

УДК 544.43

К ВОПРОСУ О ВЛИЯНИИ МАЛОЙ ПРИМЕСИ АЦЕТОНА НА ПРОЦЕСС ТЕРМИЧЕСКОГО САМОРАЗЛОЖЕНИЯ АЦЕТИЛЕНА

© 2022 г. **Е. В. Гуренцов**, А. В. Дракон, А. В. Еремин*, Е. Ю. Михеева*Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия***E-mail: eremin@iht.ru*

Поступила в редакцию 17.03.2021 г.

После доработки 12.03.2022 г.

Принята к публикации 07.06.2022 г.

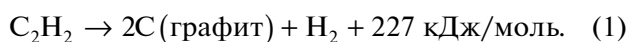
В настоящей работе проведено экспериментальное исследование влияния примеси ацетона на времена индукции и выход сажи при саморазложении ацетилена за ударными волнами. Результаты проведенных экспериментов показали, что варьирование примеси ацетона в пределах 0.5–3.0%, характерных для технического ацетилена, не оказывает значимого влияния на кинетику пиролиза и выход сажи, а добавление ацетона к ацетилену в пропорции 1 : 3 увеличивает его лишь незначительно. В то же время результаты моделирования с использованием современных кинетических механизмов предсказывают существенное ускорение пиролиза и увеличение выхода полиароматических соединений и сажевых частиц в ацетилене при наличии добавок ацетона. Данный результат указывает на необходимость дальнейшего совершенствования кинетических схем для успешного описания кинетики саморазложения ацетилена и сажеобразования. Полученные результаты необходимо учитывать при разработке перспективных энергетических циклов, основывающихся на энергии саморазложения ацетилена, а также при анализе рисков самопроизвольных взрывов в технологических процессах, связанных с его использованием.

DOI: 10.31857/S0040364422040147

ВВЕДЕНИЕ

Ацетилен C_2H_2 является углеводородным соединением с уникальными свойствами, связанными с наличием в его химической структуре тройной связи, которые выделяют его в ряду прочих углеводородов и обуславливают как его широкое применение в промышленности, так и особую роль в процессах получения ценной ацетиленовой сажи.

Одним из важнейших свойств ацетилена является то, что он обладает существенно положительной энтальпией образования. Это определяет его чрезвычайную реакционную способность и высокую экзотермичность большинства реакций с его участием. Так, температура ацетилен-кислородного пламени ($3150^\circ C$) является рекордной среди газовых смесей. Более того, ацетилен способен к саморазложению без участия кислорода с образованием графитизированной сажи и водорода, причем саморазложение ацетилена может происходить как в режиме “горения” со скоростями от 10 см/с [1], так и в режиме так называемой детонационной волны конденсации [2] со скоростями более 2000 м/с. Интегральная реакция пиролиза ацетилена имеет вид



В последние годы возник значительный интерес к разработке энергетических циклов с ис-

пользованием энергии саморазложения ацетилена. Энерговыделение при пиролизе ацетилена более чем вдвое превышает отнесенное к полному составу смеси энерговыделение при горении стехиометрической смеси ацетилена с воздухом. Более того, в результате реакции (1) образуются ценные продукты – ацетиленовая сажа и водород, являющийся перспективным топливом. Следует подчеркнуть, что ацетиленовая сажа представляет собой самостоятельный высоколиквидный продукт. Она востребована в электротехнике, кабельной, аккумуляторной и резиновой промышленности, строительной отрасли, производстве косметических товаров, медицине, металлургии и других областях. Преимуществами ацетиленовой сажи являются большая удельная площадь поверхности и высокая химическая чистота.

При дожигании полученного водорода в воздухе может быть получена дополнительная энергия и, таким образом, применение пиролиза ацетилена для получения энергии может принести дополнительный выигрыш около 194 кДж/моль по сравнению с горением ацетилена в воздухе [3]. При этом важнейшим преимуществом такого энергетического цикла является исключение образования окислов углерода, что приобретает особую актуальность в связи с проблемами изменения климата в результате техногенной деятельности человека.

Ацетилен также является промежуточным продуктом пиролиза многих углеводородов и, по современным представлениям, играет ключевую роль в процессах образования полиароматических углеводородов (ПАУ) и сажевых наночастиц, кинетика формирования которых остается предметом неослабевающего интереса. С одной стороны, сжигание различных углеводородных топлив продолжает составлять основу мировой энергетики, и при этом постоянно возрастают требования к экологичности этого процесса, в том числе к снижению выбросов как сажевых частиц, так и токсичных ПАУ, являющихся промежуточными продуктами реакции. С другой стороны, современной промышленности необходим технический углерод различных марок для производства резин, пластиков, красителей и других материалов. Улучшение их потребительских свойств требует развития технологий получения углеродных наночастиц с заданными размерами и различными особенностями структуры. Решение этих задач невозможно без глубокого понимания кинетики процессов пиролиза углеводородных соединений и последующего образования конденсированной фазы, а также развития соответствующих кинетических механизмов.

Таким образом, детальная информация о кинетике и термодинамике отдельных стадий термического разложения ацетилена и последующего формирования ПАУ и конденсированных углеродных частиц чрезвычайно востребована для решения широкого спектра прикладных задач. К настоящему времени развит ряд чрезвычайно подробных кинетических механизмов высокотемпературного пиролиза и окисления углеводородных топлив, включающих сотни соединений и тысячи реакций. Вместе с тем задача моделирования процессов сажеобразования далека от исчерпывающего решения. Дискуссионной остается как кинетика образования зародышей сажи, так и детали их последующего поверхностного роста. Исследование этих процессов обуславливает проведение значительного количества экспериментов с использованием ацетилена, выполняемых на различных экспериментальных установках – пламенах, проточных реакторах, ударных трубах и др. в широком диапазоне режимов, в том числе в присутствии химически активных добавок [4].

