

УДК 541.124.7,541.126

О ВОЗМОЖНОСТИ ПРОМОТИРОВАНИЯ ДЕТОНАЦИОННОЙ ВОЛНЫ КОНДЕНСАЦИИ В АЦЕТИЛЕНЕ С ДОБАВКАМИ МЕТАНА

© 2020 г. А. В. Емельянов¹, А. В. Ерёмин^{1,*}, Е. Ю. Михеева¹, академик РАН В. Е. Фортгов¹

Поступило 20.11.2019 г.

После доработки 20.11.2019 г.

Принято к публикации 20.11.2019 г.

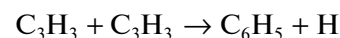
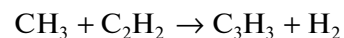
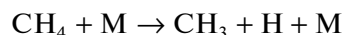
В работе проведен численный анализ недавно обнаруженного эффекта промотирования роста конденсированных углеродных наночастиц в процессе термического разложения ацетилена при наличии добавок метана. Расчеты, проведенные с использованием современного кинетического механизма, описывающего рост углеродных наночастиц при пиролизе и горении углеводородов, подтвердили существенное ускорение роста полиароматических углеводородов и наночастиц, а также температуры и давления в процессе ударно-волнового пиролиза ацетилена при добавлении 10% метана. Полученные результаты указывают на возможное снижение порогового давления и ускорение развития детонации ацетилена при наличии добавок метана.

Ключевые слова: детонация, конденсация, углерод, ацетилен, метан, промотирование

DOI: 10.31857/S2686953520010069

Давно известно, что ацетилен является уникальным экзотермическим углеводородом, способным детонировать без окислителя [1, 2]. В недавних работах авторов был детально исследован процесс формирования детонационной волны, поддерживаемой энергией конденсации углерода при саморазложении ацетилена [3, 4]. Позднее авторы предложили использовать этот эффект для создания экологически чистой анаэробной энергетической установки, работающей без потребления кислорода и без выброса углекислого газа [5]. Однако, на практике одной из основных технологий получения ацетилена является парциальная конверсия метана, при которой получаемый ацетилен неизбежно содержит небольшую примесь метана [6, 7]. Метан, в отличие от ацетилена – весьма эндотермичное соединение и его пиролиз с получением конденсированного углерода идет с большим потреблением энергии и чрезвычайно затруднен. Поэтому было естественно ожидать, что примеси метана к ацетилену приведут к подавлению процесса саморазложения и образования детонационной волны кон-

денсации. Тем не менее, в недавних работах авторов было экспериментально обнаружено, что небольшие добавки метана промотируют процесс образования конденсированных углеродных наночастиц при ударно-волновом пиролизе ацетилена [8, 9]. Этот эффект был качественно объяснен появлением новых кинетических путей роста полиароматических углеводородных соединений (ПАУ) и последующего образования конденсированных частиц. При взаимодействии радикала CH_3 (первичного продукта пиролиза метана) с молекулами ацетилена открывается путь эффективного формирования радикала пропаргила (C_3H_3) быстро ведущего к образованию первого ароматического кольца – бензола C_6H_6 и фенила C_6H_5 и дальнейшему росту ПАУ:



С другой стороны, важно отметить, что в условиях работ [1–4] формирование детонационной волны конденсации в ацетилене наблюдалось только при достаточно высоких давлениях за инициирующей ударной волной ($P \geq 30$ атм).

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Объединенный институт высоких температур Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: eremin@ihed.ras.ru

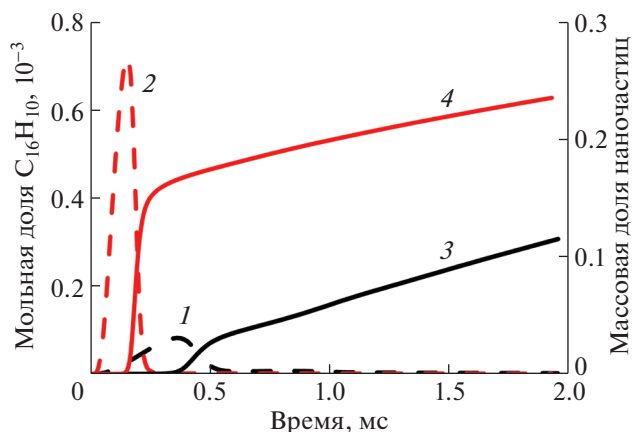


Рис. 1. Сравнение расчетных временных профилей мольных долей пирена ($C_{16}H_{10}$) (пунктир) и суммарной массовой доли наночастиц с размерами более 2 нм (сплошные кривые) в ацетилене (кривые 1 и 3) и смеси $90\%C_2H_2 + 10\%CH_4$ (кривые 2 и 4). Начальная температура $T = 2000$ К, давление $P = 1$ атм.

