стоит заметить, что для смеси, содержащей диэтиловый эфир, не удалось определить рас-

четное значение $E_{\text{эфф}}$. Это может быть связано с тем, что данное вещество отсутствует в оригинальной схеме CRECK, и реакции его первичного пиролиза, а также термодинамические параметры были добавлены в кинетическую схему из работы [53]. По-видимому, для исходных продуктов разложения диэтилового эфира недостаточно данных о полиномиальных зависимостях теплоемкости в области высоких температур. Этот факт не позволил провести численное моделирование в диапазоне температур выше 2350 K.

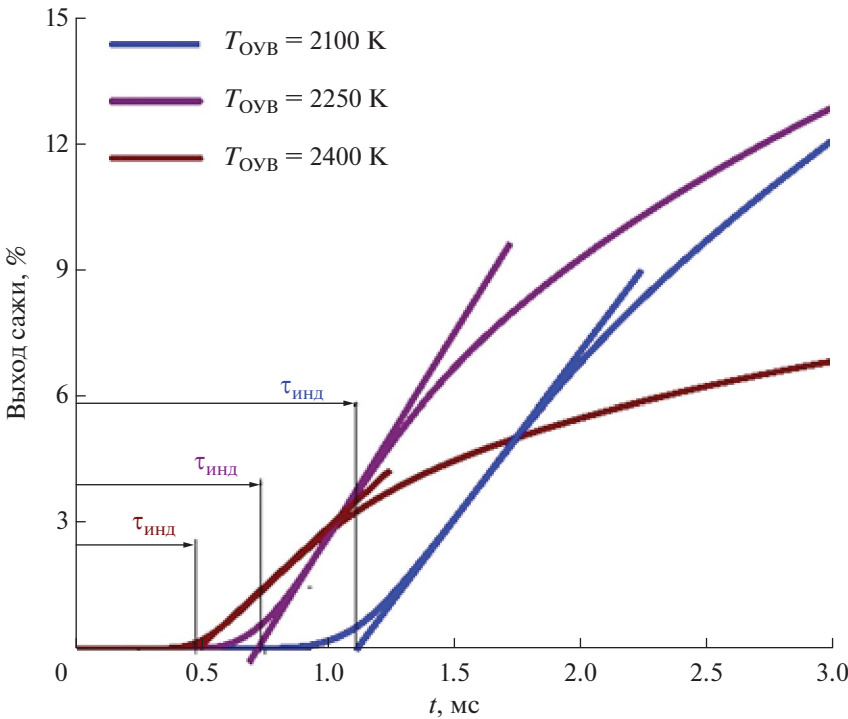
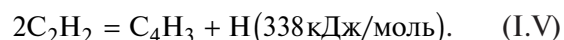
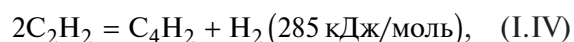
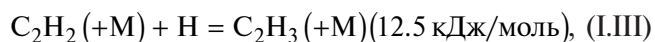
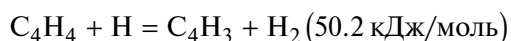
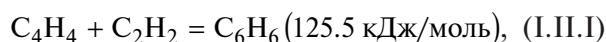
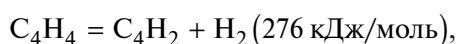
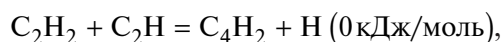
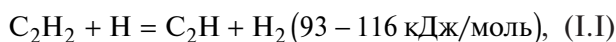


Рис. 11. Временные зависимости расчетного выхода сажи при различных температурах за ОУВ для смеси, содержащей метан (смесь 1).

Поскольку для смесей, содержащих ацетилен и бензол, данные кинетического моделирования в наибольшей степени не согласуются с экспериментальными (для обоих углеводородов занижен выход сажи, для бензола разнятся значения эффективной энергии активации), имеет смысл проанализировать при помощи кинетического моделирования первичные каналы распада этих веществ и соотнести найденные значения $E_{\text{эфф}}$ с начальными реакциями пиролиза углеводородов. В реакциях, перечисленных ниже, величина эффективной энергии активации соответствует таковой в модели CRECK, а диапазон значений соответствует данным NIST (National Institute of Standards and Technology), если в механизме записана обратная реакция.

