

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій
Кафедра хімії і хімічної технології

ДОПУСТИТИ ДО ЗАХИСТУ
Завідувач випускової кафедри
_____ А. Кустовська
«_____» _____ 2021р.

**КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА
(ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА)**

ВИПУСКНИКА ОСВІТНЬОГО СТУПЕНЯ «БАКАЛАВР»
за спеціальністю: 161 «Хімічні технології та інженерія»
освітньо-професійної програми: «Хімічні технології альтернативних енергоресурсів»

**Тема: «Інгібування процесів окиснення компонентів моторних палив
багатошаровими фулеренами»**

Виконавець: студент(ка) 407 Коченко Олексій Ігорович _____
Керівник: завідувач кафедри Кустовська А.Д. _____
Нормоконтролер: доцент, к.х.н. Максимюк М.Р. _____

Київ 2021

НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій
Кафедра хімії і хімічної технології
Спеціальність: 161 «Хімічні технології та інженерія»
ОПП «Хімічні технології альтернативних енергоресурсів»

ЗАТВЕРДЖУЮ
Завідувач кафедри
_____ А. Кустовська
« ____ » _____ 2021р.

ЗАВДАННЯ

на виконання дипломної роботи

Коченка Олексія Ігоровича

1. Тема роботи: «Інгібування процесів окиснення компонентів моторних палив багаточаровими фулеренами, затверджена наказом ректора від 01 квітня 2021 р., № 530/ст
2. Термін виконання роботи: 24.05.2021 - 20.06.2021.
3. Вихідні дані до роботи: дані про інгібуючі властивості окиснення багаточарових фулеренів.
4. Зміст пояснювальної записки: вступ; загальна характеристика наноматеріалів та нанотехнологій; хімічні аспекти процесів окиснення та горіння вуглеводневих моторних палив в реакційних об'ємах; матеріали і методи дослідження; дослідження впливу багаточарових фулеренів на процеси окиснення компонентів моторних палив; висновки; список літературних джерел.
5. Перелік обов'язкового графічного (ілюстраційного) матеріалу: таблиці, рисунки, діаграми, графіки.

6. Календарний план-графік:

№ з/п	Завдання	Термін виконання	Підпис керівника
1.	Одержання теми. Пошук та аналіз літератури за темою дипломної роботи.	24.05.2021- 27.05.2021	
2	Опрацювання літературних джерел з даної теми	27.05.21- 28.05.21	
3	Опрацювання методів та методик, що використовуються в даній роботі	28.05.2021- 30.05.2021	
4	Проведення експериментальних досліджень	30.05.2021- 02.06.2021	
5	Обробка експериментальних даних	02.06.2021- 04.06.2021	
6	Узагальнення матеріалу, оформлення дипломної роботи, підготовка доповіді та презентації.	04.06.2021- 08.06.2021	
7	Захист дипломної роботи	17.06.2021	

Дата видачі завдання: «24 » травня 2021 р.

Керівник дипломної роботи _____ зав. кафедри Кустовська А. Д.

Завдання прийняв до виконання _____ Коченко О.І.

РЕФЕРАТ

НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ, ФУЛЕРЕНИ, БАГАТОШАРОВІ ФУЛЕРЕНИ, КАРБОНОВІ ЦИБУЛИНИ, ІНГІБУВАННЯ, ОКИСНЕННЯ, ГРАФІТ, ГРАФІТИЗАЦІЯ, ПАЛИВО, ДВИГУНИ ЗГОРЯННЯ.

Пояснювальна записка до кваліфікаційної роботи: “Інгібування процесів окиснення компонентів моторних палив багатошаровими фулеренами” містить 49 с., 15 рис., 24 літературних джерел.

Мета роботи: визначення впливу багатошарових фулеренів на окисні властивості компонентів моторних палив.

Об’єкт дослідження: процеси окиснення компонентів моторних палив.

Предмет дослідження: розчини багатошарових фулеренів в бензиловому спирті і н-декані.

Методи дослідження: фізико-хімічні методи.

В роботі розглянуті уявлення про механізми хімічної трансформації молеку вуглеводневих моторних палив на різних стадіях їх окиснення і горіння в залежності від температурного режиму та досліджено інгібування процесу окиснення вуглеводнів та спиртів синтезованими металокомплексами і фулеренами за умов дослідження.

ЗМІСТ

ВСТУП	3
РОЗДІЛ I. Загальна характеристика наноматеріалів та нанотехнологій	4
1.1. Основні характеристики наноматеріалів	4
1.2. Види наноматеріалів	5
1.3. Галузі застосування наноматеріалів та нанотехнологій	9
1.4. Структура та фізико-хімічні властивості фулеренів	12
1.5. Багатошарові фулерени	16
РОЗДІЛ II. Хімічні аспекти процесів окиснення та горіння вуглеводневих моторних палив в реакційних об'ємах	21
2.1. Основні характеристики процесів окиснення моторних палив	21
2.2. Вплив надмолекулярного структуроутворення в рідкофазних краплинах вуглеводневого палива на швидкість і повноту горіння	25
РОЗДІЛ III. Матеріали і методи дослідження	29
3.1. Реактиви і матеріали	29
3.1.1 Багатошарові фулерени	29
3.1.2 Ініціатор вільних радикалів	29
3.1.3 Модельні компоненти рідких моторних палив	29
3.2. Методи дослідження	30
3.2.1 Хімічне модифікування багатошарових фулеренів	30
3.2.2 Методика дослідження впливу карбонових нанокластерів на ініційоване окиснення модельних компонентів моторних палив за невисоких температур	30
3.2.3 Методика дослідження впливу добавок нанорозмірних частинок на рідкофазне автоокиснення компонентів моторних палив за підвищених температур	33

РОЗДІЛ IV. Дослідження впливу багаточарових фулеренів на процеси окиснення компонентів моторних палив.....	35
4.1. Ініційоване окиснення н-декану і бензилового спирту.....	35
4.2. Окиснення н-декану за підвищеної температури.....	37
4.3. Результати досліджень впливу синтезованих нанорозмірних карбонових кластерів на горіння палив в дизельних двигунах.....	39
ВИСНОВКИ.....	41
Список використаної літератури.....	42

ВСТУП

Визначення механізмів дії невеликих кількостей додаткових компонентів на окислення рідин молекулярним киснем, закономірності гальмування або прискорення таких процесів різними хімічними добавками - багатогранна фундаментальна проблема сучасної хімії [1–5]. Важливість цієї проблеми для людства в практичному сенсі обумовлена трьома основними аспектами:

1. Процеси окиснення органічних речовин молекулярним киснем за ланцюгово-радикальним механізмом є головною причиною їх шкідливої деструкції з часом. Завдяки цьому при зберіганні нафтопродуктів, харчових продуктів, медикаментів відбувається повна втрата їх якості або зниження споживчих властивостей. Отже, процеси окиснення є негативними факторами в цьому відношенні і тому повинні регулюватися інгібіторами (антиоксидантами).

2. З іншого боку, процеси окиснення є основою важливих технологій глибокої переробки чи реструктуризації багатьох видів хімічної сировини, виробництва важливих продуктів та утилізації відходів. Для прискорення швидкості реакцій окиснення таких процесів використовують відповідні добавки – каталізатори окиснення.

3. Реакції окиснення між органічними сполуками та киснем повітря є головними постачальниками енергії для механізмів, біологічних організмів живлення та сучасної техніки. У таких процесах прискорення швидкості реакцій окиснення, або навпаки, інгібування, залежно від конкретних умов, вимагає ряду контрольних добавок з різними напрямками дії [6,7].

Розділ 1 ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА НАНОМАТЕРІАЛІВ ТА НАНОТЕХНОЛОГІЙ

1.1 Основні характеристики наноматеріалів

Швидкі темпи досліджень і розробок у галузі наносвіту та зростаючий потік нових науково-технічних знань вимагають адаптації та вдосконалення відповідного понятійного апарату, який ще перебуває в зародковому стані.

Префікс "нано" в термінології наносвіту означає зміну масштабу в 10^9 разів: 1 нм (1 нанометр) = 10^{-9} м, що становить одну мільйонну частку міліметра.

До наноматеріалів відносять матеріали, які характеризуються нанометровою розмірною шкалою принаймні в одному з трьох вимірів простору. Нанометрична шкала може відповідати зразку матеріалу в цілому та його структурним елементам. Наноматеріали, як і звичайні матеріали, можуть бути в різних агрегатних станах. На практиці найпоширенішими є тверді наноматеріали.

Найбільш характерними особливостями наноматеріалів є:

- поява нетрадиційних типів симетрії в структурі та особливих типів взаємозв'язків меж фази;
- провідна роль процесів самоорганізації в структуроутворенні, домінуючих над процесами штучного впорядкування;
- висока просторова активність та каталітична селективність поверхні наночастинок та їх ансамблів;
- специфічний характер передачі енергії, заряду та конформаційних змін, що характеризується низьким споживанням енергії, високою швидкістю та синергетичними характеристиками.

Основними причинами вищезазначених характеристик наноматеріалів та наносистем є: висока питома поверхня наночастинок та пов'язана з цим висока енергетична активність; підвищена роль розмірних ефектів як в окремих наночастинках, так і в їх сукупностях - через велику площу поверхні розділу. Вищезазначені причини знайшли своє відображення в механізмах упорядкування наночастинок, властивостях наночастинок, їх сукупностей та законах різних процесів [6,7].

1.2. Види наноматеріалів

Наноматеріали мають ряд структурних властивостей завдяки наявності параметрів, які можуть відноситись як до структури в цілому, так і до окремих її елементів. У свою чергу, структурні властивості наноматеріалів відображаються у незвичному прояві їх властивостей. Оскільки наноматеріали є основою для створення наносистем, властивості наносистем сильно залежать від властивостей наноматеріалів. Існують різні типи наноматеріалів, кожен зі своєю специфічною структурою.

Особливості наноматеріалів та створюваних на їх основі наносистем проявляються, насамперед в розмірних ефектах, серед яких особливе місце посідають квантові ефекти. Наноматеріали розрізняють за ступенем структурної складності на наночастинки і наноструктуровані матеріали (рис. 1.1). Наночастинки представляють собою нанорозмірні комплекси певним чином взаємопов'язаних атомів або молекул.