Ввиду взрывоопасности сжатый ацетилен не может храниться под высоким давлением в обычных газовых баллонах. Для хранения ацетилена применяются баллоны специальной конструкции, заполненные пористым материалом и содержащие значительное количество растворителя, в качестве которого, как правило, выступает ацетон [5]. Поэтому пары ацетона неизбежно присутствуют в выходящем из баллона ацетилена. Не подлежит сомнению, что разработка новых энергетических технологий на основе ацетилена, а также анализ

рисков его использования должны вестись с учетом фактического состава технического ацетилена.

Представления о влиянии примеси ацетона на кинетику пиролиза ацетилена и процессы сажеобразования довольно противоречивы. Зачастую эта примесь считается малой и не оказывающей значимого влияния; во многих работах отсутствуют какие-либо упоминания о процедурах очистки ацетилена, а в тех, где они применялись – не приводится количественных оценок достигнутой чистоты ацетилена. Исследование [6] показало, что добавка ацетона к предварительно очищенному ацетилену в пропорции 1 : 4 приводила к увеличению выхода сажи примерно на 75%. Это позволяет предполагать, что влияние примеси в типичной для технического ацетилена пропорции 1 : 200 [7] незначительно для большинства практических задач. С другой стороны, кинетика ранних стадий пиролиза ацетилена имеет выраженную цепную природу и потенциально чувствительна даже к малым концентрациям активных радикалов. Ряд авторов указывают на доминирование ацетонового канала инициирования цепей [8–10], однако эта точка зрения оспаривается в работе [11]. Вопрос влияния ацетона, таким образом, остается открытым и требует прояснения.

Целью данной работы является экспериментальное изучение влияния небольших добавок примеси ацетона на кинетику пиролиза и процессы сажеобразования при саморазложении ацетилена за ударными волнами, а также моделирование этого процесса с использованием имеющихся в литературе современных кинетических механизмов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Экспериментальное исследование влияния примеси ацетона на кинетику пиролиза и процессов сажеобразования при саморазложении ацетилена за ударными волнами проведено в смесях $3\%C_2H_2 + Ar$ с использованием ацетилена с различным содержанием примеси ацетона. Согласно данным [7] оценкой содержания ацетона в ацетилена, выходящем из полного баллона, можно считать 0.5%; по мере расходования баллона оно может увеличиваться и достигать нескольких процентов (рис. 1). Проведены несколько серий экспериментов из нового баллона (содержание ацетона – 0.5% [7]), из частичного использованного баллона (содержание ацетона – 1.03% по данным хроматографических измерений), а также с ацетиленом, обогащенным ацетоном до 3%. Кроме того, дополнительная серия экспериментов выполнена в смеси $3\%C_2H_2 + 1\%CH_3(CO)CH_3 + Ar$, т.е. при содержании ацетона, составляющем 33% по отношению к ацетилену.

Эксперименты проведены в ударной трубе стандартной конструкции за отраженными

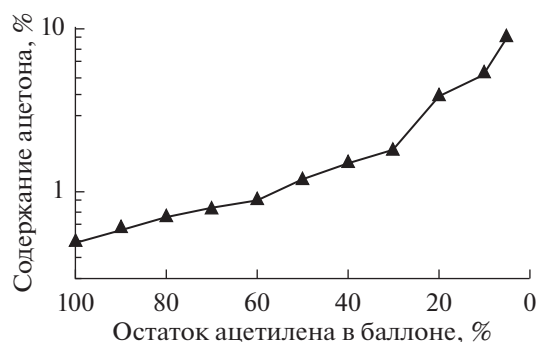


Рис. 1. Содержание ацетона в выходящем из баллона ацетилене согласно [7].

ударными волнами при температурах и давлениях $T_{OУВ} = 1700\text{--}2400$ К, $P_{OУВ} = 3.5\text{--}4.5$ бар.

Скорость падающей ударной волны определялась базовым методом с помощью пьезоэлектрических датчиков давления, после чего принятым итерационным методом определялись параметры ударно-нагретого потока.

Исследуемые смеси составлялись манометрическим способом; использовался аргон чистоты 5.0, технический ацетилен марки А (ГОСТ 5457-75, ЛиндеГаз, РФ) в стандартном баллоне и технический ацетон. Содержание ацетона в техническом ацетилене определено путем анализа на хроматографе Кристаллюкс-4000М.

Для экспериментального изучения процессов формирования сажевых частиц и оценки их объемной доли применялся метод регистрации временного профиля экстинкции лазерного излучения, являющийся классическим для работ по сажеобразованию [12]. В качестве источника излучения на длине волны 633 нм использовался 20 мВт HeNe-лазер постоянного действия, в качестве приемника – фотодиод PDA10A-ES (THORLABS) с временным разрешением 10 нс. Детектор был оснащен узкополосным интерференционным фильтром с центром пропускания на длине волны 633 нм, блокирующим тепловое излучение исследуемой смеси. Сигнал регистрировался цифровым осциллографом Tektronix TDS 2014В. Уровень экстинкции, определяемый как ослабление интенсивности проходящего излучения, связан с объемной долей конденсированной фазы f_v законом Ламберта–Бэра

$$f_v(t) = \frac{\lambda \ln(I_0/I(t))}{6\pi E(m)l},$$

где t – время реакции; $I_0, I(t)$ – интенсивности исходного и прошедшего излучения; λ – длина волны излучения; l – длина оптического пути в исследуемой среде; $E(m)$ – функция коэффициента преломления материала сажевых частиц, которая не является априори известной и зависит от дли-