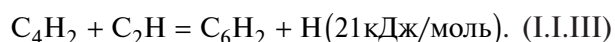
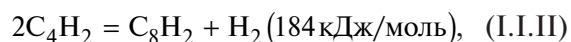
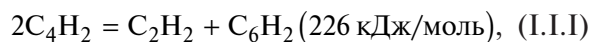
I. Начальным реакция пиролиза ацетилена соответствуют следующие реакции:



Энергия активации реакций (I.I) и (I.II) согласуется с полученными экспериментально значениями, что отражает их лимитирующую роль в процессах сажеобразования.

Поскольку кинетический механизм недооценивает выход сажи при пиролизе ацетилена, имеет смысл рассмотреть дальнейшие химические реакции. Так, C_4H_4 в основном расходуется на образование C_4H_2 и C_4H_3 , в то время как скорость реакции формирования бензольного кольца с участием C_4H_4 (I.II.I) на порядки ниже (рис. 12).

C_4H_2 участвует в реакциях:



Канал реакции (I.III) ведет к образованию C_4H_5 , а он, в свою очередь, — к каналу формирования бензола через канал реакций вида:

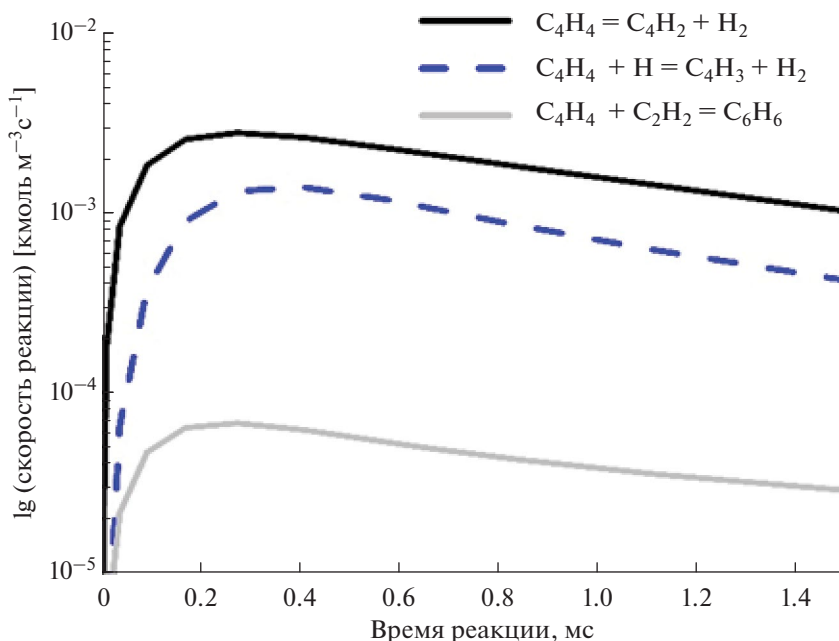
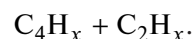
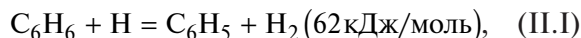


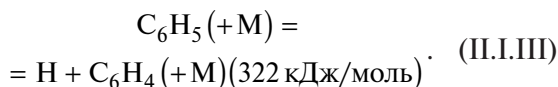
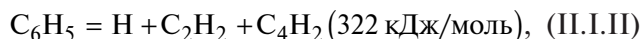
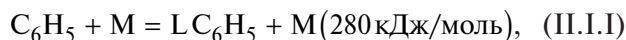
Рис. 12. Скорости реакций расходования C_4H_4 при пиролизе ацетилена.

Таким образом, основные каналы пиролиза ацетилена приводят к активному формированию молекул полиинов. Их дальнейшая трансформация или участие в механизмах роста сажи в модели CRECK не предусмотрены. Это может объяснить наблюдаемое занижение расчетного выхода сажи при пиролизе ацетилена (рис. 6).