Рис. 1.1 Класифікація наноматеріалів за структурними ознаками

До наночастинок відносяться:

- нанокластери, які розрізняють на упорядковані нанокластери, що характеризуються наявністю певного порядку в розташуванні атомів або молекул і сильних хімічних зв'язків, та неупорядковані нанокластери, що характеризуються аномальним розташуванням атомів або молекул та слабкими хімічними зв'язками;
- нанокристали (кристалічні наночастинки), що характеризуються упорядкованим розташуванням атомів або молекул і сильними хімічними зв'язками, такими як тверді кристали (макрокристали);
- фулерени, що складаються з атомів вуглецю (або інших елементів), які утворюють структуру у вигляді сферичного скелету (ікосаедру);

- нанотрубки, що складаються з атомів вуглецю (або інших елементів), що утворюють структуру у вигляді циліндричної рами, відокремленої від кінців куполами рами;
- супермолекули, що складаються з «молекули - господаря» з просторовою структурою, в порожнині якого міститься «молекула - гість»;
- біомолекули - молекули складної біологічної природи, що характеризуються полімерною структурою (ДНК, білки);
- міцели, що складаються з молекул поверхнево-активних речовин, які утворюють сферичну структуру;
- ліпосоми, які складаються з молекул особливих органічних сполук - фосфоліпідів - і утворюють сферичну структуру.

Наноструктуровані матеріали - це набори наночастинок. У таких матеріалах наночастинок виконують роль структурних елементів. Наноструктуровані матеріали поділяються за характером взаємозв'язку на консолідовані наноматеріали та нанодисперсії.

Консолідовані наноматеріали - це компактні твердофазні матеріали, що складаються з наночастинок, які мають фіксоване просторове положення в об'ємі матеріалу і безпосередньо жорстко пов'язані між собою.

До консолідованих наноматеріалів відносяться:

- нанокристалічні матеріали, що складаються з нанокристалів, які зазвичай називають нанозернами, або нанокристалітами;
- фулерити, що складаються з фулеренів;
- фотонні кристали, які складаються з просторово-впорядкованих елементів;

- шаруваті наноккомпозити, що складаються з шарів матеріалів різної нанорозмірної товщини. Матричні наноккомпозити, що складаються з твердофазової основи - матриці, в обсязі якої розподілені наночастинки;

- нанопористі матеріали, що характеризуються наявністю нанопор; наноаерогелі, що містить прошарок нанорозмірної товщини, що розділяє пори.

Нанодисперсії представляють собою дисперсні системи з нанорозмірною дисперсною фазою.

До нанодисперсій відносяться зазначені вище матричні наноккомпозити і нанопористі матеріали, а також:

- нанопорошки, що складаються з дотичних один до одної наночастинок; наносупензії, що складаються з наночастинок, вільно розподілених в об'ємі рідини;

- наноемульсії, що складаються з нанокрапель рідини, які вільно розподілені в об'ємі іншої рідини; наноаерозолі, що складаються з наночастинок або нанокрапель, вільно розподілених в об'ємі газоподібного середовища.

Розвиток наноматеріалів тісно пов'язаний з розвитком нанотехнологій, які являють собою сукупність методів та засобів, що дозволяють створювати наноматеріали та експлуатувати їх, тобто використовувати їх для тих чи інших цілей. Таким чином, нанотехнології в загальному випадку забезпечують вирішення наступних трьох взаємопов'язаних завдань:

1. Отримання наноматеріалів із заданою структурою та властивостями;
2. Нове застосування наноматеріалів з урахуванням їх структури і властивостей;
3. Контроль (дослідження) структури та властивостей наноматеріалів, як під час їх отримання, так і застосування.

1.3. Галузі застосування наноматеріалів та нанотехнологій

Завдяки своїм властивостям наноматеріали мають широкий спектр практичного застосування. Структурні, інструментальні та триботехнічні наноматеріали використовуються в машинобудуванні. Деякі типи наноматеріалів демонструють високу ефективність використання ядерної та водневої енергії. У хімічній промисловості застосовують нанокаталізatori, нанофільтри, газові наносенсиори тощо.

Медичні нанопрепарати, лікарські матеріали, особливо для імплантації, та медичні нанопристрої останнім часом широко використовуються в медицині. Наноаналізatori газів і рідин, наноочисники повітря та води та нанопристрої для переробки відходів використовуються для охорони навколишнього середовища. Наноматеріали та наносистеми широко застосовують в космічній галузі, де вимоги до мініатюризації обладнання є особливо жорсткими.

Значні перспективи використання наноматеріалів пов'язані з розвитком наноелектроніки. Електронні наносистеми, як правило, надають інформацію та функції управління, тобто обробляють, зберігають та передають інформацію у вигляді електричних сигналів, що мають вплив на керовані процеси. Ефект наноелектронних пристроїв заснований на квантових ефектах, що визначають поведінку рухомих носіїв заряду в наноструктурах.

На основі використання квантових інтерференційних ефектів створюють електронні нанопровідники, що є напівпровідниковими наноструктурами, в яких передача електронів контролюється за допомогою явища інтерференції. Зокрема, були розроблені інтерференційні транзистори, в яких управління забезпечується за допомогою керуючого електродного затвора. Інтерес до таких транзисторів обумовлений тим, що вони можуть бути високошвидкісними пристроями з високим прибутком. Велика швидкість в основному обумовлена невеликими розмірами.

Особливою галуззю наноелектроніки є молекулярна електроніка, яка охоплює область досліджень, що займається принципами управління внутрішньо-молекулярними електронними процесами з метою створення якісно нових елементарних основ комп'ютерних технологій. Наукові інтереси в галузі молекулярної електроніки включають електронні наносистеми, що містять одну молекулу або молекулярний комплекс як компоненти, та технології виготовлення таких наносистем, засновані на використанні процесів самозбірки, включаючи маніпуляції з окремими клітинами, молекулами та молекулярними комплексами.

В останні роки отримала розвиток нанооптика. Оптичні наносистеми, як і електронні, виконують функції управління інформацією, обробляючи, зберігаючи та передаючи інформацію у вигляді оптичних сигналів. Перспективним етапом у нанооптиці є нанофотоніка. Її продукт складається з фотонних кристалів, які ефективно використовуються в пристроях для обробки, зберігання та передачі інформації. Одним з найефективніших застосувань фотонних кристалів є створення волокон фотонного кристала, які пропонують багато можливостей для розвитку оптичного зв'язку.

Під час розвитку наномеханіки потік інформації щодо цієї галузі з кожним роком постійно збільшується. Механічні наносистеми зазвичай виконують механічні операції. Серед наномеханічних виробів досить складно виділити їх типові елементи, оскільки вони входять до складу складніших приладів різного функціонального призначення. Типовими представниками механічних нанокомпонентів є: балки, спиці, мембрани, струни, трубки, кільця, мембрани, сопла, петлі, шестерні тощо. Однак можна створювати механічні наноматеріали, в яких деякі механічні функції виконують живі організми (бактерії). З іншого боку, існують роботи зі створення механізованих нанокомпонентів, вбудованих в біологічні об'єкти.

Одне з найважливіших застосувань наномеханіки - це медицина. Особливо перспективним є створення нанороботів, здатних виконувати певні медичні операції на тілі пацієнта. З практичної точки зору нанокатетери є дуже цікавими, так як дозволяють ефективно діагностувати та лікувати судини та кишковий тракт, а також доставляти ліки до необхідного в лікуванні органу пацієнта.

Механічні наносистеми, враховуючи специфіку їх використання в медицині, піддаються впливу біологічних середовищ (крові, лімфи, фізіологічних розчинів), а також лікі, і тому вони повинні мати високу біологічну та корозійну стійкість. При використанні в середовищах та галузях промисловості, де вони піддаються хімічному та термічному впливу, до цих пристроїв застосовуються жорсткі вимоги щодо корозійної стійкості, жаростійкості та стійкості до теплового удару.

Наномеханіка, що плавно замінює мікромеханіку, все ще перебуває на початковій стадії розвитку. Зондові технології та нанолітографи використовуються для виробництва наномеханічних виробів. Найпоширенішими механічними пристроями в наномеханіці є нанопроводи, вуглецеві нанотрубки та молекулярні наноструктури.

Ще одним з розділів наномеханіки є наноробототехніка. Нанороботи підрозділяються на маніпуляційні, що мають різні ступені свободи переміщених виконавчих органів, та мобільні, що мають різні типи рухомої основи (колісні, крокуючі і т.п.).

Особливу групу наносистем становлять сенсорні наносистеми, функціонування яких базується на вибірковому виявленні сигналів різної природи, зокрема біологічних, хімічних, температурних тощо. Наносенсори можна вважати окремим напрямком наноелектроніки. Дуже перспективним є створення біосенсорів, які можуть не тільки стежити за станом організму, але у разі

негайної потреби (наприклад, раптове погіршення самопочуття) автоматично виконувати деякі необхідні операції, наприклад, «звертатись» до лікаря і вводити в організм відповідно до рекомендації лікаря необхідні ліки.

1.4. Структура та фізико-хімічні властивості фулеренів

У найзагальнішому розумінні цього терміну фулеренами можна назвати експериментально отримані молекули, які складаються виключно з атомів вуглецю і мають форму опуклих багатогранників (ікосаедрів). Атоми вуглецю розташовані на своїх піках, а зв'язки C - C проходять по краях.

Фулерени - це самоорганізаційні структури, а також третя форма вуглецю, поряд із відомою структурою алмазу та графіту. Це закриті сферичні молекули, що складаються з п'ятикутників і шестикутників..

За своєю структурою C_{60} - усічений ікосаедр (рис. 1.2). Атоми вуглецю розташовуються на сферичній поверхні в вершинах 20 правильних шестикутників, 12 правильних п'ятикутників. Кожен шестикутник межує з трьома шестикутниками і п'ятьма п'ятикутниками, а п'ятикутник межує тільки з шестикутником. Атом вуглецю в молекулі C_{60} знаходиться в вершинах двох шестикутників і одного п'ятикутника.