ны волны и размера частиц. Поэтому достаточно надежное определение абсолютного значения выхода сажи Y , определяемого как вошедшая в сажевые частицы доля углерода в исследуемой смеси, не представляется возможным. В связи с этим, следуя распространенному подходу [13], ограничимся приведением значений так называемой относительной объемной доли сажи, рассчитываемой как

$$f_v(t) E(m) = \frac{\lambda \ln(I_0/I(t))}{6\pi l}.$$

Для анализа эффективности процесса сажеобразования предпочтительным является использование значений относительной объемной доли сажи, установившихся после окончания пиролиза. При относительно невысоких концентрациях и давлениях процессы роста сажи протекают слишком медленно, чтобы завершиться за время работы ударной трубы, не превышающее нескольких миллисекунд. В связи с этим практикуется измерение относительной объемной доли сажи в некоторый фиксированный момент времени t , что является принятой практикой в экспериментах такого рода. В работах [14, 15] показано, что выбор конкретного значения t мало сказывается на качественном виде температурной зависимости выхода сажи.

Типичный временной профиль сигнала проходящего излучения и извлеченный из него профиль относительной объемной доли сажи представлены на рис. 2. Результаты этих измерений позволяют определить период индукции образования конденсированных частиц и относительный выход сажи в фиксированные моменты времени.

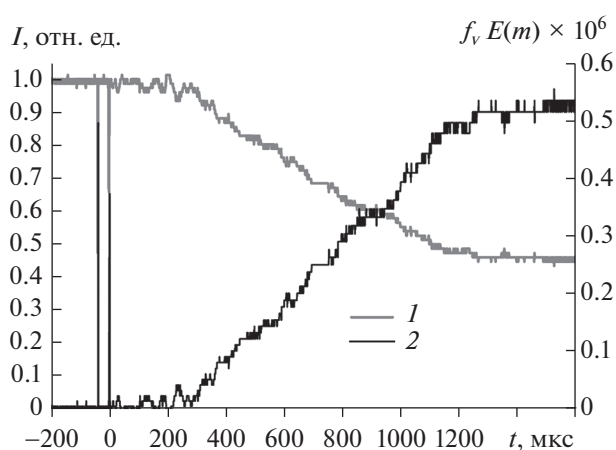


Рис. 2. Типичный сигнал экстинкции, полученный в эксперименте со смесью 3%(C₂H₂ + 1% ацетона) + Ar, и извлеченный из него профиль относительной объемной доли сажи при $P_{OУВ} = 4.0$ бар, $T_{OУВ} = 1973$ К: 1 – сигнал излучения, 2 – $f_v E(m)$.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Одной из важнейших кинетических характеристик процесса пиролиза углеводородов и образования сажи является так называемый период индукции появления конденсированных частиц, обычно определяемый как пересечение касательной к профилю экстинкции с осью времени [12]. На рис. 3 в арениусовских координатах представлены температурные зависимости результатов измерения периодов индукции образования частиц в смесях $3\%C_2H_2 + Ar$ с различным содержанием ацетона, умноженных на концентрацию углерода в соответствии с принятым подходом [12]. Добавки ацетона практически не оказывают влияния на периоды индукции, что косвенно свидетельствует о том, что кинетика начальных стадий пиролиза ацетилена во всех смесях протекает подобным образом. На этом же графике нанесены результаты моделирования.

На рис. 4 представлены результаты измерений относительной объемной доли сажи на различных временах реакции в зависимости от температуры. Наличие малой примеси ацетона в ацетилене (0.5–3%) также практически не оказывает влияния на выход сажи. Более того, даже намного более значительная добавка ацетона в количестве 33% от содержания ацетилена в смеси приводит лишь к незначительному увеличению выхода сажи на временах 0.7–1.0 мс, что находится в хорошем согласии с экспериментальными данными [6]. Таким образом, результаты проведенных экспериментов не выявили заметного влияния содержания примеси ацетона на кинетику пиролиза и процессы сажеобразования при саморазложении ацетилена за ударными волнами.

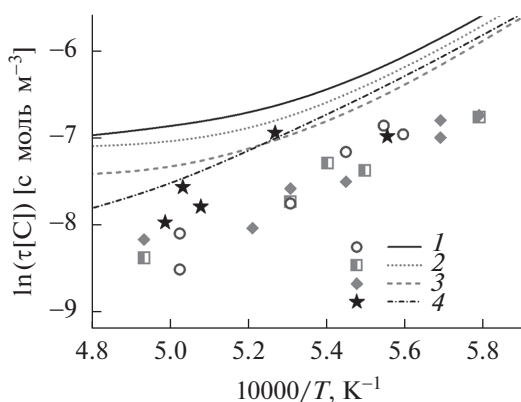


Рис. 3. Периоды индукции образования конденсированных углеродных наночастиц в смесях $3\%C_2H_2 + Ar$ при $P = 3.5\text{--}4.5$ бар с различным содержанием ацетона: маркеры — эксперимент, линии — расчет; 1 — 0.5% ацетона, 2 — 1.0, 3 — 3.0, 4 — 33.

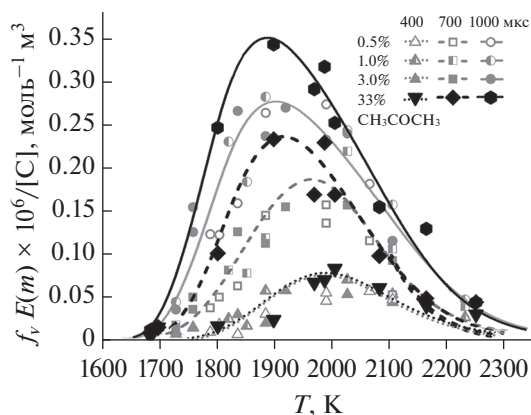


Рис. 4. Экспериментальные значения относительной объемной доли сажи в экспериментах по пиролизу ацетилена при $P = 3.5\text{--}4.5$ бар с различным содержанием ацетона; линии — интерполяция экспериментальных данных.

