

УДК 66.092-977

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК CH_4 , H_2 , Ar, УГЛЕРОДА И ФОРМЫ РЕАКТОРА НА ПОРИСТУЮ СТРУКТУРУ ОБРАЗУЮЩЕЙСЯ ПРИ РАЗЛОЖЕНИИ АЦЕТИЛЕНА САЖИ

© 2022 г. М. С. Власкин^{1, *}, П. В. Белов^{1, 2, **}, И. А. Липатова¹,
А. В. Григоренко¹, Е. И. Школьников¹, А. И. Курбатова², В. Е. Фортвов¹

¹Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

²Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

*E-mail: presley1@mail.ru

**E-mail: ecolog.pavel@gmail.com

Поступила в редакцию 09.06.2021 г.

После доработки 09.06.2021 г.

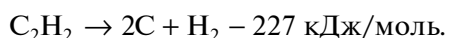
Принята к публикации 23.11.2021 г.

Проведено исследование пористой структуры углеродной ацетиленовой сажи в зависимости от условий ее получения при разложении ацетилена: при различных давлениях в трубчатом реакторе ограниченного объема, разложении ацетилена в смесях с CH_4 , H_2 или Ar, разложении ацетилена в присутствии сажи и в реакторах различной формы. Установлено, что при разложении чистого ацетилена с увеличением давления с 2.35 до 5 бар площадь поверхности ацетиленовой сажи увеличивается с 75 до 125 м²/г, а средний размер частиц уменьшается с 36 до 22 нм. Добавки CH_4 , H_2 или Ar ингибируют процесс разложения ацетилена, при этом степень ингибирования уменьшается в следующей последовательности: $\text{H}_2 > \text{CH}_4 > \text{Ar}$. Относительно малые добавки водорода блокируют процесс разложения ацетилена, практически не влияя на размер частиц сажи. Напротив, добавка метана приводит к заметному увеличению среднего размера частиц сажи до 55 нм и соответствующему уменьшению удельной площади поверхности до 57 м²/г. Добавление аргона к ацетилену качественно воздействует на пористую структуру сажи так же, как уменьшение давления ацетилена. При разложении ацетилена в присутствии сажи, оставшейся в реакторе после предыдущего разложения, наблюдалось немонотонное изменение удельной поверхности и размера частиц сажи. В экспериментах с различными по форме, но одинаковыми по объему реакторами показано, что при уменьшении линейных размеров реакционного сосуда (отношения длина/диаметр) площадь поверхности образующей ацетиленовой сажи довольно заметно возрастает, а средний размер частиц сажи уменьшается.

DOI: 10.31857/S0040364422040159

ВВЕДЕНИЕ

Технический углерод имеет широкий спектр применения. Он используется в электротехнической промышленности (производстве кабелей, химических источников тока) и металлургии, для получения кремния, синтеза карбидов, искусственных алмазов, производства лаков, красок и композиционных материалов [1]. Одним из способов получения технического углерода является его синтез при разложении ацетилена. Разложение ацетилена с получением так называемой ацетиленовой сажи проходит по реакции [2]



Ацетиленовая сажа обладает уникальной структурой, благодаря которой достигается относительно большая площадь поверхности и высокая электропроводность [3]. Свойства ацетиленовой сажи особо важны при изготовлении га-

зодиффузионных электродов электрохимических генераторов [4].

Разложение ацетилена без окислителя было описано еще в 1899 г. Бертло и Ле Шателье [5]. Бескислородное разложение ацетилена возможно при абсолютном давлении выше 0.65 бар, причем скорость разложения увеличивается с ростом давления [6]. В работе [7] показано, что повышение давления приводит к увеличению степени разложения ацетилена. В [8] показано, что площадь поверхности ацетиленовой сажи зависит от давления и изменяется от 80 до 110 м²/г с увеличением давления от 3 до 11 бар. Данное исследование было проведено в условиях постоянного объема в реакторе объемом 430 л. В [9] наноразмерная детонационная сажа получена при разложении ацетилена в ацетилен-кислородных смесях в проточном режиме. Установлено, что при небольших количествах кислорода образуются круглые частицы размером в десятки нанометров, а при больших

концентрациях кислорода получают частицы в форме чешуек размером более 100 нм. Также изучено влияние добавок метана и водорода на процесс детонации при разложении ацетилена. Установлено, что добавка метана ускоряет реакцию разложения [10], а водород является ингибитором, т.е. замедляет реакцию разложения [11]. Из результатов предыдущих исследований следует, что скорость реакции разложения ацетилена влияет на свойства образующейся сажи и на ее пористую структуру.