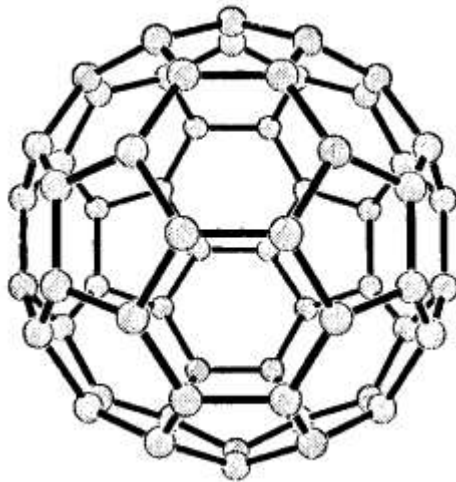


Рисунок 1.2. Ікосаедр молекули C_{60}

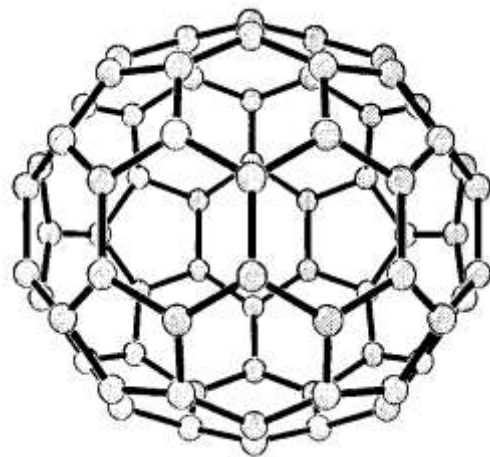


Рисунок 1.3. Ікосаедр молекули C_{70}

У структурі C_{70} міститься 30 шестикутників (рис. 1.3). На основі рентгеноструктурного аналізу радіус молекули C_{70} становить 0,357 нм. Висота молекули C_{70} (відстань між п'ятикутними гранями, розташованими в двох взаємно протилежних полярних областях) складає $0,78 \pm 0,001$ нм. Діаметр екваторіальній окружності, що проходить через центри атомів вуглецю дорівнює $0,694 \pm 0,005$ нм.

Енергетика зв'язків С-С в фулеренах обчислюється на основі квантової хімії та молекулярної механіки. Експериментально були визначені теплоти утворення C_{60} (кристал) і запропонована напівемпірична формула для обчислення теплоти утворення в фулерена і фуллеридах (C_{60}^{n-} і C_{70}^{n-} , де $n = -2, \dots, +6$) за значеннями рівноважних міжядерних відстаней в хімічних зв'язках С-С. Це дозволяє визначити енергію розриву кожного окремого зв'язку С-С.

У структурі фулерену C_{60} існує три типи зв'язків: зв'язок між шестикутниками (подвійний), зв'язок між п'ятикутником та шестикутником (одинарний). Аналіз літературних даних показує, що найбільш ймовірними є відстані:

$$R_1(C - C_5) = 0.144 \pm 0.001 \text{ нм, та } R_2(C - C_6) = 0.139 \pm 0.001 \text{ нм.}$$

Для значень R_1 і R_2 отримані значення енергії розриву зв'язків, які відповідно рівні $D_{O_1} = 416,68$ кДж / моль, $D_{O_2} = 506,8$ кДж / моль. Повна енергія розриву всіх зв'язків С-С в C_{60} дорівнює $40371,75$ кДж / моль, енергія на атом становить $6,978$ еВ.

Фулерени C_{60} володіють високою ударною міцністю. Якщо розігнати позитивний іон C_{60+} до швидкості 20000 км / год, що відповідає енергії ~ 75 еВ, то при зіткненні з твердою інертною поверхнею, наприклад, з підкладкою кремнію або вуглецю, він практично не піддається фрагментації, тобто не руйнується, відбиваючись від поверхні.

Фулерени характеризуються високою хімічною інертністю до процесу мономолекулярного розпаду: молекула C_{60} зберігає стабільність в інертній атмосфері до 1700 К. Однак у присутності кисню окиснення спостерігається при значно нижчих температурах (близько 500 К). При цьому утворюється аморфна структура, в якій на одну молекулу C_{60} припадає 12 атомів кисню. Підвищення температури супроводжується втратою форми молекули C_{60} .

Структура фулерену близька до структури графіту, тому найбільш ефективним способом їх отримання є термічне випаровування графіту, нагрівання графітового електрода або лазерне опромінення. Помірне нагрівання графіту руйнує зв'язок між окремими шарами та фрагментами.

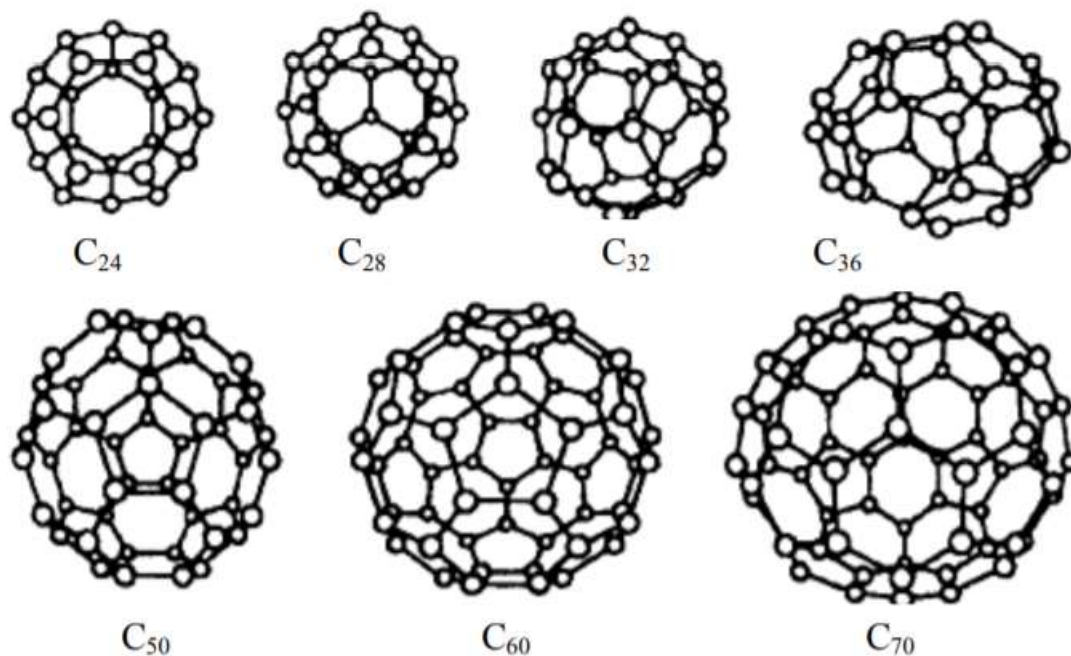


Рисунок 1.4. Різновиди фулеренів

Отриманий вугільний конденсат поряд з кластерами C₆₀ і C₇₀ містить велику кількість більш легких кластерів (рис. 1.4), значна частина яких переходить в C₆₀ і C₇₀ при витримці протягом декількох годин при 500°C - 600°C (рис. 1.5), або при більш низькій температурі в неполярному розчиннику.

Випаровування графіту повинно відбуватися в інертному пульсуючому газовому потоці, в якому зазвичай використовується гелій або аргон. Атоми газу охолоджують частинки графіту і втрачають енергію, що виділяється під час плавлення.

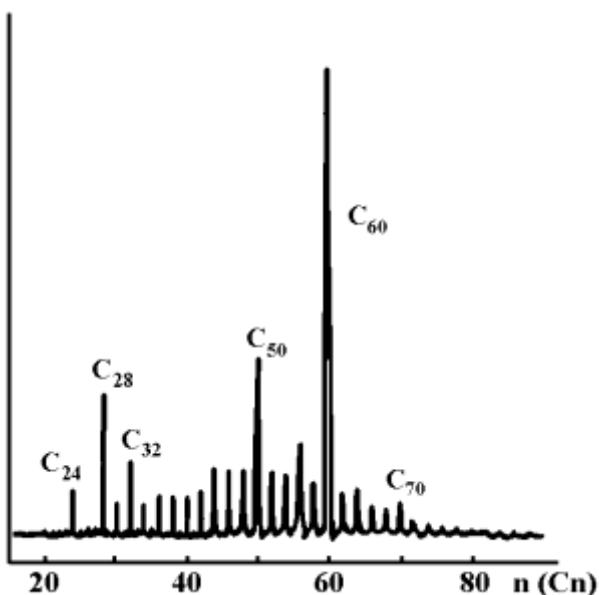


Рисунок 1.5. Масс-спектр термічного випаровування графіту

1.5. Багатошарові фулерени

Починаючи від фулеренів і нанотрубок, та закінчуючи нещодавно відкритим графеном, карбонові наноматеріали широко досліджуються, вивчаються та використовуються у багатьох галузях, а саме у електриці, трибології, медицині тощо. Тим не менш, два види карбонових наночастинок: наноалмази та багатошарові фулерени, були відкриті ще до фулеренів та нанотрубок і залишались у тіні більш популярних та більш досліджених наноматеріалів. Лише в наш час ці обидва види наноматеріалів стали набагато активніше досліджувати. Багатошарові фулерени складаються з сферично закритих фігур і отримали свою назву через специфіку своєї будови, що нагадує структуру цибулини. Багатошарові фулерени іноді називають карбоновими цибулинами або нано-цибулинами.

Багатошарові фулерени вперше були відкриті у 1980 році японським вченим Суміо Ідзіма, коли він аналізував зразок сажі через електронно-

трансмійний мікроскоп. Карбонові цибулини утворювались не у великих кількостях, а лише як побічний продукт синтезу чорного вугілля. Приблизно через десятиріччя, у 1992 році бразильський вчений Даніель Угарте приклав зусилля для дослідження механізму формування карбонових цибулин. Завдяки бомбардуванню зразка аморфного вуглецю електронами, Даніель на власні очі побачив механізм утворення багатошарових фулеренів. Під дією пучка електронів, аморфний вуглець починає графітізуватись та скручуватись, та з плином часу, графітова структура замикається, утворюючи карбонову цибулину. Вигин та закриття молекули відбувається з метою мінімізації поверхневої енергії утворених ребер багатошарового фулерену.

Карбонова цибулина складається з графенових п'ятикутних та інших фігур, яка повинна мати конструкцію з закритою оболонкою. Структурні властивості багатошарових фулеренів значно варіюються залежно від умови синтезу. Перетворення наноалмазу в повністю графітізований було досліджено за допомогою методу рентгенової дифракції.

Хоч і багатошарові фулерени були синтезовані багатьма способами за останні 30 років, їх оптове виробництво було винайдено лише в 1994 році російським вченим Володимиром Кузнєцовим та його колегами, що використовували

наноалмазну сировину, яку нагрівали у вакуумі. Схожим способом їх крупномасштабного виробництва є нагрівання наноалмазів в інертному газі.