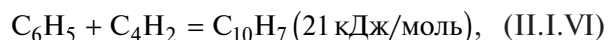
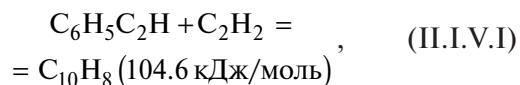
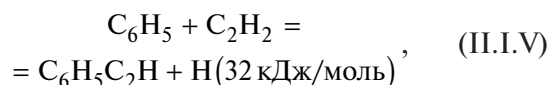
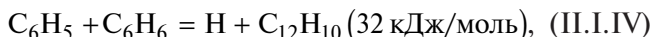
II. Основным каналом пиролиза бензола является реакция наработки фенильного радикала:



В соответствии с ROP-анализом (rate of production), несмотря на высокое значение энергий активаций, основными реакциями расхода фенильного радикала являются:



Более медленные каналы — реакции фенильного радикала с образованием ПАУ (рис. 13):



Полученное значение эффективной энергии активации по результатам кинетического моделирования времен индукции составляет 121 кДж/моль и согласуется с величинами энергии активации реакций (II.I.V.I) и (II.I.VII).

Экспериментально найденное значение эффективной энергии активации составляет 330 ± 18 кДж/моль, что согласуется с величинами энергии активации реакций (II.I.I)—(II.I.III).

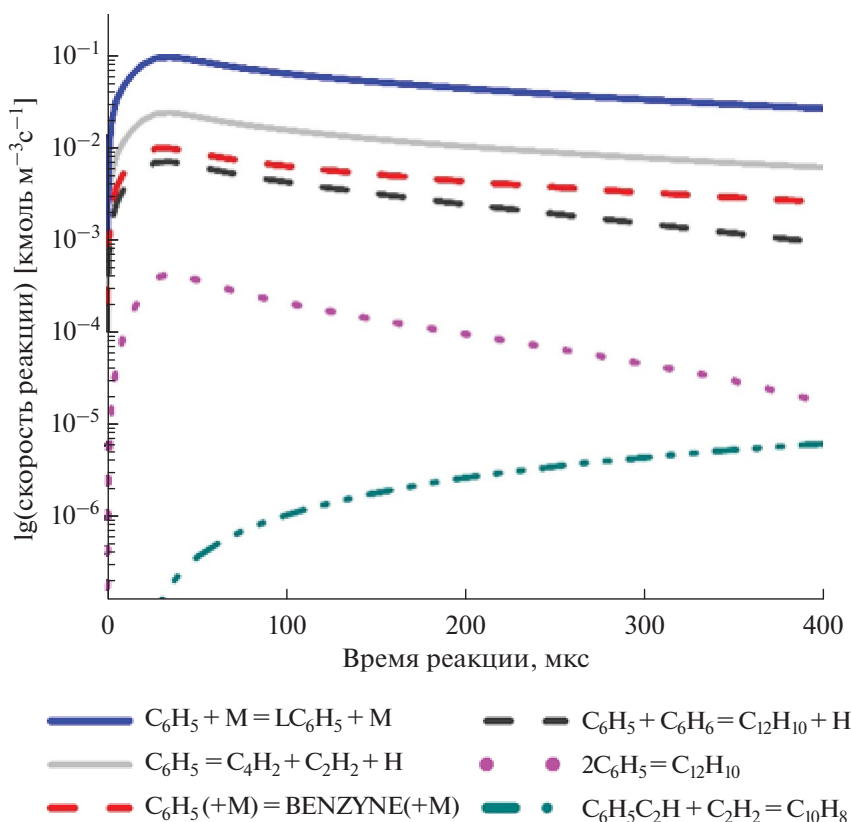
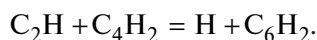
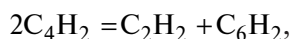
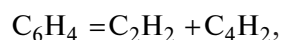
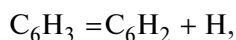
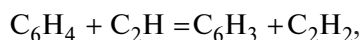
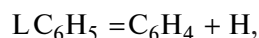


Рис. 13. Скорости реакций расходования фенильного радикала при пиролизе бензола.

Продукты реакций (П.I.I)–(П.I.III) приводят к образованию полиинов в результате следующих превращений:



Расхождение между расчетными и экспериментальными значениями указывает на отсутствие учета полиинового пути в механизме CRECK и может объяснить причину недооценки выхода сажи при пиролизе бензола (рис. 6).

3.4. Склонность к сажеобразованию

На основании полученных данных был проведен анализ процессов сажеобразования при пиролизе различных углеводородов, базирующийся на измерениях выхода сажи и размеров образующихся углеродных наночастиц. Выявлено, что наибольшей склонностью к сажеобразованию обладает бензол, а углеводороды, представляющие различные химические классы биотоплив, обладают меньшей склонностью. Обобщенная схема относительной склонности к сажеобразованию исследованных углеводородов представлена на рис. 14.