МОДЕЛИРОВАНИЕ

На следующем этапе работы осуществлено кинетическое моделирование с целью оценить достоверность описания процессов сажеобразования при пиролизе ацетилена современными кинетическими механизмами.

Кинетические механизмы: образование ПАУ и сажи. В последние годы разработано большое количество механизмов, описывающих процессы горения, пиролиза и образования ПАУ и сажи в широком диапазоне условий для различных топлив. Подробный обзор современных механизмов представлен в недавней работе [16]. Большой популярностью в настоящее время пользуется кинетический механизм [17], предложенный группой кинетического моделирования CRECK. Этот механизм прошел, в частности, валидацию экспериментами по пиролизу ацетилена в ударных трубах [18, 19], в которых, однако, регистрировались лишь концентрации продуктов первых стадий пиролиза и не исследовалось сажеобразование. Предлагаемая же авторами модель роста сажи опирается преимущественно на данные, полученные в пламенах этилена. Механизм продолжает активно развиваться и совершенствоваться и находится в открытом доступе [20]. Наряду с ним могут быть отмечены механизмы [21, 22] (также публично доступные как сопроводительные материалы соответствующих публикаций), позволяющие описать формирование широко спектра состоящих из нескольких бензольных колец ПАУ в процессах пиролиза суррогатных топлив.

Традиционным подходом численного кинетического моделирования является решение системы дифференциальных уравнений, описывающих изменение концентраций всех компонентов рассматриваемой смеси. Так как образующиеся

углеродные наночастицы могут иметь размер до нескольких десятков и даже сотен нанометров и включать в себя более миллиона атомов углерода, прямое кинетическое моделирование с учетом всех возможных соединений и реакций между ними оказывается невозможным из-за вычислительной сложности. Для решения этой проблемы широко применяются так называемые секционные методы, в которых в кинетическую схему вводятся условные соединения, заменяющие собой целый определенный размерный диапазон частиц. Именно этот подход применяется в механизме группы CRECK [17], описывающем процесс роста наночастиц газофазным кинетическим механизмом с участием реальных и условных компонентов. Наряду с компонентами, описывающими реальные соединения, включающие до 16 атомов углерода, механизм включает 75 условных компонентов BIN[X][Y], где X – число от 1 до 25, обозначающее диапазон размеров, а Y – буква, обозначающая насыщенность компонента водородом. Например, BIN4A содержит 160 атомов углерода и 115 атомов водорода, а BIN9C – 5000 и 250 соответственно. Авторы механизма рассматривают соединения до BIN4 включительно как крупные ПАУ с массой до 2000 а.е.м., BIN5–BIN12 – как собственно сажевые частицы сферической формы с диаметрами от 2 до 10 нм, а BIN13–BIN25 – как агрегаты частиц размером до 200 нм с фрактальной размерностью 1.8.

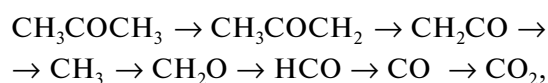
Необходимо отметить, что многие современные кинетические механизмы, хорошо описывающие сажеобразование при горении и пиролизе различных углеводородов, сталкиваются с трудностями при описании пиролиза ацетилена – выход и ПАУ, и сажи оказывается существенно заниженным, а значения времен индукции сажеобразования – завышенными. В поисках возможных причин таких расхождений резонно предположить, что данные модели не учитывают некоего важного пути образования зародышей сажи, специфичного именно для ацетилена. В частности, в работе [23] предложен так называемый полииновый путь, в рамках которого сажевыми зародышами считаются соединения $C_{2n}H_2$ ($n = 2, 3, \dots$). Этот подход встретил определенную критику, указывающую на отсутствие конкретных кинетических путей образования полиинов и зародышей сажи [24], а также спорность их термодинамических свойств. Тем не менее подход имеет своих сторонников и продолжает развиваться [25, 26].

Возможность описать формирование не только ПАУ, но и сажевых частиц в рамках единого механизма является важным преимуществом механизма [17], поэтому именно он выбран в данной работе в качестве основного. Помимо этого, проводилось сопоставление расчетных профилей концентрации ключевых радикалов, полученных при моделировании с использованием альтернатив-

ных механизмов [21, 22], ограниченных образованием легких ПАУ.

Кинетические механизмы: пиролиз ацетона. Ацетон является популярным растворителем, образуется в качестве промежуточного соединения при горении многих углеводородов, используется для диагностики лазерно-индуцированной флуоресценции при горении, присутствует в атмосфере и, таким образом, влияет на химические реакции в атмосфере. В связи с этим кинетика пиролиза и горения ацетона исследовалась, начиная с 30-х гг. прошлого века [27]. Примером детального исследования пиролиза ацетона является работа [28]. В ней получено значение константы скорости реакции первого порядка $CH_3COCH_3 \rightarrow CH_3 + CH_3CO$ для диапазона 1000–1500 К, а также проведен анализ данных предшествующих работ, по результатам которого для использования в диапазоне 1300–2500 К при различных давлениях рекомендовано значение константы из работы [29]. В механизме [17] для различных значений давления используется интерполяция между пятью константами скорости, заданными для давлений 0.01–100 бар.

Недавно появились новые работы, посвященные пиролизу ацетона, где уточнен кинетический механизм пиролиза ацетона и значений констант ключевых реакций [30–32]. В [30] показано, что в пламенах низких давлений распад ацетона проходит по пути



и предложен обновленный кинетический механизм для горения ацетона. В частности, этот подмеханизм включен в механизм для описания горения ацетилена в [33]. В [31] уточнены константы для ключевой реакции $CH_3COCH_3 \rightarrow CH_3 + CH_3CO$ и реакций замещения радикалов: отрыва радикалов H и CH_3 в реакции ацетона с метилом. В [32] предложен наиболее подробный кинетический механизм для низкотемпературного пиролиза ацетона, отмечена важность реакций замещения радикалов и учета химии энла CH_3CONCH_2 .