Структурний перехід наноалмазу в багатошаровий фулерен можна спостерігати на рис. 1.6. (від "а" до "с"). Частинка наноалмазу розміром 2нм (фігура "а") нагрівалась до температури 1400°C (фігура "b"), спричиняючи графітізацію зовнішніх шарів наноалмазу. Але цієї температури не достатньо для повного утворення цибулини. За більших температур (фігура "с"), цибулина буде по-

вністю утворюватись. За найбільших температур нагрівання цибулина полігонується (фігура “d”), так як структура починає впорядковувати свою структуру.

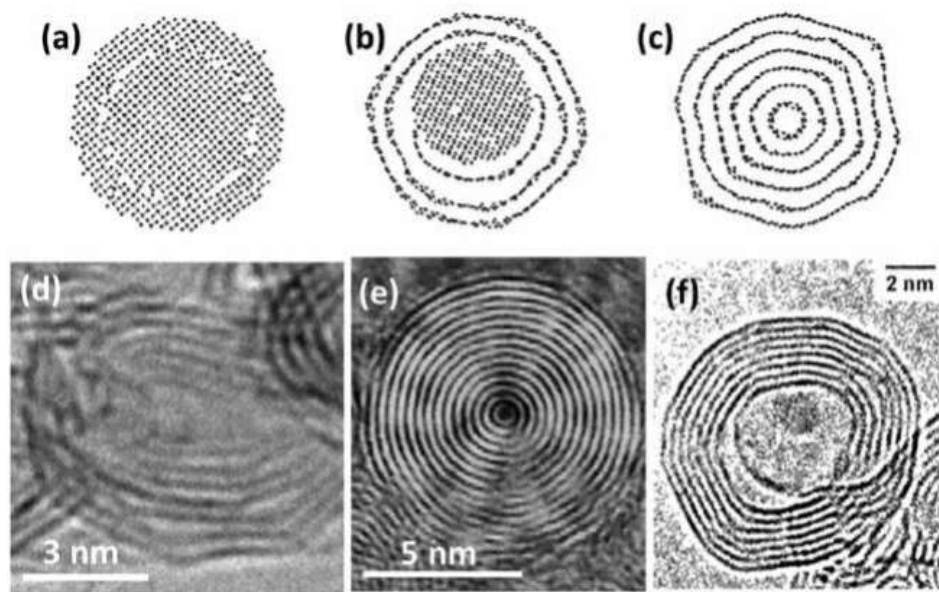


Рис. 1.6. Молекулярна динаміка утворення багатошарового фулерену з наноалмазу

За допомогою методу дугового розряду між двома графітовими електродами у воді була створена нова техніка виробництва багатошарових фулеренів, що трохи відрізняються від структур, які отримують з наноалмазу. Висока температура електричної дуги дозволяє випаровувати графіт, пари якого швидко перетворюються в симетричні сферичні структури (фігура “e”).

Вузькі карбонові цибулини були отримані за допомогою металевих наночастинок. Спочатку, метал та карбон випаровують методом електричної дуги. Продуктом цього процесу є молекула, що містить в своєму центрі металевий елемент, який оточений багатьма шарами карбону. Коли ця система піддається

дії електронного мікроскопу, металевий елемент мігрує на деяку відстань, що залишає порожнисту структуру (фігура “f”).

Вугільні цибулини володіють досконалою структурою і мають центральну оболонку діаметром 0,7-1 нм, яка близька до діаметра фулерену C_{60} . Передбачається, що цибулини складаються з розміщених один в одному фулеренах. Зокрема, існує модель, згідно якої цибулини складаються з фулеренів, що містять велике число атомів вуглецю $N = 60n^2$, де $n = 1, 2, 3, \dots$ і т.д.

Таким чином, цибулино-подібні структури являють собою послідовність оболонок - фулеренів C_{60} , C_{240} , C_{540} , C_{960} , C_{1500} і т.д. У цибулинах, що складаються з таких фулеренів, відстань між сусідніми оболонками становить близько 0,34 нм, що відповідає відстані між шарами графіту. Слід зазначити, що великі фулерени, починаючи з C_{60} мають яскраво виражену багатогранну форму. Отже, згідно з цією моделлю, цибулини, що містять великі фулерени, також повинні мати багатогранну форму, що експериментально підтверджується в деяких випадках (рис. 1.7).

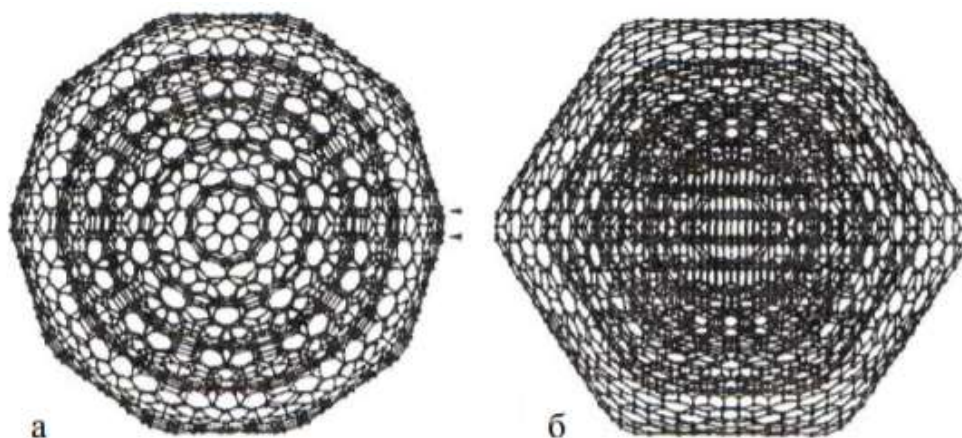


Рис. 1.7. Проекції карбонових цибулин з п'ятьма шарами концентраційних фулеренів вздовж осей симетрії

Існує також альтернативна модель, яка враховує сферичність цибулі. У рамках цієї моделі є певна особливість в конструкції цибулин, а саме: крім п'ятикутників і шестикутників, є семикутники. Таким чином, на рис. 1.8. зображена оболонка цибулини, яка складається з 1500 атомів, містить 132 п'ятикутника і 120 семикутників.

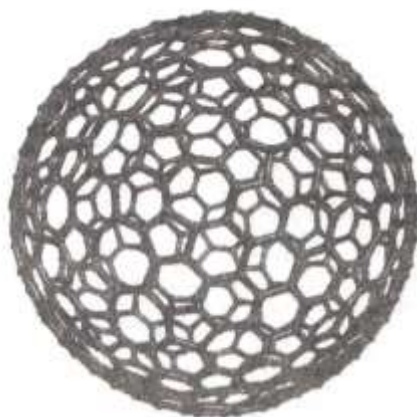


Рис. 1.8. Модель структури карбонової цибулини, що містить семикутники

Є різні припущення щодо механізмів утворення вуглецевих цибулин. Зокрема, передбачається, що наночастинки перетворюються в цибулини в результаті переміщення атомів вуглецю з їх вихідних позицій в ході зіткнень з електронами, що призводить до усадки атомного каркаса і, як наслідок, перетворення його вихідної конфігурації в сферичну.

Завдяки різноманіттю та особливій поведінці наночастинок у різних середовищах, а саме у паливі, у нас є можливість дослідити їх вплив на процеси окиснення та деструкції, а саме окиснення палива за ланцюгово-радикальним механізмом.

РОЗДІЛ 2. Хімічні аспекти процесів окиснення та горіння вуглеводневих моторних палив в реакційних об'ємах

2.1. Основні характеристики процесів окиснення моторних палив

Переважна більшість моторних палив (бензин, дизельне та реактивне паливо та ін.) використовується у рідкому вигляді. Це пов'язано з тим, що набагато зручніше зберігати і транспортувати велику кількість нафтопродуктів у рідкому стані. Під час згоряння моторного палива вони послідовно змінюють фазовий стан у процесі отримання теплової енергії - від твердої рідини до дрібних крапель повітря в повітрі, а після випаровування в реакційному просторі переходять у газову фазу, де останній етап взаємодії молекул палива та кисню - це горіння.

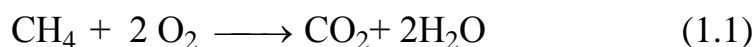
Двигуни внутрішнього згоряння (бензинові та дизельні двигуни, літаки та ракетні двигуни), як правило, мають неоднорідний робочий процес (гетерогенне горіння) [8].

При гетерогенному протіканні процесу горіння в багатьох випадках головними факторами, що лімітують швидкість та повноту згоряння, є дифузійні обмеження. Отже, підвищення ефективності гетерогенного процесу в реакційному просторі вимагає оптимізації фізико-хімічних аспектів горіння. Така оптимізація включає, зокрема, необхідну організацію випаровування палива та рівномірне змішування компонентів пального та окислювача, а також вибір компонентів палива, здатних реалізувати кінетичні фази взаємодії з киснем на швидкостях, необхідних для конкретних двигунів. Якщо ці вимоги виконуються, можливо також додатково регулювати швидкість процесу горіння за допомогою невеликих кількостей добавок (промоторів або, навпаки, інгібіторів горіння) [9].

Детальні математичні кінетичні механізми, які можуть відображати ряд взаємодій під час окислення, а потім і самозаймання вуглеводневих моторних палив молекулярним киснем, є дуже складними. Їм потрібно врахувати сотні компонентів (початкові та проміжні) та тисячі взаємодій між собою. Загальна кінетична схема реакцій включає сотні елементарних хімічних взаємодій навіть під час згоряння найпростіших вуглеводневих видів палива (наприклад, метану). Тому сьогодні такі моделі засновані на виокремленні певних стадій реальних процесів і пов'язані з конкретними умовами даних реакцій [10].

В практичних розрахунках процесу горіння для математичного відображення процесів застосовують наведені нижче формальні підходи [11,12].

Глобальний механізм. У цьому випадку для розрахунку поширення дво- і тривимірного полум'я в реакційному просторі використовується проста емпірична кінетична схема з одного (або декількох) етапів. Наприклад, для спалення метану використовується одноступенева схема:



з кінетичними параметрами, обраними щодо експериментально вимірної швидкості поширення полум'я.