До настоящего времени исследований по изучению пористой структуры ацетиленовой сажи, полученной в реакторе постоянного объема с добавкой газов, не проводилось. Отсутствуют подробные данные по свойствам сажи, полученной в результате разложения ацетилена в смеси с метаном, водородом, инертными газами, в присутствии продуктов разложения ацетилена – сажи, а также о влиянии формы реактора на пористую структуру образующейся сажи. Получение таких данных позволит расширить представления о механизме реакции разложения ацетилена. С практической точки зрения это позволит подобрать оптимальные условия процесса получения сажи с заданной структурой.

Известно [12, 13], что пористая структура технического углерода, в частности ацетиленовой сажи, образована непористыми углеродными частицами, связанными между собой в длинные цепочки. Переплетенные между собой цепочки образуют клубки (агрегаты), имеющие достаточно устойчивую пространственную организацию, которую можно интерпретировать как пористую структуру. При этом размер пор (пустот) зависит не только и не столько от размеров частиц сажи, сколько от сил взаимосвязи частиц и цепочек, формирующих агрегаты. В любом случае размер пор внутри агрегатов частиц углеродной сажи не соответствует классической глобулярной модели с той или иной упаковкой шаров [14].

Хотя частицы сажи не имеют внутренней пористости, морфология их наружной поверхности в той или иной степени является пористой. Она характеризуется торцевыми фрагментами углеродных супрамолекулярных структур с большой долей поверхностных атомов, предопределяющих особенности физико-химических свойств. Толщина пористого слоя составляет незначительную долю от диаметра частиц сажи. В то же время удельная поверхность пористого слоя может вносить значительный вклад в суммарную удельную поверхность сажи.

Целью данной работы является изучение основных параметров пористой структуры ацетиленовой сажи, получаемой в результате разложения ацетилена в постоянном объеме с искровым поджигом, в зависимости от следующих условий:

- начального давления ацетилена в реакторе;
- добавления метана;
- добавления аргона;
- добавления водорода;
- в присутствии сажи, полученной ранее в результате разложения ацетилена;
- в различных по форме реакторах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Химические реактивы. В экспериментах использовались ацетилен марки А с чистотой 99.5%, метан марки 4.0 – 99.99%, аргон первого сорта – 99.98%, водород марки А – 99.99%.

Схема экспериментальной установки. Схема установки для получения сажи представлена на рис. 1. Процесс разложения происходит в реакторе, представляющем собой стальной сосуд (сталь марки 12Х18Н10Т) постоянного объема 7. В экспериментах использовались два реактора, которые отличаются только размерами стального сосуда. У сосуда 1 внутренний диаметр – 25 мм, длина – 520 мм, у сосуда 2 внутренний диаметр – 58 мм, длина – 95 мм. Заправка газом из баллонов 1, 2 осуществляется через игольчатые вентили 5, 6. Давление газа контролируется при помощи манометра на редукторе 3, 4. Реакция разложения инициируется искрой от свечи зажигания 8, 9. Энергия свечи составляет 0.3 Дж. Свеча подсоединена к устройству поджига дуги 10. Наличие искры контролируется при помощи окна с кварцевым стеклом 12. Выпуск продуктов реакции осуществляется при помощи шарового крана 13.