На рис. 5 представлены температурные зависимости скорости реакции. Данные всех работ находятся в хорошем согласии. Приведенные значения указывают, что в условиях проведенных экспериментов должны происходить быстрый полный распад ацетона и достижение высоких концентраций высвобождающегося радикала CH_3 .

Методы моделирования. Прямое сопоставление результатов моделирования с экспериментальными результатами наблюдения оптической плотности смеси затруднительно ввиду дискретности распределения BIN-соединений, условности границы между крупными ПАУ и малыми сажевыми частицами и отсутствия надежных данных

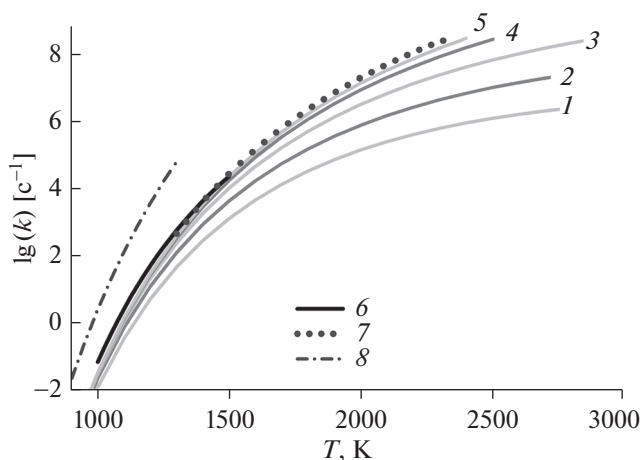


Рис. 5. Температурная зависимость скорости реакции пиролиза ацетона по данным различных источников: 1 – [17], 0.01 бар; 2 – [17], 0.1 бар; 3 – [17], 1 бар; 4 – [17], 10 бар; 5 – [17], 100 бар; 6 – [28]; 7 – [29]; 8 – [31].

об их оптических свойствах. В рамках настоящей работы рассматривается отношение числа атомов углерода, содержащихся в соединениях BIN5 и крупнее, и общего количества атомов углерода в смеси. Это отношение обозначено как Y^* и может быть названо условным выходом сажи.

Кинетическое моделирование процессов пиролиза углеводородов, формирования углеродных кластеров и роста сажевых частиц выполнялось с использованием программного пакета OpenSMOKE++ [34].

Моделирование проводилось в нульмерном приближении неизотермического реактора постоянного давления, хорошо зарекомендовавшего себя для описания химических процессов в ударно-нагретых потоках. Результатами расчета являлись временные и пространственные профили температуры, концентрации компонентов газовой смеси и условных соединений BIN, из которых извлекался профиль условного выхода сажи Y^* . В соответствии с проведенными экспериментами выполнены расчеты для смесей ацетилена, содержащих 0.5, 1, 3 и 33% ацетона.

Результаты моделирования. На рис. 6 приведены полученные при моделировании пиролиза смеси $3\%C_2H_2 + Ar$ с различным содержанием примеси ацетона при температуре $T = 2000$ К (близкой к соответствующей максимуму выхода сажи в эксперименте) и давлении $P = 4$ бар временные профили радикалов CH_3 и C_3H_3 , соединений C_6H_6 и $C_{16}H_{10}$, являющихся ключевыми для формирования ПАУ, и условного выхода сажи Y^* . Временной профиль Y^* использован для нахождения расчетного времени индукции, подобно экспериментальным значениям, определявшегося как пересечение касательной в точке