Повний механізм. Загальна кінетична схема враховує, якщо це можливо, всі основні компоненти та стихійні реакції. Цей підхід можливий для моделювання та аналізу одновимірних ламінарних потоків або лінійного поширення полум'я в реакційному просторі. Але в цих випадках дані про константи швидкості багатьох елементарних реакцій поки що не можна розрахувати з необхідною точністю, оскільки потужність сучасних комп'ютерів для цього недостатня.

Скорочений механізм. Скорочений механізм є проміжним між цими двома підходами. У цьому випадку на основі аналізу кожної стадії видаляються незна-

чні реакції. Це зменшує кількість компонентів та реакцій, поки не вдасться виконати розрахунки, що виявляють найважливіші кінетичні ефекти.

При аналізі хімічних перетворень, що виникають внаслідок взаємодії компонентів рідкого моторного палива з молекулярним киснем, повинні бути призначені три діапазони температур:

1. Низька температура під час зберігання палива та подачі об'ємної реакції камери згоряння (від 20°C до 100°C).

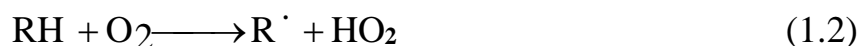
2. Висока температура, при якій краплі палива з часом нагріваються без випаровування після впорскування в робочу зону камери згоряння - від майже 100°C до температури кипіння компонентів (150°C - 350°C).

3. Це нестационарна висока температура, при якій у певній частині реакційного простору молекули палива випаровуються з крапель рідини, і в газовій фазі відбувається процес горіння навколо дрібних крапель рідини - по-стачальників реагенту. Цей діапазон температур починається з точки кипіння і обмежується температурою полум'я (1000°C або вище) під час горіння.

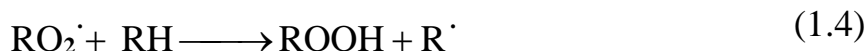
Різним температурним (енергетичним) станам молекул палива відповідають в часі і три етапи їх окиснення – горіння.

Загальна схема окиснення радикального ланцюга модельних молекул моторних палив – вуглеводневих насичених сполук (а також їхніх кисневмісних проміжних сполук) за відсутності ініціаторів включає в себе [1,2,6,7]:

стадії зародження ланцюгів



стадії продовження ланцюгів



та стадію обриву ланцюгів



У практичних проблемах при розгляді процесу згоряння палива двигунів основна увага приділяється третій стадії, яка, у свою чергу, поділяється на наступні:

- етап холоднополум'яного горіння до видимого спалаху полум'я;
- етап гарячеполум'яного горіння (від появи видимого полум'я до закінчення процесу горіння).

Доволі часто лунають переконання, що при горінні розпорошеного в повітрі рідкого палива на стадії передполум'яного випаровування дисперсна фаза (рідкі краплі) є донором молекул палива в газову фазу. А хімічні процеси трансформування молекул вуглеводнів палива відбуваються тільки в газовій фазі навколо рідких краплин. Однак це зовсім не так. Краплі палива нагріваються до досить високої температури навіть у рідкому стані (200-300° С і більше, залежно від компонентів палива), тому за таких умов хімічна взаємодія вуглеводневого палива відбувається в краплях рідини. Тобто в цих дисперсних фазах відбувається окислення радикального ланцюга з накопиченням великої кількості перекисних сполук [13].

Реакції окислення вуглеводневого складу палива призводять до утворення різних кисневмісних сполук на початковому етапі рідкої фази. Останні взаємодіють на радикальному ланцюзі з утворенням пероксидних сполук, а також взаємодіють із пероксидними сполуками (іноді неланцюговим способом), впливаючи тим самим на швидкість і напрямок процесу [13,14].

Згідно розвинутих ще в 50-60 роки минулого сторіччя уявлень, деструкції вуглеводневі структури молекул палива передусе послідовне та послідовно-

паралельне утворення моногідропероксиду, спиртів, кетонів та α -кетогідропероксиду, які потім розкладаються з розривом С-С зв'язку [15].

З часом стало очевидним [16,17], що руйнування вуглеводневих ланцюгів вихідних молекул відбувається головним чином за рахунок перетворення таких біфункціональних сполук, як α -кетоспирти та α -дикетони. Такі перетворення призводять до утворення різних продуктів перекису (таких, як α -гідрокси-, α -гідроперокси-, α -алкілгідрокси-, α -алкілперокси-, α -ацилпероксикетони, пероксикислоти, пероксиетери та ін.).

Додаткові канали утворення та перетворення молекул в умовах рідкофазного окиснення вуглеводневих компонентів та кисневмісних похідних моторних палив на стадіях, що відбуваються після утворення спиртів та кетонів, досі не вивчені. Але вважається, що повне окиснення цих сполук з розривом зв'язків С-С у вуглецевих ланцюгах до кінцевих продуктів CO_2 та H_2O відбувається також тільки через перехідні пероксидні форми [17].

2.2. ВПЛИВ НАДМОЛЕКУЛЯРНОГО СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ В РІДКОФАЗНИХ КРАПЛИНАХ ВУГЛЕВОДНЕВОГО ПАЛИВА НА ШВИДКІСТЬ І ПОВНОТУ ГОРІННЯ

Для початкових простих моделей кінетичної схеми процесу окиснення рідких краплин моторних палив в двигунах, як правило, припускають, що температура і концентрація кисню однакові і постійні по всьому об'єму краплі. Таке припущення дає нам можливість при відомих або заданих концентраціях розчиненого кисню спостерігати динамічність процесу окиснення в кінетичній області.

У цьому випадку швидкість реакції не залежить від зовнішніх параметрів (включаючи розмір крапель), оскільки масообмін киснем не обмежує загальний

хід процесу. Ця умова не буде виконана для великих крапель палива, коли процес окислення рідкої фази перебуває в режимі дифузії, тобто швидкість процесу окислення обмежена поглинанням кисню краплями палива через зв'язування з алкільними групами [18,19].

Процес спалювання розпорошеного рідкого палива, що складається з окремих крапель рідини, може відбуватися двома шляхами. Якщо розмір крапель невеликий (<25 мкм), а рідина досить летюча, то краплі випаровуються у зоні полум'яного нагрівання в ламінарному режимі, та сам процес горіння відбувається подібним чином як і при спалюванні газоподібного палива. У разі великих крапель палива та низької гнучкості парів рідини полум'я поширюється через окремі краплі рідини, кожна з яких оточена своїм дифузійним полум'ям до повного виснаження окислювача або палива.

У наш час концентраційні межі запалювання розпорошених двофазних крапельних систем мало вивчені. Але було встановлено, що верхні концентраційні межі запалювання таких систем перевищують відповідні межі для чистих сумішей газу. Це обумовлено тим, що при горінні аеросуспензій рідких палив завжди існують локальні об'єми як з надлишком, так і з нестачею палива внаслідок неоднорідності двофазних систем. Це і відрізняє двофазні системи від гомогенних газових сумішей. У разі перезбагачених двофазних суспензій, велика частка рідкого палива може взагалі не випаровуватися в хвилі горіння. Хоча теорія дифузійного горіння індивідуальної краплі розроблено, проте питання придатності цієї теорії для випадків горіння аеросуспензій палив поки не визначено.

Отже, у випадку радикального рідкофазного процесу окиснювання вуглеводневих палив киснем повітря, навіть, при надлишку кисню та його активних форм (пероксильних радикалів) може не відбуватись повне окиснення молекул палива.

У сучасних двигунах внутрішнього згоряння (бензинових, дизельних та реактивних) паливо заповнюється в реакційній об'єм у вигляді окремих крапель розміром у сотні мікрометрів (10^{-4} м). Процес горіння гальмується, якщо в цю зону не поступає достатня кількість молекул палива з внутрішніх областей рідких краплин [19].

Експериментальні дослідження високотемпературного рідкофазного процесу окислення на прикладі модельних компонентів реактивних двигунів показали [20,21], що на початку окислення екзотермічний процес відбувається в режимі термічного вибуху, який обмежений часом, потім призупиняється і триває на значно нижчому рівні. Цей періодичний характер процесу окислення пояснюється самоструктурою розчину, тобто утворенням полярної фази зворотного мікроемульсійного типу з первинних та вторинних продуктів окислення вуглеводнів в однорідному середовищі [20,21]. Ці структури діють подібно до біологічних мембран. Вони оточують певну кількість неокислених молекул вуглеводнів і перешкоджають їх дифузії в приповерхневу реакційну зону, де переважно взаємодіють з активованим киснем [22,23].

На початкових стадіях взаємодії неполярних вуглеводневих молекул палива з киснем за умови виникнення проміжних полярних продуктів (спиртів, альдегідів та кислот), такі полярні компоненти можуть самочинно впорядковуватись та створювати в гомогенному рідкому середовищі вуглеводнів області мікрогетерогенності за типом міцелярних структур.

Ці мікрогетерогенності (міцелярні структури) площею 1-10 мкм (які трапляються в краплях вуглеводнів) впливають на процеси теплопровідності, дифузії реагенту, випаровування молекул, а отже, на швидкість і повноту трансформації при спалюванні палива. Наявність таких міцел в краплинах палива (розміри самих крапельок при впорскуванні в камери згоряння двигунів перевищують 100 мкм), запобігає хімічних перетворень молекул палива, які знаходяться все-

рідині міцел, на більш глибоких стадіях процесу взаємодії з киснем при згорянні моторних палив в силових установках.

Завдяки капсулюванню (ізолюванню) деяких кількостей вуглеводневих молекул палива полярними проміжними сполуками (спирти та ін.) в міцелах, які виникають в краплях рідких палив, відбувається неповне згоряння палив. У таких ізолюваних об'ємах міцел (при відсутності доступу в них кисню) здійснюється процес піролізу вуглеводнів з утворенням поліциклічних канцерогенних сполук, сажі та оксиду вуглецю.

Крім того, на збільшення швидкості дифузії основних молекул рідини в наноструктурованому стані може впливати збільшення швидкості нагрівання загального обсягу крапель рідкої фази (збільшення теплопровідності наноструктурованих рідин порівняно з неструктурованими випаровуванням) і створення полегшених дифузійних каналів у рідині (особливо під час селективного, спрямованого відбору проб обсягу рідини шляхом випаровування летких компонентів).