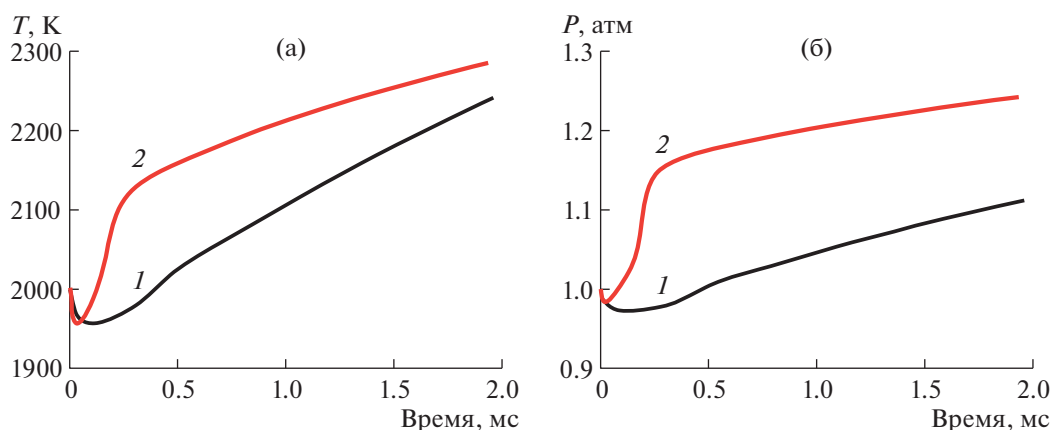


Рис. 2. Сравнение расчетных временных профилей температуры (а) и давления (б) в ацетилене (кривые 1) и в смеси $90\%C_2H_2 + 10\%CH_4$ (кривые 2). Начальная температура $T = 2000$ К, давление $P = 1$ атм.

При этом анализ полученных результатов показал, что основной причиной затруднения формирования детонационной волны в ацетилене является длительная стадия роста ПАУ, не сопровождающаяся существенным тепловыделением и, таким образом, отделяющая зону тепловыделения от фронта ударной волны [3].

Поэтому задачей данной работы явилось численное исследование кинетики роста ПАУ и конденсированного углерода, а также анализ временных профилей изменения температуры и давления при ударно-волновом пиролизе ацетилена, содержащего небольшую (до 10%) добавку метана.

Результаты расчетов показали, что, действительно, при температурах за ударными волнами выше 1700 К и давлении $P = 1$ атм добавки метана ведут к существенному прототированию роста ПАУ и последующему росту конденсированных

частиц, сопровождающемуся увеличением температуры и давления. При более низких начальных температурах исходной смеси промотирование должно наблюдаться только при повышенных давлениях. Полученные результаты указывают на возможное снижение порогового давления и ускорение развития детонации ацетилена при наличии добавок метана.

Расчеты проведены в программе OpenSMOKE++ [10, 11] с использованием наиболее современной кинетической модели роста конденсированных углеродных наночастиц при пиролизе и окислении широкого спектра углеводородных топлив [12]. Детальная модель сажеобразования основана на газофазной кинетической модели высокотемпературного пиролиза и окисления углеводородных топлив. Модель включает химию полициклических ароматических углеводородов

(ПАУ) до четырех-пяти колец. Для описания последующего зарождения наночастиц сажи и роста массы/размеров за счет коагуляции и химии на поверхности наночастиц применяется дискретный секционный подход. Тяжелые ПАУ и наночастицы разных размеров делятся на 20 псевдоклассов, масса которых удваивается от одного класса к другому. Каждый класс включает фиксированные количества атомов углерода и водорода. Термохимические свойства классов основаны на методе групповой аддитивности. Данная модель была успешно протестирована для условий высокотемпературного пиролиза ацетилена [13]. Расчеты в данной работе проведены в 0-мерном приближении при постоянном объеме. Начальные давление и температура в расчете соответствовали возможным параметрам за фронтом ударной волны сразу после ее возникновения.

На рис. 1 представлены результаты расчетов временных профилей мольной доли пирена ($C_{16}H_{10}$) и суммарной массовой доли наночастиц размерами от 2 до 200 нм в ацетилене и смеси с мольным содержанием $90\%C_2H_2 + 10\%CH_4$ после изохорического нагрева смеси, имитирующего ударно-волновой нагрев. Хорошо видно существенное ускорение роста ПАУ и конденсированных частиц при добавлении метана.

Рис. 2 демонстрирует ускорение роста температуры и давления при добавлении метана к ацетилену при тех же начальных параметрах за ударной волной. Достаточно очевидно, что ускоренный рост давления должен неизбежно привести к более быстрому формированию детонационной волны, а также к снижению порогового давления возникновения детонации ацетилена при наличии добавок метана.