Методика проведения экспериментов. В экспериментах по разложению чистого ацетилена сначала реактор 7 продувается газом из баллона с ацетиленом 1 через игольчатый вентиль 5 и открытый шаровой кран 13 для удаления из системы воздуха. Затем шаровой кран 13 закрывается, и реактор 7 наполняется газом из баллона 1 до определенного давления. Давление газа контролируется при помощи манометра на редукторе 3. В экспериментах для смеси газов сначала реактор 7 продувается газом из баллона 2 через игольчатые вентили 5, 6 и открытый шаровой кран 13 для удаления из системы воздуха. Затем кран 13 закрывается, и реактор 7 наполняется газом из баллона 2 до определенного давления. Давление газа контролируется при помощи манометра на редукторе 4. Далее в реактор 7 добавляется газ из баллона с ацетиленом 1 в заданном соотношении. Затем устройство поджига дуги 10 одним проводом соединяется с одной из свечей зажигания 8, 9, а другим подсоединяется к корпусу стального сосуда, само устройство поджига дуги запитывается от сети переменного тока 220 В. Далее подключается устройство поджига дуги, и через окно 12 наблюдается искра. Если происходит разложение ацетилена, то через

окно 12 наблюдается ярко-красная вспышка. После разложения ацетилена открывается шаровой кран 13, через который осуществляется вывод продуктов реакции (газообразных продуктов и сажи). В конце каждого эксперимента, в котором произошло разложение ацетилена, установка разбирается и очищается от образовавшейся внутри сажи.

В экспериментах по разложению ацетилена в смесях с различными газами сначала закачивается метан, аргон или водород, после чего закачивается ацетилен с отношением парциальных давлений 1 : 1. Затем давление сбрасывается до определенного значения, если это необходимо. После эксперимента продукты реакции сбрасываются из реактора.

В экспериментах с добавкой сажи сначала проводится эксперимент с ацетиленом, затем сбрасываются газообразные продукты, а сажа остается в реакторе. Затем снова закачивается ацетилен и эксперимент с разложением повторяется. Сажа выводится после определенного количества таких повторов.

Все перечисленные выше эксперименты проводились в реакторе с внутренним диаметром 25 мм и длиной 520 мм.

В экспериментах по изучению влияния формы реактора на пористую структуру образующейся сажи проводились абсолютно идентичные эксперименты, отличающиеся только размерами реакторов. Объемы реакторов одинаковые и составляют около 0.26 л.

Методика исследования пористой структуры сажи. Пористая структура образцов сажи изучалась адсорбционно-структурным методом лимитированного испарения (ЛИ). Методика ЛИ подробно описана в ряде публикаций [14–17]. Адсорбатом являлся бензол. Температура проведения измерений – 30°C. Расчет распределений объемов пор V по радиусам (РПР) проводился с использованием толщины адсорбционного слоя бензола на графитированной термической саже по описанной в [18, 19] процедуре для мезопор с радиусом $r > 15 \text{ \AA}$. Удельная площадь поверхности (кумулятивная поверхности S) определялась путем интегрирования кумулятивных РПР по уравнению

$$S = 2 \int dV/r \quad (1)$$

в пределах измеренного диапазона радиусов макро- и мезопор справа налево: от наиболее крупных пор (5000 Å) до нижней границы мезопор (15 Å). Более подробно диапазон определения удельной поверхности будет затронут в части, посвященной результатам.

Исходя из того, что поверхность пор сформирована частицами углеродной сажи в первом приближении сферической формы, для расчета среднего диаметра частиц d использовалось уравнение