Величина выхода наночастиц сажи при пиролизе смеси, содержащей фуран, представляющий класс кислородсодержащих биотоплив, в условиях проведенных экспериментов сопоставима с таковой для смеси ацетилена и превышает выход сажи для смесей этилена и метана. При пиролизе тетрагидрофурана количество образующейся сажи сопоставимо с ее количеством, формирующимся при пиролизе этилена

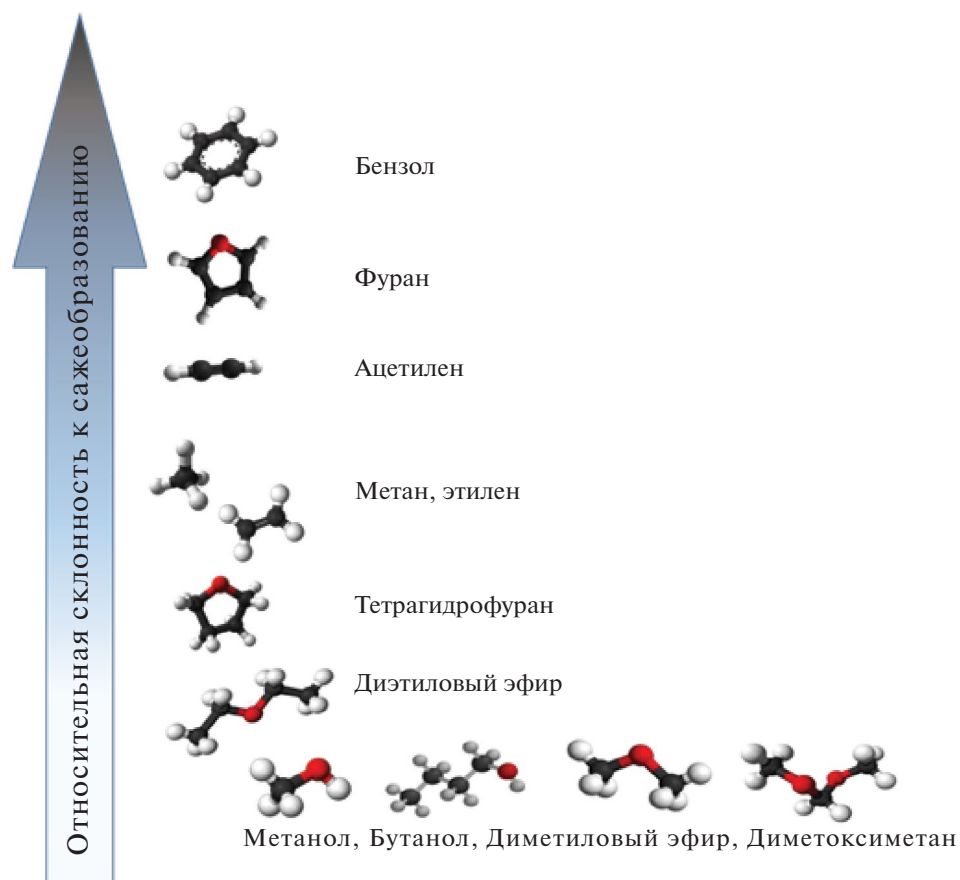


Рис. 14. Относительная склонность к сажеобразованию исследованных углеводородов.

и метана. Среди исследованных углеводородов наименьшее сажеобразование было зарегистрировано при пиролизе диэтилового эфира, представляющего класс биотоплив. При пиролизе метанола, бутанола, диметилового эфира и диметоксиметана сажи не образовывалось вовсе. Полученный результат можно объяснить химической структурой молекул и содержанием в них кислорода. Так, биотоплива, в молекулах которых отсутствуют связи C—C, не склонны к сажеобразованию. При пиролизе бутанола и этанола, в молекулах которых есть C—C-связь, также не зарегистрировано сажеобразования. Этот факт может быть связан с образованием радикала OH, который участвует в окислении частиц-прекурсоров сажи, тем самым подавляя сажеобразование. Другая возможная причина — активное потребление H в процессах пиролиза спиртов, что приводит к сокращению роста сажи посредством механизма НАСА. При пиролизе диэтилового эфира, имеющего C—C-связь, в смеси которого концентрация углерода была такой же, как в смеси этилена, выход сажи был меньше ввиду образования CO и удаления из цепочки сажеобразования некоего количества углерода. Циклическая структура молекул фурана и бензола, по-видимому, служит причиной относительно высокой доли формирующейся сажи при их пиролизе.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе было проведено экспериментальное и численное исследование процессов сажеобразования при пиролизе различных углеводородов, представляющих в том числе и биотоплива. Полученные температурные зависимости выхода сажи и размеров образующихся углеродных наночастиц позволили оценить склонность к сажеобразованию исследованных биотоплив. Показано, что среди выбранных веществ наибольшей склонностью к сажеобразованию обладают вещества циклической структуры, наименьшей — спирты и линейные эфиры без C—C-связей. Присутствие кислорода в биотопливе не оказывает влияния на размер и структуру образующихся углеродных наночастиц.