С другой стороны, необходимо отметить, что добавки эндотермического метана неизбежно приведут к некоторому уменьшению суммарного тепловыделения и, соответственно, к небольшому снижению параметров детонационной волны конденсации. Так, приближенные оценки в рамках идеальной одномерной теории детонации показали, что для рассматриваемой смеси $90\%C_2H_2 + 10\%CH_4$ при начальной температуре перед ударной волной $T = 300$ К и давлении $P = 1$ атм параметры Чепмена–Жуге составят: скорость детонационной волны $V_{ч-ж} = 2001$ м/с, температура $T_{ч-ж} = 3120$ К и давление $P_{ч-ж} = 20.33$ атм (вместо $V_{ч-ж} = 2033$ м/с, $T_{ч-ж} = 3214$ К и $P_{ч-ж} = 20.88$ атм для $100\% C_2H_2$). Тем не менее, практическая важность изучения подобных смесей с учетом ожидаемого промотирования развития детонации вызывает не только академический, но и прикладной интерес в исследовании данного эффекта.

Приведенные здесь расчеты легли в основу планируемых нами экспериментов на ударных трубах.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа поддержана Программой президиума РАН I.13 “Конденсированное вещество и плазма при высоких плотностях энергии”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Berthelot M., Le Chatelier H.L.* Sur la vitesse de detonation de l'acetylene // *Comptes Rendus*. 1899. V. 129. P. 427.
2. *Иванов Б.А.* Физика взрыва ацетилена. М.: Химия, 1969. 180 с.
3. *Емельянов А.В., Еремин А.В., Фортвов В.Е.* Формирование детонационной волны при термическом разложении ацетилена. Письма в ЖЭТФ. 2010. Т. 92. Вып. 2. С. 101–105.
4. *Alexander Eremin.* Detonation Wave of Condensation in Acetylene. Nova Science Publishers, Inc. 2019. V. 51. Chapter 3. P. 163–198.
5. *Голуб В.В., Гуренцов Е.В., Емельянов А.В., Еремин А.В., Фортвов В.Е.* Энергетика детонационного пиролиза ацетилена. ТВТ. 2015. Т. 53. Вып. 3. С. 383–389.
6. *Антонов В.Н., Ланидус А.С.* Производство ацетилена. М.: Химия, 1970. С. 416.
7. *Харламов В.В., Алипов Н.Е., Коновалов Н.И.* Окислительный пиролиз метана до ацетилена. М. “Химия”, 1968.
8. *Eremin A., Mikheyeva E., Selyakov I.* Influence of methane addition on soot formation in pyrolysis of acetylene. *Combustion and Flame* // 2018. V. 193. P. 83–91.
9. *Eremin A., Mikheyeva E.* Role of methyl radical in soot formation. *Combustion science and technology*. 2019. V. 191. P. 2226–2242.
10. *Cuoci A., Frassoldati A., Faravelli T., Ranzi E.* Open-SMOKE++: An object-oriented framework for the numerical modeling of reactive systems with detailed kinetic mechanisms. *Computer Physics Communications*. 2015. V. 192. P. 237–264.
11. *Cuoci A., Frassoldati A., Faravelli T., Ranzi E.* Numerical Modeling of Laminar Flames with Detailed Kinetics Based on the Operator-Splitting Method. *Energy and Fuels*. 2013. V. 27 (12). P. 7730–7753.
12. *Saggese C., Ferrario S., Camacho J., Cuoci A., Frassoldati A., Ranzi E., Wang H., Faravelli T.* Kinetic modeling of particle size distribution of soot in a premixed burner-stabilized stagnation ethylene flame. *Combustion and Flame* // 2015. V. 162 (9). P. 3356–3369.
13. *Saggese C., Sánchez N.E., Frassoldati A., Cuoci A., Faravelli T., Alzueta M.U., Ranzi E.* Kinetic modeling study of polycyclic aromatic hydrocarbons and soot formation in acetylene pyrolysis // *Energy Fuel*. 2014. V. 2. P. 1489–1501.

ON THE POSSIBILITY OF PROMOTING A DETONATION CONDENSATION WAVE IN ACETYLENE WITH METHANE ADDITIVES

A. V. Emelianov^a, A. V. Eremin^{a,#}, E. Yu. Mikheyeva^a, and Academician of the RAS V. E. Fortov^a

^aJoint Institute for High Temperatures of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

[#]E-mail: eremin@ihed.ras.ru

A numerical analysis of the recently discovered effect of promoting of condensed carbon nanoparticles growth during the thermal decomposition of acetylene in the presence of methane additives is performed. Calculations carried out using the modern kinetic mechanism, describing the growth of carbon nanoparticles during pyrolysis and combustion of hydrocarbons, have confirmed a significant acceleration of the growth of polyaromatic hydrocarbons and nanoparticles, as well as temperature and pressure during shock wave pyrolysis of acetylene with the addition of 10% methane. The results indicate a possible decrease in threshold pressure and acceleration of the development of acetylene detonation in the presence of methane additives.