Запропонована нами концепція, згідно з якою нанорозмірні добавки, особливо багаточарові вуглецеві частинки - фулерени - можуть мати імовірний вплив на повне згоряння вуглеводневого палива на різних електростанціях (автомобільних, морських, авіаційних та ракетних двигунах), заснована на явищі місцевої орієнтації молекул нанорозмірних добавок навколо розчинів - ефект утворення доменів [24]. Ця наносинтетична неоднорідність рідкої фази палива може запобігти небажаному утворенню міцел у паливі через малу кількість наночастинок.

РОЗДІЛ 3. МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

3.1. Реактиви і матеріали

3.1.1. Багатошарові фулерени

Нанорозмірні сфероїдальні вуглецеві кластери були виготовлені шляхом високочастотного розрядного імпульсного синтезу на залізних електродах з використанням легких вуглеводневих сполук (фракція пропанбутану) в якості вихідних матеріалів.

3.1.2. Ініціатор вільних радикалів

Як ініціатор вільних радикалів використовували 2,2'-азо-*bis*-ізобутиронітрил (АІБН) марки “ч” (Merck, Німеччина).

3.1.3. Модельні компоненти рідких моторних палив

Як модельні компоненти (неполярні і полярні) рідких моторних палив для досліджень впливу металокомплексів та наночастинок багатошарових фулеренів на процеси окиснення в низькотемпературному діапазоні було обрано аліфатичний вуглеводень *n*-декан (при 70 °С) та бензиловий спирт (БС, при 50 °С).

Як спиртовий модельний субстрат для окиснення було використано бензиловий спирт марки „чда”. Бензиловий спирт сушили над K_2CO_3 (24 год). Для видалення пероксидів його переганяли з додаванням ферум(III)-ацетилацетонату в атмосфері аргону, відбирали фракцію, яка кипить за умов 73°C –74°C / 0,6 кПа. Дистилят пропускали через хроматографічну колонку (висота колонки 70 см, діаметр 2,0–2,5 см) з активованими вугіллям та оксидом алюмінію, потім переганяли під зниженим тиском (0,6 кПа). Оксид алюмінію активували прожарюванням в муфельній печі за температури 500 °С протягом 5 годин.

Чистоту бензинового спирту визначали за допомогою перевірки стабільності параметру окиснюваності:

$$k_2/k_6^{1/2} = 2,75(\pm 0,5) \cdot 10^{-3} \text{ л/(моль} \cdot \text{с)},$$

а також за показником заломлення

$$n_D^{20} = 1,5396,$$

що відповідає літературним даним.

3.2. Методи дослідження

3.2.1. Хімічне модифікування багаточарових фулеренів

Хімічну модифікацію проводили бромованням поверхні утворених вуглецевих нанокластерів в надлишку рідкого броду при кімнатній температурі (20 ° С). Потім залишковий бром видаляли у вакуумі при 20 ° С. Наночастинки сферодальних вуглецевих кластерів виділяли екстракцією абсолютним етанолом. Вміст броду в синтезованому продукті становив 60 мас.%. за результатами хімічного аналізу.

3.2.2. Методика дослідження впливу карбонових нанокластерів на ініційоване окиснення модельних компонентів моторних палив за невисоких температур

Реакції синтезованих металевих комплексів та вуглецевих нанокластерів вивчали методом термоінітованого окислення з носіями окислювальних ланцюгів органічних субстратів, що дозволяють отримати бажану концентрацію вільних радикалів.

Як термоініціатор використовували 2,2'-азо-біс-ізобутиронітрил (АІБН), який дозволяє підтримувати постійну швидкість ініціювання процесу в обраному температурному інтервалі (50°C – 70°C) протягом усього експерименту та постійну швидкість окиснення при невеликих глибинах перетворення субстра-

тів. АІБН очищали методом перекристалізації з етилового спирту. Температура плавлення $T_{пл} = 105^{\circ}\text{C} - 106^{\circ}\text{C}$ (з розкл.), що відповідає літературним даним.

Результати вимірювань швидкості окислення в залежності від швидкості ініціювання (W_i), концентрації окисленого субстрату, парціального тиску кисню та інших параметрів дозволяють отримати дані про кінетичну картину реакцій пероксильних та алкільних радикалів та їх вплив на наночастинки.

Кінетику окислення розчинів органічних сполук у присутності наночастинок проводили на газометричному апараті (рис. 3.2), схема якого наведена на рис. 3.1. Частину інгібітора додавали до скляного реактора (1) на 8-10 мл з подальшим додаванням хлорбензолу (у більшості органічних субстратів, які окислюються під час аналізів, фулерен не повністю розчиняється). Потім вводять ініціатор (АІБН) та органічну рідину, що підлягає окисленню. Реактор був підключений до обладнання через шліф 10. Систему декілька разів вакуумували, а потім заповнювали повітрям або киснем із балона (7) до досягнення атмосферного тиску. Реактор (1) розміщали в термостаті (2); вмикали прилад для перемішування (9) і реакційну суміш нагрівали до заданої температури. Потім за допомогою кранів (5), (6) тиск системи вирівнювали з атмосферним, а циліндр (7) від'єднували. Калібровану газову бюретку підключили за допомогою клапанів (4) та (5). Визначали кількість поглиненого кисню за одиницю часу. За допомогою шприца (11) встановлювали вимірювальну шкалу на нуль перед кожним тестом. Відповідне газовимірювальне обладнання забезпечило основні первинні дані щодо окислення органічних субстратів.

В умовах системи кінетичного окислення це обладнання дозволяє вимірювати швидкість поглинання кисню W від 10^{-8} моль/(л·с) до 10^{-4} моль/(л·с) при конверсії субстрату окиснення 0,1% – 1,0%. Випадкова похибка у вимірюванні складає 3% – 6%.

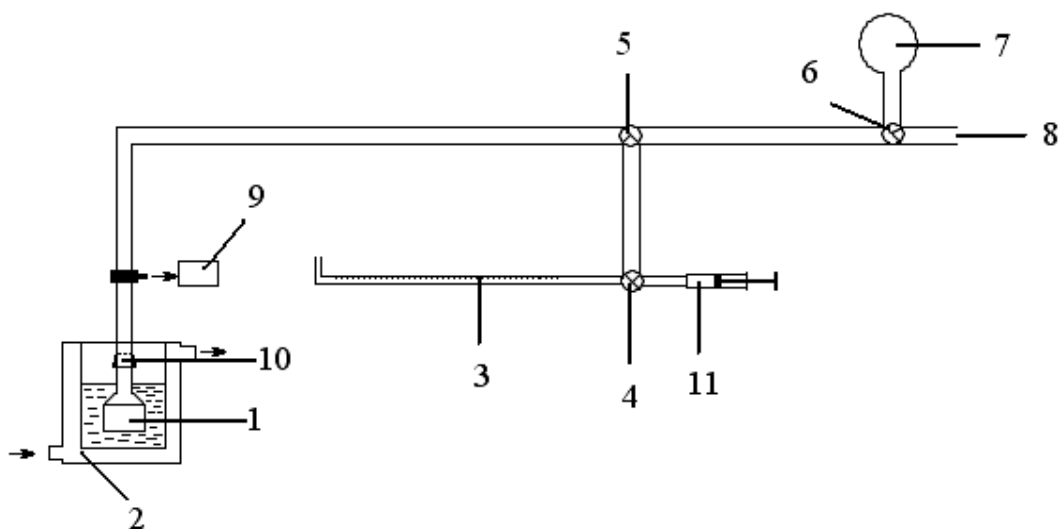


Рисунок 3.1. Газометрична установка для окиснення органічних сполук:

1 – реактор; 2 – стакан для термостатування; 3 – газова бюретка; 4–6 – крани;
 7 – балон з киснем; 8 – шліф для під’єднання до вакуумного насосу і продувки системи повітрям;
 9 – прилад для перемішування реакційної маси; 10 – шліф для приєднання реактора;
 11 – шприц для виведення на нуль виміральної шкали



Рисунок 3.2. Газометрична установка для окиснення органічних сполук в ІБОНХ

3.2.3. Методика дослідження впливу добавок нанорозмірних частинок на рідкофазне автоокиснення компонентів моторних палив за підвищених температур

На рис. 3.3. представлена схема проведення досліджень з окислення рідких субстратів при високих температурах.

Методика передбачає постійне подавання необхідного об'єму досліджуваного зразка у рідкому стані при заданій температурі (нижче температури кипіння) протягом певного періоду, з подальшою оцінкою зміни кількості продуктів реакції або фізико-хімічних характеристик сполуки.

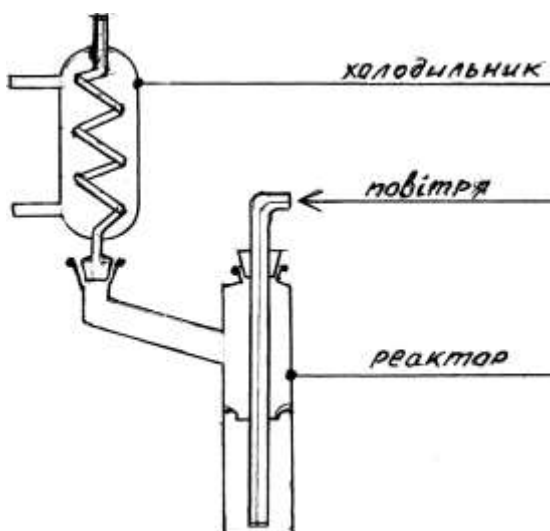


Рис. 3.3. Схема установки для вивчення окиснення рідких субстратів за високих температурах

Установка включає такі елементи:

- електричний термостат з блоком регулювання температури, що забезпечує температуру нагрівання від 150°C до 200 ° C, або інший подібний пристрій;
- реакційна посудина з трубою подачі повітря та холодильником;
- балон стисненого повітря з редуктором;

- засіб для очищення та осушки стисненого повітря (при необхідності);
- реометри або ротаметри.

Перед тестуванням реакційні резервуари обробляють бензином, гарячою водою, хромовою сумішшю, промивають водою до нейтральної реакції, потім дистильованою водою та висушують.

У чистий сухий реактор додають 25 мл випробуваного зразка. Трубку для подачі повітря опускають в реактор до дна та під'єднують до реактора конденсатор з холодильником.

Зібрану таким чином реакційну посудину поміщають у термостат, попередньо нагріту до заданої температури. Труби подачі повітря з'єднують з реометрами. Включаємо подачу повітря при 10 л/год. Окислення зразка зазвичай проводять протягом 3 годин.