Сравнение экспериментальных данных с результатами кинетического моделирования показало, что кинетическая модель CRECK недооценивает сажеобразование при пиролизе бензола и ацетилена. Анализ периодов индукции появления конденсированной фазы углерода дал возможность определить значения эффек-

тивной энергии активации начальных реакций пиролиза исследованных смесей. Сопоставление полученных значений с кинетическими путями реакций пиролиза данных углеводородов в используемых расчетных моделях позволило установить, что занижение выхода сажи в случае пиролиза ацетилена и бензола может быть обусловлено отсутствием полииногового пути роста сажи в рассматриваемой кинетической модели.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РНФ 23-19-00407.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bond T.C., Doherty S.J., Fahey D.W., Forster P.M., Berntsen T., DeAngelo B.J., Flanner M.G., Ghan S., Kärcher B., Koch D., Kinne S., Kondo Y., Quinn P.K., Sarofim M.C., Schultz M.G., Schulz M., Venkataraman C., Zhang H., Zhang S., Bellouin N., Guttikunda S.K., Hopke P.K., Jacobson M.Z., Kaiser J.W., Klimont Z., Lohmann U., Schwarz J.P., Shindell D., Storelvmo T., Warren S.G., Zender C.S. // J. Geophys. Res. Atmos. 2013. V. 118. P. 5380.
2. Niranjana R., Thakur A.K. // Front. Immunol. 2017. V. 8. P. 763.
3. Schwartz J., Laden F., Zanobetti A. // Environ. Health Perspect. 2002. V. 110. P. 1025.
4. Schulz F., Commudo M., Kaiser K., De Falco G., Minutolo P., Meyer G., D'Anna A., Gross L. // Proc. Combust. Inst. 2019. V. 37. P. 885.
5. Liu W., Zhai J., Lin B., Lin H., Han D. // Front. Energy. 2020. V. 14. P. 18.
6. Mannazhi M., Torok S., Gao J., Bengtsson P.-E. // Proc. Combust. Inst. 2021. V. 38. P. 1217.
7. Drakon A.V., Eremin A.V., Gurentsov E.V., Mikhayeva E., Kolotushkin R. // Appl. Phys. B. 2021. V. 127. P. 81.
8. Bauerle St., Karasevich Y., Slavov St., Tanke D., Tappe M., Thienel Th., Wagner H.Gg. // Symp. (Int.) Combust. 1994. V. 25. P. 627.
9. Ishii K., Ohashi N., Teraji A., Kubo M. / Proc. of the 22nd International Colloquium on the Dynamics of Explosions and Reactive Systems (ICDERS), Minsk-Belarus, July 27–31, 2009. Paper 184.
10. Agafonov G.L., Bilera I.V., Vlasov P.A., Zhiltsova I.V., Kolbanovskii Y.A., Smirnov, V.N., Tereza A.M. // Kinet. Catal. 2016. V. 57. P. 557.