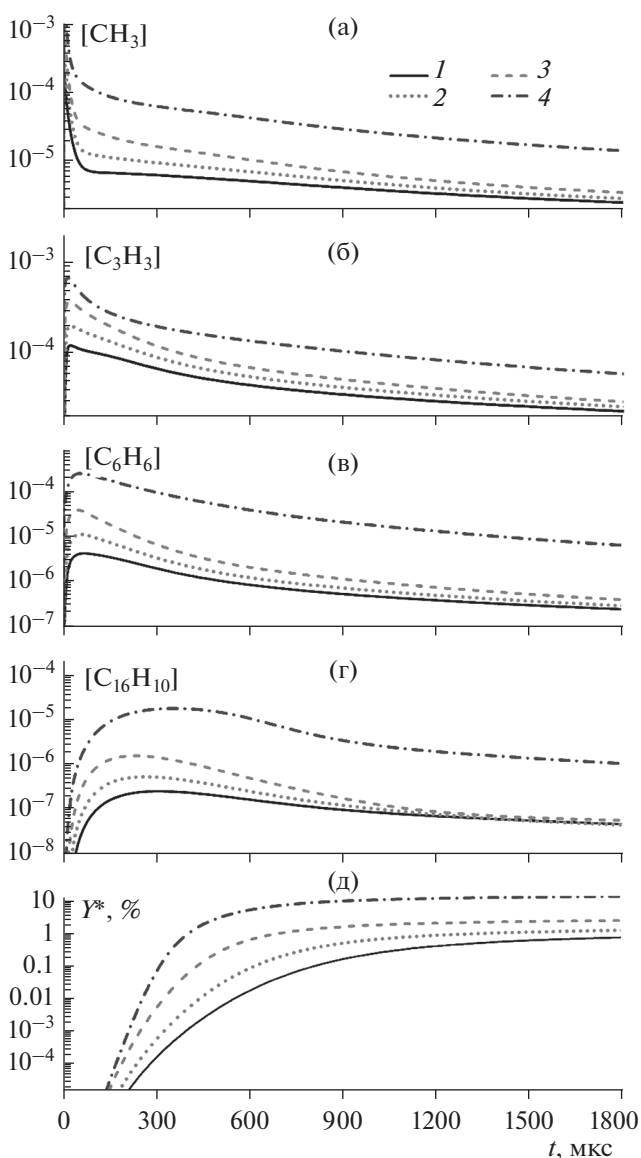


Рис. 6. Расчетные временные профили концентраций отдельных газовых компонентов смеси (а)–(г) и Y^* (д) в смеси $3\%C_2H_2 + Ar$ при $T = 2000$ К, $P = 4$ бар при различном содержании ацетона в ацетилена: (а) – CH_3 , (б) – C_3H_3 , (в) – C_6H_6 ; 1 – 0.5% ацетона, 2 – 1.0, 3 – 3.0, 4 – 33.

наибольшего наклона с осью координат. Расчетные времена индукции показаны линиями на рис. 3. Хорошо видно, что предсказываемые расчетом времена индукции оказываются несколько завышенными по сравнению с экспериментальными значениями. Расчетный выход сажи для технического ацетилена с 0.5%-ным содержанием ацетона к моменту времени $t = 400$ мкс близок к нулю, а к моменту времени $t = 1$ мс не превышает 0.5% (рис. 6). Это, как видно из рис. 1, 3, плохо согласуется с экспериментальными данными, для которых не наблюдается различия в смесях с 0.5–

3% ацетона. Прямое сопоставление расчетного выхода сажи с экспериментальным, как было подчеркнуто выше, затруднено из-за неопределенности оптических свойств частиц, однако в рамках общепринятых оценок величины $E(m) = 0.3$ и плотности сажи $\rho = 1.8 \text{ г/см}^3$ [12] экспериментальный выход сажи к моменту времени $t = 1 \text{ мс}$ в максимуме составляет около 13%, т.е. расхождение с моделированием составляет не менее порядка величины.

Можно видеть, что в рассматриваемых условиях механизм [21] предсказывает чрезвычайно сильную зависимость достигаемой концентрации активных радикалов от содержания ацетона в смеси и, как следствие, сокращение времени индукции и ускорение формирования ПАУ, приводящее к тому, что предсказываемые значения выхода сажи в фиксированный момент времени могут также различаться на порядки величины в зависимости от концентрации ацетона.

В работе [35], посвященной исследованию влияния метильного радикала на пиролиз ацетилен, предложен кинетический механизм, связывающий наблюдавшийся промотирующий эффект добавок метана, диметилового эфира и диацетила с образованием в ходе пиролиза радикала CH_3 , который в свою очередь способствует образованию пропаргила C_3H_3 и последующему образованию бензольного кольца. Рост концентрации примеси ацетона сопровождается увеличением пиковых и средних концентраций соединений CH_3 , C_3H_3 , C_6H_6 и $\text{C}_{16}\text{H}_{10}$ (рис. 6), что позволяет предполагать, что аналогичное влияние добавки прекурсора радикала CH_3 определяет существенную зависимость результатов расчетов от концентрации ацетона.

Проведенный анализ путей реакции (РОРА-анализ) показал, что рекомбинация пропаргила $\text{C}_3\text{H}_3 + \text{C}_3\text{H}_3 \Rightarrow \text{C}_6\text{H}_6$ действительно является доминирующим каналом образования бензольного кольца при наличии примеси ацетона в техническом ацетилене согласно механизму [17]. В свободном же от примеси ацетона ацетилене бензольное кольцо образуется преимущественно в реакции $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{C}_4\text{H}_4 \Rightarrow \text{C}_6\text{H}_6$; образование винилацетилена является медленным процессом, что обуславливает гораздо меньшую скорость формирования сажи.

На рис. 7 представлено сопоставление временных профилей ключевых соединений C_3H_3 и C_6H_6 при пиролизе смеси 3%(99.5% $\text{C}_2\text{H}_2 + 0.5\% \text{CH}_3\text{COCH}_3$) + Ag, полученных в результате моделирования с использованием механизма [17], альтернативных механизмов роста ПАУ [21, 22] и наиболее современных кинетических моделей пиролиза ацетона [30, 31, 33]. Несмотря на некоторые расхождения, концентрации ключевых радикалов достаточно близки при расчетах по всем использованным моделям, и предсказываемое