В кінці процесу окислення вимикаємо подачу повітря і виймаємо реакційну посудину з термостата. Після повного охолодження зразка в реакторі холодильник від'єднують, потім зразок у реакторі змішують з повітрям через труби подачі повітря за допомогою балона і пробу виливають у пробірку для подальших вимірювань.

Якісний та кількісний склад продуктів окислення визначали методом газохроматографічного аналізу.

Вищезазначені методи дослідження впливу добавок у паливо за різних температурних режимів дозволили виміряти показник швидкості поглинання кисню, який був потрібен для проведення розрахунків впливу багаточарових фулеренів на процеси окиснення компонентів моторних палив.

РОЗДІЛ 4. ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ БАГАТОШАРОВИХ ФУЛЕРЕНІВ НА ПРОЦЕСИ ОКИСЛЕННЯ КОМПОНЕНТІВ МОТОРНИХ ПАЛИВ

4.1. Ініційоване окиснення *n*-декану і бензилового спирту

Ініційоване окиснення *n*-декану (АІБН, $1,83 \cdot 10^{-2}$ моль/л) проводили за температури 70 °С. Швидкість неінгібованого ініційованого окиснення *n*-декану (W_0) становить $2,47 \cdot 10^{-6}$ моль/(л*с). Введення в окиснювальну систему бромованих нанокластерів в діапазоні концентрацій $4 \cdot 10^{-3}$ – $5 \cdot 10^{-1}$ г/л веде до незначного уповільнення поглинання кисню *n*-деканом, швидкість окиснення знижується на 3,6% – 17 % (рис. 4.1, крива 1).

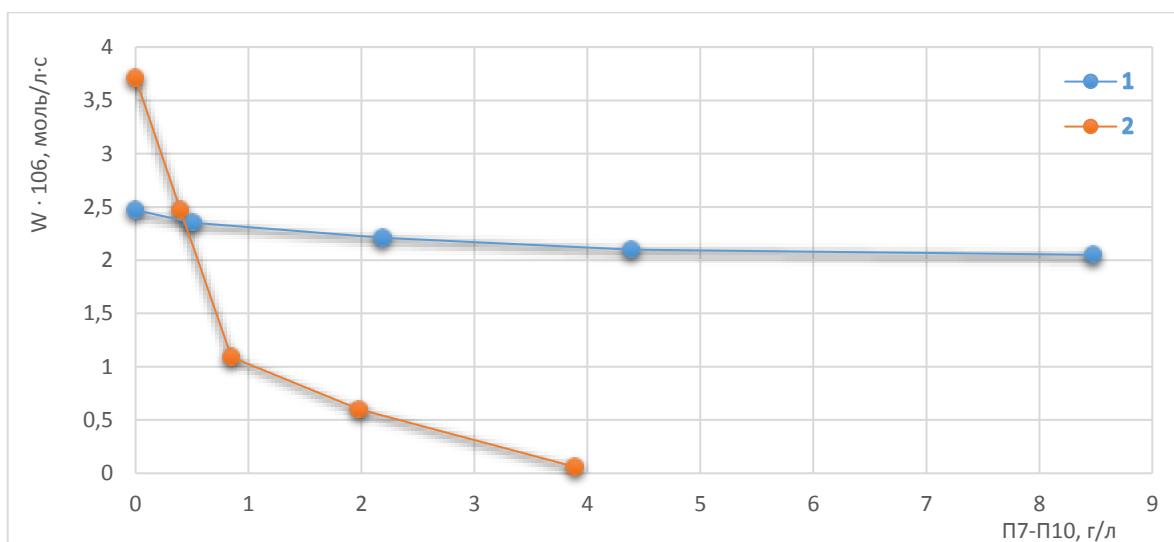


Рис. 4.1. Залежність швидкості ініційованого окиснення (W) *n*-декану при 70 °С (крива 1) та бензилового спирту при 50 °С (крива 2) від початкових концентрацій бромованих карбонових нанокластерів

Досліди показали, що швидкість окиснення БС (W) за умов експерименту не залежить від парціального тиску кисню в інтервалі 0,02МПа – 0,1 МПа, тобто обрив ланцюгів відбувається за реакцією нанокластерів з пероксильними радикалами $C_6H_5CH(OO^{\bullet})OH$.

Згідно отриманих експериментально результатів, бромовані нанокластери проявляють виражену антиоксидантну активність при ініційованому (АІБН, $1,83 \cdot 10^{-2}$ моль/л) окисненні БС (рис. 4.1, крива 2).

Швидкість неінгібованого ініційованого окиснення БС (W_0) при $50\text{ }^\circ\text{C}$ становить $3,71 \cdot 10^{-6}$ моль/(л*с). Введення бромованих нанокластерів в систему окиснення в діапазоні концентрацій 0,4 – 3,89 г / л призводить до значного уповільнення споживання кисню бензиловим спиртом. Так, при концентрації інгібітора 0,4 г/л швидкість окиснення БС зменшується до $2,47 \cdot 10^{-6}$ моль/(л*с) (на 33 %), при концентрації 0,85 г/л – до $1,09 \cdot 10^{-6}$ моль/(л*с) (на 70 %), а при 3,89 г/л – до $0,06 \cdot 10^{-6}$ моль/(л*с) (на 98 %).

Результати досліджень показують, що інгібуючі властивості синтезованих багаточарових фулеренів у рідкофазних процесах окислення органічних сполук при низьких температурах залежать від полярності окисленої рідини. У помірно вищому полярному компоненті (спирті) синтезовані наночастинки значно пригнічують процес окислення, а у випадку неполярного вуглеводневого середовища такі добавки мають досить слабкий вплив на швидкість окислення субстрату.

При низьких температурах галогеновані багаточарові вуглецеві наночастинки пригнічують процес окислення полярних компонентів у моторних паливах (такі компоненти можуть утворюватися в паливі під час зберігання та транспортування; у разі змішаних видів палива, особливо кисневих, вони спеціально вводяться для поліпшення екологічної властивості).

Інгібуюча роль галогенованих наночастинок у полярному середовищі обумовлена орієнтаційним упорядкуванням молекул рідини навколо поляризованих наночастинок добавки, що супроводжується екрануванням активних кисневмісних центрів полярного субстрату. За високих температур під дезорієнтуючим впливом теплових коливань такі динамічні надмолекулярні

структури (домени) розпадаються і тому не впливають на кінетику окиснення рідкого субстрату.

4.2. Окиснення *n*-декану за підвищеної температури

n-декан також окислювався при підвищених температурах, близьких до температури кипіння. *n*-декан, як з джерела, так і шляхом додавання бромованих вуглецевих нанокластерів, окиснювався в потоці повітря зі швидкістю 10 л / год при 150 °С. Зразки відбирали кожні 30 хвилин для хроматографічного аналізу.

Окиснення *n*-декану протягом 3-х год. при 150 °С в потоці повітря зростає за наявності в системі наночасток. З часом автоокиснення спостерігається зменшення концентрації основного продукту (рис. 4.2.1, а) та зростання сумарної концентрації продуктів окиснення (рис. 4.2.2, б).

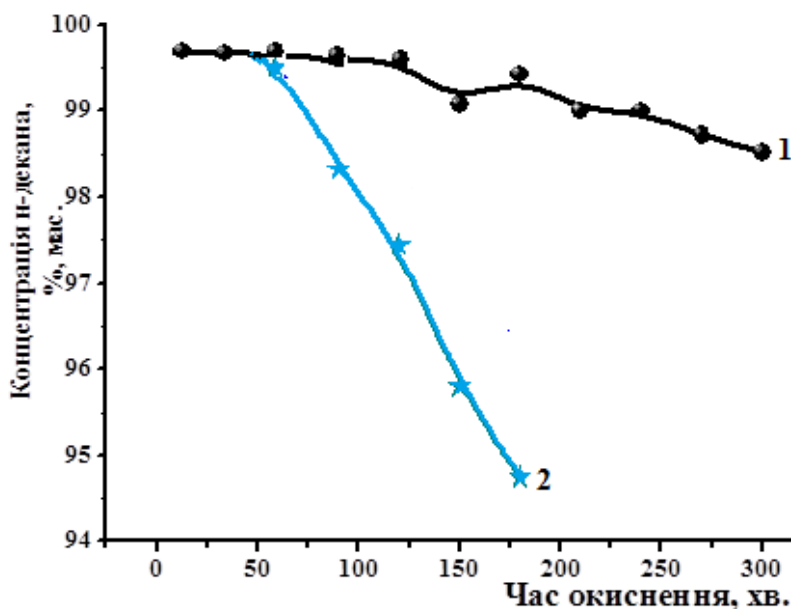


Рис. 4.2.1. Основний компонент "а"

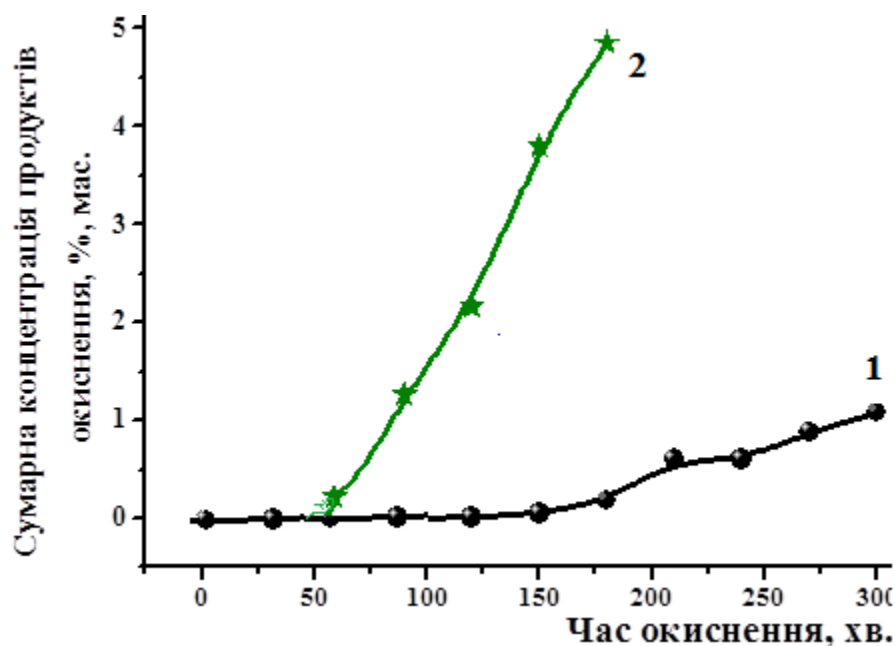


Рис. 4.2.2. Продукти термоокиснення “б”

Рис. 4.2 – Зміна концентрації основного компонента (а) і продуктів термоокиснення н-декану (б) у часі: 1 – товарний н-декан; 2 – товарний н-декан з добавкою бромованих карбонових нанокластерів (температура 150 °С, швидкість потоку повітря 10 л/год)

У неполярному середовищі (н-декан) головним компонентом міжмолекулярної взаємодії рідкого субстрату та доданих галогенованих кластерів нановуглецю є дисперсійні сили (Ван дер Ваальса). Сили електростатичної взаємодії за таких умов не грають суттєвої ролі. Додані наночастинки розміщуються між шарами розташованих вуглеводневих ланцюгів, зсуваючись, збільшуючи відстань між молекулами в середовищі, зменшуючи тим самим міжмолекулярну взаємодію вуглеводневих ланцюгів і полегшуючи доступ кисню до метильної та метиленової груп молекул вуглеводнів.