11. Olson D.B., Pickens J.C., Gill R.J. // Combust. Flame 1985. V. 62. P. 43.
12. Lemaire R., Le Corre G., Nakouri M. // Fuel. 2021. V. 302. Art. 121104.
13. McEnally C.S., Pfefferle L.D. // Environ. Sci. Technol. 2011. V. 45. P. 2498.
14. Barrientos E.J., Lapuerta M., Boehman A.L. // Combust. Flame. 2013. V. 160. P. 1484.
15. Johansson K.O., Dillstrom T., Monti M., Gabaly F., Campbell M.F., Schrader P.E., Popolan-Vaida D.M., Richards-Henderson N.K., Wilson K.R., Violi A., Michelsen H.A. // PNAS USA. 2016. V. 113. P. 8374.
16. Liu P., Chen B., Zepeng L., Bennet A., Sioud S., Sarathy S.M., Roberts W.L. // Combust. Flame. 2019. V. 209. P. 441.
17. Savic N., Rahman M.M., Miljevic B., Saathoff H., Naumann K.H., Leisner T., Riches J., Gupta B., Motta N., Ristovski Z.D. // Carbon. 2016. V. 104. P. 179.
18. Verma P., Pickering E., Jafari M., Guo Yi., Stevanovic S., Fernando J., Golberg D., Brooks P., Brown R., Ristovski Z. // Combust. Flame. 2019. V. 205. P. 206.
19. Verma P., Jafari M., Ashrafur Rahman S.M., Pickering E., Stevanovic S., Dowell A., Brown R., Ristovski Z. // Fuel. 2020. V. 259. P. 116167.
20. Nativel D., Peukert S., Herzler J., Drakon A., Korshunova M., Mikheyeva E., Eremin A., Fikri M., Schulz C. // Proc. Combust. Inst. 2023. V. 39. P. 1099.
21. Thangavelu S.K., Ahmed A.S., Ani F.N. // Renew. Sustain. Energy Rev. 2016. V. 56. P. 820.
22. Esarte C., Peg M., Ruiz M. P., Millera A., Bilbao R., Alzueta M.U. // Ind. Eng. Chem. Res. 2011. V. 50. P. 4412.
23. Camacho J., Lieb S., Wang H. // Proc. Combust. Inst. 2013. V. 34. P. 1853.
24. Li Zh., Qiu L., Cheng X., Li Y., Wu H. // Fuel 2018. V. 211. P. 517
25. Khan A., Hellier P., Ladommatos N., Almaleki A. // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2024. V. 177. P. 106346.
26. Cepeda F., Di Liddo L., Serwin M., Karatas A.E., Dworakin S.B. // Proc. Combust. Inst. 2023. V. 39. P. 1997.
27. Hidaka Y., Sato K., Yamane M. // Combust. Flame 2000. V. 123. P. 1.
28. Jeon M.-K., Kim N.I. // Math. Model. Nat. Phenom. 2018. V. 13. P. 56.
29. Doan Q.B., Nguyen X.P., Pham V.V., Dong T.M. H., Pham M.T., Le T.S. // Int. J. Renew. Energy Dev. 2022. V. 11. P. 255.
30. Paul A., Bose P.K., Panua R., Debroy D. // J. Energy Inst. 2015. V. 88. P. 1.
31. Ibrahim A. // Eng. Sci. Technol. Int. J. 2018. V. 21. P. 1024.
32. Sinha A., Thomson M.J. // Combust. Flame 2004. V. 136. P. 548.
33. Sirignano M., Conturso M. and D'Anna A. // Proc. Combust. Inst. 2015. V. 35. P. 525.
34. Wu Ya., Zhang X., Zhang Zh., Wang X., Geng Zh., Jin Ch., Liu H., Yao M. // Fuel. 2020. V. 271. P. 117633.
35. Drakon A.V., Eremin A.V., Korshunova M.R. and Mikheyeva E.Yu. // Combust. Explos. Shock Waves 2022. V. 58. P. 430.
36. Nativel D., Herzler J., Kryzwdziak S., Peukert S., Fikri M., Shultz C. // Combust. Flame 2022. V. 243. Art. 111985.
37. Eremin A., Gurentsov E., Mikheyeva E. // Combust. Flame 2015. V. 162. P. 207.
38. Eremin A., Gurentsov E., Popova E., Priemchenko K. // Appl. Phys. B. 2011. V. 104. P. 285.
39. Daun K.J. // Int. J. Heat Mass Transf. 2009. V. 52. P. 5081.
40. Gurentsov E.V., Drakon A.V., Eremin A.V., Kolotushkin R.N., Mikheyeva E.Yu. // High Temp. 2022. V. 60. P. 335.
41. Schneider C., Rasband W., Eliceiri K. // Nat. Methods. 2012. V. 9. P. 671.
42. Cuoci A., Frassoldati A., Faravelli T., Ranzi E. // Comput. Phys. Commun. 2015. V. 192. P. 237.
43. Saggese C., Ferrario S., Camacho J., Cuoci A., Frassoldati A., Ranzi E., Wang H., Faravelli T. // Combust. Flame. 2015. V. 162. P. 3356.
44. Yasunaga K., Gillespie F., Simmie J.M., Curran H.J., Kuraguchi Y., Hoshikawa H., Yamane M., Hidaka Y. // J. Phys. Chem. A. 2010. V. 114. P. 9098.
45. Marrodon L., Royo E., Millera A., Bilbao R., Alzueta M.U. // Energy Fuels. 2015. V. 29. P. 3507.
46. Pelucchi M., Cavallotti C., Ranzi E., Frassoldati A., Faravelli T. // Energy Fuels. 2016. V. 30. P. 8665.
47. Tran L., Verdicchio M., Monge F., Martin R., Bounaceur R., Sirjean B., Glaude P.-A., Alzueta M., Battin-Leclerc F. // Combust. Flame. 2015. V. 162. P. 1899.
48. Alexiou A., Williams A. // Combust. Flame. 1996. V. 104. P. 51.
49. Frenklach M., Wang H. // Proc. Combust. Inst. 1991. V. 23. P. 1559.
50. Krestinin A.V. // Symp. (Int.) Combust. 1998. V. 27. P. 1557.
51. Vlasov P.A., Warnatz J. // Proc. Combust. Inst. 2002. V. 29. P. 2335.
52. Gurentsov E.V., Drakon A.V., Eremin A.V., Kolotushkin R.N., Mikheyeva E.Yu. // High Temp. 2022. V. 60. P. 335.
53. Eremin A.V. // PECS. 2012. V. 38. P. 1.
54. Commodo M., Kaiser K., de Falco G., Minutolo P., Schulz F., d'Anna A., Gross L. // Combust. Flame. 2019. V. 205. P. 154.