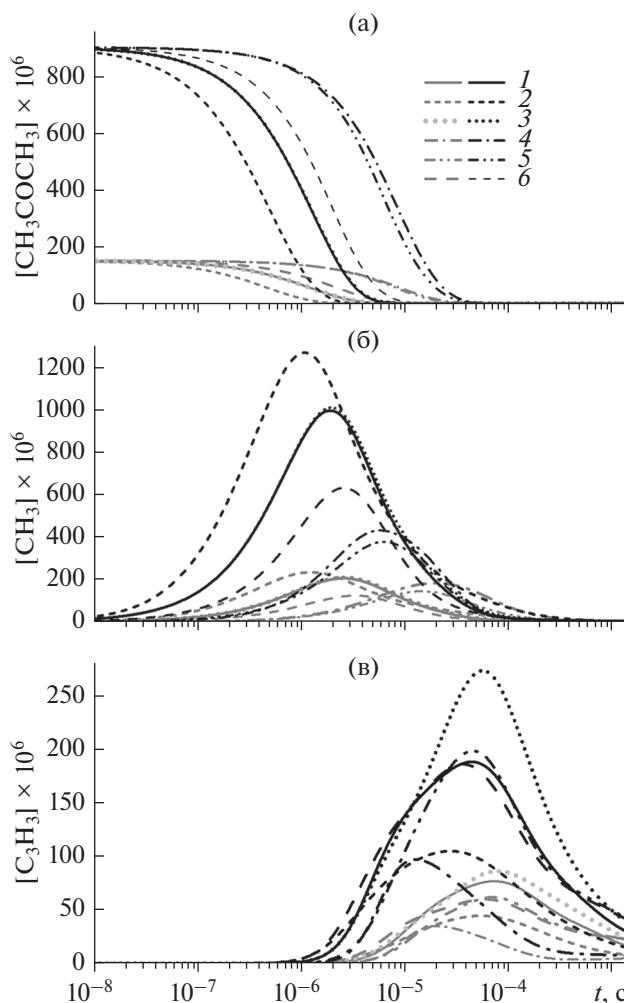


Рис. 7. Расчетные временные профили концентраций отдельных газовых компонентов смесей 3%(99.5, 97% $\text{C}_2\text{H}_2 + 0.5, 3.0\% \text{CH}_3\text{COCH}_3$) + Ag при $T = 1800 \text{ К}$, $P = 4 \text{ бар}$ согласно различным кинетическим механизмам: 1 – CRECK [17], 2 – [21], 3 – [22], 4 – [30], 5 – [31], 6 – [33]; светлые кривые – 0.5% ацетона, темные – 3.0.

влияние ацетона, в частности, рост концентрации пропаргила и доминирование соответствующего канала образования бензольного кольца, остается неизменным. Как результат, ускорение образования ПАУ должно приводить к пропорциональному увеличению выхода сажи.

Существенное превышение расчетных времен индукции и занижение объемной фракции сажи по сравнению с экспериментальными значениями могут указывать на наличие специфичных для высокотемпературного пиролиза ацетилен доминирующих каналов образования зародышей сажи (подобных, например, рассмотренному в [23, 26] полииновому пути). Формирование бензольного кольца в таком случае может оказаться второстепенным каналом, и даже значительное ускорение

последнего при повышении концентрации метильного радикала CH_3 оказывается малозначимым, что может объяснять наблюдаемое в экспериментах практическое отсутствие зависимости выхода сажи от концентрации ацетона.

Таким образом, кинетика сажеобразования при пиролизе технического ацетилена с примесью ацетона не может быть исчерпывающе описана в рамках доступных современных кинетических механизмов, и определение реальных свойств этих смесей должно опираться на полученные экспериментальные данные.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проанализированы результаты экспериментов, посвященных изучению кинетики пиролиза и сажеобразования при саморазложении ацетилена с различными добавками ацетона за ударными волнами при давлениях 3.5–4.5 бар, и выполнено кинетическое моделирование образования полиароматических углеводородов и роста сажи в этих смесях. Показано, что в исследованных условиях экспериментальные данные демонстрируют отсутствие заметной зависимости периода индукции образования частиц и выхода сажи от концентрации ацетона. В то же время моделирование, проведенное на основе современных кинетических механизмов, предсказывает существенное влияние примеси ацетона на скорость формирования ПАУ и значения выхода сажи в рассматриваемых условиях. Проведенный анализ возможных причин расхождения результатов эксперимента и расчета указывает на существование неучтенных каналов образования сажи и демонстрирует необходимость дальнейшего совершенствования кинетических механизмов сажеобразования при пиролизе ацетилена.

Полученные результаты следует принимать во внимание как в фундаментальных исследованиях формирования полиароматических углеводородов и сажевых частиц, так и при разработке перспективных энергетических технологий, основанных на энергии саморазложения ацетилена, а также при анализе безопасности технологических процессов, связанных с использованием ацетилена.

Авторы выражают благодарность И.И. Лищину за предоставленную возможность хроматографического исследования состава технического ацетилена.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение с ОИВТ РАН № 075-15-2020-785 от 23 сентября 2020 г.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов Б.А. Физика взрыва ацетилена. М.: Химия, 1969. 180 с.

2. Емельянов А.В., Еремин А.В., Макеич А.А., Фортвов В.Е. Формирование детонационной волны при конденсации пересыщенного углеродного пара // ТВТ. 2010. Т. 48. № 6. С. 862.

3. Голуб В.В., Гуренцов Е.В., Емельянов А.В., Еремин А.В., Фортвов В.Е. Энергетика детонационного пиролиза ацетилена // ТВТ. 2015. Т. 53. № 3. С. 383.

4. Емельянов А.В., Еремин А.В., Яценко П.И. Экспериментальное исследование взаимодействия атомов хлора с ацетиленом за ударными волнами // ТВТ. 2017. Т. 55. № 6. С. 806.

5. International Organization for Standardization. ISO 3807:2013 Gas Cylinders – Acetylene Cylinders – Basic Requirements and Type Testing. 2018. <https://www.iso.org/standard/59667.html>

6. Agafonov G.L., Vlasov P.A., Smirnov V.N., Tereza A.M., Garmash A.A., Shumova V.V. An Experimental and Simulation Study of the Effect of Acetone and Propane Additives on Soot Formation in Acetylene Pyrolysis Behind Reflected Shock Waves // J. Phys.: Conf. Ser. 2019. V. 1147. 012044.

7. Herring D.H., Peters R.V. New-Formula Acetylene Cool for Heat Treatment // Gear Tech. 2013. V. 9. P. 90.

8. Colket M.B., Seery D.J., Palmer H.B. The Pyrolysis of Acetylene Initiated by Acetone // Combust. Flame. 1989. V. 75. P. 343.

9. Bensabath T., Monnier H., Glaude P.A. Detailed Kinetic Modeling of the Formation of Toxic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) Coming from Pyrolysis in Low-pressure Gas Carburizing Conditions // J. Anal. Appl. Pyrol. 2016. V. 122. P. 342.