Тому попередні дослідження впливу синтезованих вуглецевих сферичних нанокластерів на кінетику окислення компонентів моторного палива свідчать про подвійний інверсійний характер цієї активності. При низьких температурах (під час зберігання та транспортування рідкого палива) ці добавки пригнічують

негативні процеси окисного руйнування нафтопродуктів. При використанні двигуна при високих температурах такі паливні присадки повинні прискорювати та поглиблювати горіння, що зменшує витрату палива за рахунок зменшення повноти згорання та поліпшення експлуатаційних характеристик та екологічності двигунів внутрішнього згорання.

4.3. Результати досліджень впливу синтезованих нанорозмірних карбонових кластерів на горіння палив в дизельних двигунах

Для з'ясування впливу мікродобавок синтезованих нанорозмірних карбонових кластерів (багатошарових фулеренів) на процес горіння палив було проведено стендові дослідження ІБОНХ спільно з Інститутом проблем машинобудування ім. А.М. Підгорного НАН України (м. Харків) (рис. 4.3).

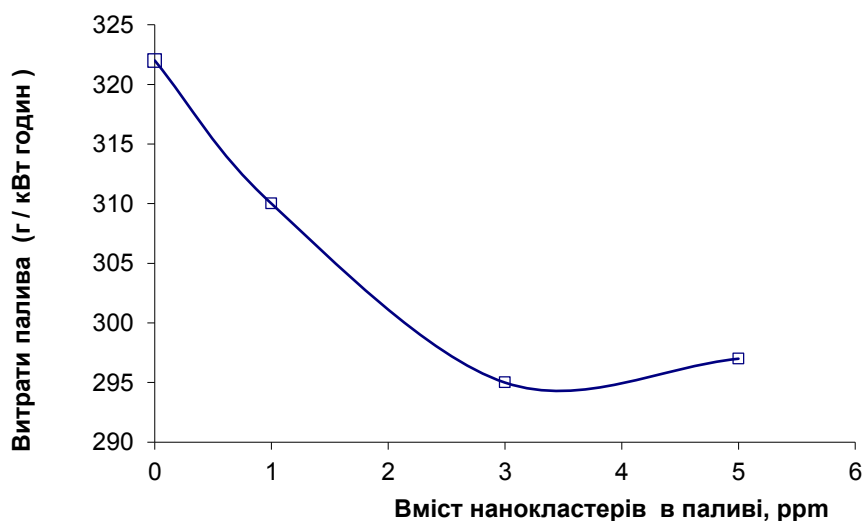


Рис. 4.3. Залежність питомих витрат дизельного палива від вмісту фулеренів

Згідно з отриманими результатами, при додаванні в паливо мікрокількісних доз синтезованих фулеренів витрати палива на стабільному

обраному режимі зменшились на 6 % –10 % (в залежності від вмісту добавки) у порівнянні з аналогічними витратами при роботі двигуна в такому ж режимі на паливі без добавки.

Результати випробування показують, що додавання синтезованих багаточарових фулеренів до дизельного палива збільшує повноту перетворення молекул вуглеводнів під час згоряння і, таким чином, полегшує процес згоряння моторних палив.

ВИСНОВКИ

1. Розглянуто сучасні уявлення про механізми хімічної трансформації молекул вуглеводневих моторних палив на різних стадіях їх окиснення і горіння в залежності від температурних умов. Висвітлено дифузійні обмеження при горінні рідких крапель палива в реакційних об'ємах та негативний вплив на повноту згорання ефекту міцелоутворення первинними полярними продуктами окиснення (спирти, альдегіди, кетони і т. ін.) у вуглеводневій рідкій фазі.

2. Обґрунтовано можливість блокування небажаного міцелоутворення в рідких краплях палива за рахунок локального упорядкування полярних молекул палива навколо добавок наночастинок фулеренового типу.

3. Експериментально вивчено вплив нанорозмірних карбонових кластерів на ініційоване рідкофазне окиснення модельних компонентів моторних палив за невисоких температур. Показано інгібування процесу окиснення вуглеводнів та спиртів синтезованими металокомплексами і фулеренами за умов дослідження.

4. Досліджено дію наночастинок карбонових багат шарових кластерів на високотемпературне (150 °C) рідкофазне автоокиснення вуглеводневих модельних компонентів моторних палив *n*-декану. Знайдено, що за температури окиснення, яка наближена до температури кипіння вуглеводню, можлива інверсія напрямку дії добавок наночастинок – інгібування окиснення змінюється на прискорення процесу.

5. Висказано гіпотезу, що інверсія напрямку дії наночастинок на окиснення палив обумовлена полегшенням дифузії в приповерхневі шари рідини

6. Були проведені контрольні тести впливу синтезованих нанокластерів типу фулерен на згорання дизельного палива двигунів. Виявили зниження витрати палива на одиницю потужності під час роботи паливних двигунів за рахунок додавання багат шарових фулеренів.

Список використаної літератури

1. Эмануэль Н. М., Денисов Е.Т., Майзус З.К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965. 375 с.
2. Scott G. Atmospheric Oxidation and Antioxidants. Amsterdam: Elsevier, 1965. 528 p.
3. Мицкевич Н.И., Агабеков В.Е., Арико Н.Г. Процессы окисления в природе и технике. Минск: Наука и техника, 1978. 135 с.
4. Денисов Е.Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций : монография. М.: Наука, 1971. 712 с.
5. Гончарук В.В., Камалов. Г.Л., Ковтун Г.А. и др. Катализ. Механизмы гомогенного и гетерогенного катализа, кластерные подходы. К.: Наук. думка, 2002. 542 с.
6. Денисов Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций : монография. М. Высшая школа. 1988. 391 с.
7. Ковтун Г.А., Моисеев И.И. Металлокомплексные ингибиторы окисления. К.: Наук. думка, 1993. 224 с.
8. Варнатц Ю., Маас У., Диббл Р. Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ. М.: Физматлит. 2003. 352 с.
9. Данилов А.М. Применение присадок в топливах. СПб.: Химиздат. 2010. 368 с.
10. Зельдович Я. Б., Баренблатт Г. И., Либрович В. Б., Махвиладзе Г.М. Математическая теория горения и взрыва. М.: Наука, 1980. 478 с.
11. Заев И.А., Прокопович И.В. Глобальный механизм самовоспламенения метана: Подход и алгоритм построения. *Химическая физика*. 2014. №8, Т.33. С. 3–12.
12. Похил П. Ф., Мальцев В. М., Зайцев В. М. Методы исследования процессов горения и детонации. М.: Наука, 1969. 301 с.

13. Бах А.Н. О роли перекиси в процессах медленного окисления. *Журн. рус. физ.-хим. общества*. 1897. Т. 29, №. 6. С. 373–398.
14. Семёнов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности : монография. М.: Изд-во АН СССР. 1958. 686 с.
15. Перкель А.Л., Воронина С.Г. Особенности определения продуктов окисления органических веществ молекулярным кислородом и пероксидными соединениями. I. Каналы образования продуктов в процессе анализа. *Вестник КузГТУ*. 2014. № 6. С. 73–79.
16. Перкель А.Л., Воронина С.Г. Особенности определения продуктов окисления органических веществ молекулярным кислородом и пероксидными соединениями. II. Определение пероксидных соединений. *Вестник КузГТУ*. 2014. № 6. С. 80–90.
17. Перкель А.Л., Воронина С.Г., Фрейдин Б.Г. Деструкция углеродной цепи в процессе жидкофазного окисления насыщенных соединений. *Успехи химии*. 1994. Т.63, №9. С.793–805.
18. Махов Г. А., Куценогий К. П. К вопросу о химических процессах в каплях углеводородных топлив. 1. Схемы механизма высокотемпературного жидкофазного окисления. *Физика горения и взрыва*. 1980. №5. С.125–139.
19. Махов Г. А., Куценогий К. П. К вопросу о химических процессах в каплях углеводородных топлив. II. Учет абсорбции кислорода. *Физика горения и взрыва*. 1980. №6. С.17–24.
20. Харитонов В.В. Влияние самоструктурирования реакционной среды на механизм глубокого окисления n-гептадекана. *Нефтехимия*. 2003. Т. 43, №. 2. С. 97–104.
21. Харитонов В.В. Методология и методы исследования процессов цепного окисления, деструкции и ингибирования индивидуальных углеводородов карбоцепных полимеров и нефтепродуктов : автореф. дис. на получение науч степени док. хим. наук. Черноголовка, 2007. 49 с.
22. Закошанский В.М., Бударев А.В. Механизм окисления кумола. *Ж. Рос. хим. об-*

ва им. Д.И. Менделеева. 2008. Т. 52, № 3. С. 72–89.

23. Закошанский В.М., Бударев А.В. Ингибирование, параметры активации и порядок реакций окисления кумола. *Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева*. 2008. Т. 52, № 6. С. 152–168.

24. Гайдай О.О., Пилявський В.С., Полункін Є.В. Поліпшення експлуатаційних властивостей етанольних моторних палив мікродозами карбонових сфероїдальних нанокластерів. *Наукоємні технології (Science-based technologies)*. 2016. Т. 1, № 29. С. 3–8.