Soot Formation Tendency of Various Hydrocarbons During Pyrolysis Behind Shock Waves

A. V. Drakon¹, A. V. Eremin¹, V. N. Zolotareno^{1, 2}, M. R. Korshunova^{1, *}, and E. Yu. Mikheyeva¹

¹Joint Institute for High Temperatures RAS, Izhorskaya, 13, bldg. 2, Moscow, 125412 Russia

²Moscow Institute of Physics and Technology, Institutskiy Pereulok, 9, Dolgoprudny, 141701 Russia

*e-mail: mr.korshunova.95@gmail.com

In this work, an experimental study of soot formation during pyrolysis of linear and cyclic hydrocarbons with different bond types between carbon atoms was carried out. Methane CH_4 , acetylene C_2H_2 , ethylene C_2H_4 and benzene C_6H_6 ; methyl, ethyl and butyl alcohols CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$; linear esters dimethyl, diethyl and dimethoxymethane CH_3OCH_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$; cyclic esters furan and tetrahydrofuran $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ pyrolysis have been investigated. The laser extinction method was used to measure the soot volume fraction, and the laser induced incandescence method was used for in situ nanoparticle size measurements. The temperature dependences of the soot volume fraction and particles sizes, as well as the induction times of carbon nanoparticles inception and the effective activation energy values of the initial pyrolysis stage of selected hydrocarbons were obtained. The structure of carbon nanoparticles formed during acetylene C_2H_2 , ethylene C_2H_4 and furan $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$ pyrolysis was analyzed using microphotographs obtained on a transmission electron microscope. A kinetic modeling of soot formation during studied hydrocarbons pyrolysis has been carried out. In the case of methane CH_4 , ethylene C_2H_4 , furan $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$ and tetrahydrofuran $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ the soot yield and the calculated effective activation energies of the initial pyrolysis reactions correlate with experimental data. In the case of acetylene C_2H_2 and benzene C_6H_6 pyrolysis, kinetic modeling greatly underestimates the soot yield. For benzene, the calculated effective activation energy value of the initial pyrolysis reactions does not agree with the experimental data. This fact may be related to the lack of polyne path of soot growth in the considered kinetic mechanism that is especially important in case of acetylene and benzene pyrolysis. This hypothesis is justified by comparing the effective activation energy of the initial reactions during benzene pyrolysis obtained using experimental and calculated data.

Keywords: shock tube, hydrocarbon pyrolysis, soot formation, carbon nanoparticles, laser extinction, kinetic modeling

FUNDING

The work was carried out with the financial support of the RSF project 23-19-00407.