10. Norinaga K., Deutschmann O., Saegusa N., Hayashi J. Analysis of Pyrolysis Products from Light Hydrocarbons and Kinetic Modeling for Growth of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons with Detailed Chemistry // J. Anal. Appl. Pyrol. 2009. V. 86. P. 148.

11. Duran R.P., Amorebieta V.T., Colussi A.J. Radical Sensitization of Acetylene Pyrolysis // Int. J. Chem. Kinet. 1989. V. 21. P. 947.

12. Eremin A.V. Formation of Carbon Nanoparticles from the Gas Phase in Shock Wave Pyrolysis Processes // Prog. Energ. Combust. 2012. V. 38. P. 1.

13. Frenklach M., Clary D.W., Gardiner W.C., Stein S.E. Detailed Kinetic Modeling of Soot Formation in Shock-tube Pyrolysis of Acetylene // Symp. (Int.) Combust. 1985. V. 20. P. 887.

14. Frenklach M., Taki S., Durgaprasad M.B. Soot Formation in Shock-tube Pyrolysis of Acetylene, Allene, and 1,3-Butadiene // Combust. Flame. 1983. V. 54. P. 81.

15. Wang H., Frenklach M. A Detailed Kinetic Modeling Study of Aromatics Formation in Laminar Premixed Acetylene and Ethylene Flames // Combust. Flame. 1997. V. 110. P. 173.

16. Tao H., Wang H.Y., Ren W., Lin K.C. Kinetic Mechanism for Modeling the Temperature Effect on PAH Formation in Pyrolysis of Acetylene // Fuel. 2019. V. 255. 115796.

17. Saggese C., Sanchez 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. 28. P. 1489.

18. Colket M.B. The Pyrolysis of Acetylene and Vinylacetylene in a Single-pulse Shock Tube // Proc. Combust. Inst. 1988. V. 21. P. 851.
19. Wu C.H., Singh H.J., Kern R.D. Pyrolysis of Acetylene Behind Reflected Shock Waves // Int. J. Chem. Kin. 1987. V. 19. P. 975.
20. CRECK Kinetic Mechanism. <http://creckmodeling.chem.polimi.it/menu-kinetics/menu-kinetics-detailed-mechanisms/107-category-kinetic-mechanisms/411-mechanisms-1911-tot-ht-soot>
21. Wang Y., Raj A., Chung S.H. Soot Modeling of Counterflow Diffusion Flames of Ethylene-based Binary Mixture Fuels // Combust. Flame. 2015. V. 162. P. 586.
22. Shao C., Wang H., Atef N., Wang Z., Chen B., Almalki M., Zhang Y., Cao C., Yang J., Sarathy S.M. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Pyrolysis of Gasoline Surrogates (*n*-heptane/iso-octane/toluene) // Proc. Combust. Inst. 2019. V. 37. P. 993.
23. Krestinin A.V. Polyne Model of Soot Formation Process // Proc. Combust. Inst. 1998. V. 27. P. 1557.
24. Richter H., Howard J.B. Formation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Growth to Soot—a Review of Chemical Reaction Pathways // Prog. Energy Combust. 2000. V. 26. P. 565.
25. Indarto A. Soot Growth Mechanisms from Polyynes // Env. Eng. Sci. 2009. V. 26. P. 1685.
26. Agafonov G.L., Bilera I.V., Vlasov P.A., Kolbanovskii Yu.A., Smirnov V.N., Tereza A.M. Soot Formation During the Pyrolysis and Oxidation of Acetylene and Ethylene in Shock Waves // Kinet. Catal. 2015. V. 56. P. 12.
27. Winkler C.A., Hinshelwood C.N. The Thermal Decomposition of Acetone Vapour // Proc. R. Soc. London A. 1935. V. 149. P. 340.
28. Wang S., Sun K., Davidson D.F., Jeffries J.B., Hanson R.K. Shock-tube Measurement of Acetone Dissociation Using Cavity-Enhanced Absorption Spectroscopy of CO // J. Phys. Chem. A. 2015. V. 119. P. 7257.
29. Saxena S., Kiefer J.H., Klippenstein S.J. A Shock-tube and Theory Study of the Dissociation of Acetone and Subsequent Recombination of Methyl Radicals // Proc. Combust. Inst. 2009. V. 32. P. 123.
30. Dias V., Vandooren J., Jeanmart H. An Experimental and Modeling Study of the Addition of Acetone to H₂/O₂/Ar Flames at Low Pressure // Proc. Combust. Inst. 2015. V. 35. P. 647.
31. Yu D., Tian Z., Wang Z., Liu Y., Zhou L. Experimental and Theoretical Study on Acetone Pyrolysis in a Jet-stirred Reactor // Fuel. 2018. V. 234. P. 1380.
32. Zaleski D., Sivaramakrishnan R., Weller H., Seifert N., Bross D., Ruscic B., Moore K., Elliott S., Copan A., Harding L., Klippenstein S., Field R., Prozument K. Substitution Reactions in the Pyrolysis of Acetone Revealed through a Modeling, Experiment, Theory Paradigm // J. Am. Chem. Soc. 2021. V. 143. P. 3124.
33. Glarborg P., Wang B., Liu Y., Weng J., Tian Z. New Insights in the Low-temperature Oxidation of Acetylene // Proc. Combust. Inst. 2017. V. 36. P. 355.
34. Cuoci A., Frassoldati A., Faravelli T., Ranzi E. OpenSMOKE++: An Object-oriented Framework for the Numerical Modeling of Reactive Systems with Detailed Kinetic Mechanisms // Comp. Phys. Comm. 2015. V. 192. P. 237.
35. Eremin A., Mikheyeva E. The Role of Methyl Radical in Soot Formation // Comb. Sci. Tech. 2019. V. 191. P. 2226.