$$d = 6/(\rho S), \quad (2)$$

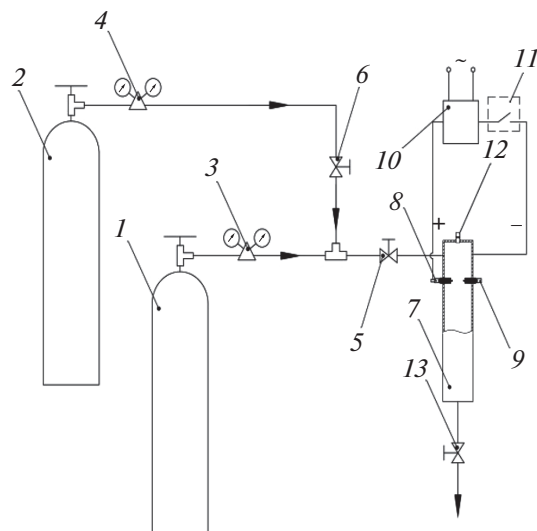


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для термического разложения ацетилена в присутствии различных газов в условиях постоянного объема: 1 – баллон с ацетиленом; 2 – баллон с аргонном, водородом или метаном; 3, 4 – редукторы; 5, 6 – игольчатые вентили; 7 – реактор; 8, 9 – свечи зажигания; 10 – устройство поджига дуги; 11 – ключ коммутационный; 12 – окно с кварцевым стеклом; 13 – шаровой кран.

где ρ – плотность углерода (2.2 г/см³). Значение кумулятивной поверхности S выбиралось при радиусе пор, наиболее соответствующем средней наружной поверхности непористых частиц сажи, не включая по возможности удельную поверхность пористого слоя.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Разложение чистого ацетилена при различных давлениях. Вначале проведены эксперименты по разложению чистого ацетилена при различных давлениях. Определено минимальное давление, при котором разложение ацетилена возможно при использовании искры зажигания с энергией 0.3 Дж. Эксперименты проводились в интервале абсолютных давлений от 2 до 5 бар. Результаты данной серии экспериментов представлены в табл. 1. Установлено, что разложение ацетилена происходит при абсолютных давлениях 2.35 бар и выше. Для образцов сажи, полученных в результате разложения чистого ацетилена при давлениях 2.35, 3.5 и 5 бар, проведено исследование пористой структуры.

На рис. 2а приведены кумулятивные РПР данных образцов, полностью характерные для образцов углеродной непористой сажи. Основной объем пор внутри агрегатов приходится на область радиусов более 20 нм. Минимальный объем пор с радиусом менее 10 нм свидетельствует о неплотной упаковке частиц сажи в агрегатах. Расположение кривых в диапазоне радиусов 20–100 нм в какой-

Таблица 1. Результаты экспериментов по разложению ацетилена в реакторе с сосудом 1 при поджиге от искры с энергией 0.3 Дж и различных давлениях ацетилена

Начальное давление ацетилена, бар	Разложение	Диаметр частиц, нм	Площадь поверхности S_{15} , м ² /г	Площадь поверхности S_{30} , м ² /г	Наименование образца сажи
2	Нет	—	—	—	—
2.3	Нет	—	—	—	—
2.35	Да	36	125	75	1.1
3.5	Да	27	162	100	1.2
5	Да	22	180	125	1.3

то мере коррелирует с размером частиц сажи. Чем крупнее частицы, тем более вероятны крупные промежутки (поры) между ними. Из расположения кривых на рис. 2 следует, что при более высоком начальном давлении ацетилена образуются более мелкие частицы сажи.

Данный вывод можно подтвердить с помощью рис. 2б. На нем приведены распределения удельной поверхности по радиусам (РУПР), рассчитанные по уравнению (1) из РПР. Общая удельная поверхность S_{15} , определенная при $r = 15 \text{ \AA}$, приведена в табл. 1. Видно, что на область макропор и крупных мезопор (более 20 нм) приходится менее половины удельной поверхности, несмотря на то что здесь сосредоточен почти весь объем пор. Для того чтобы точнее оценить средний размер частиц по уравнению (2), необходимо исключить удельную поверхность, приходящуюся на внешний пористый слой частиц. Из рис. 2б сле-

дует, что в диапазоне радиусов от 3 до 2 нм кривые РУПР резко увеличивают наклон. По-видимому, это свидетельствует о наличии пор внешнего пористого слоя, так как для гладких частиц картина была бы обратная. Таким образом, можно принять, что значение удельной поверхности при 30 \AA S_{30} (табл. 1) соответствует непористым частицам сажи. Рассчитанные для этих значений удельной поверхности оценки средних диаметров частиц, приведенные в табл. 1, подтверждают тот факт, что в условиях эксперимента чем выше давление ацетилена, тем выше удельная поверхность образовавшейся сажи. Соответственно, на единицу массы образовалось большее количество более мелких частиц за счет увеличения концентрации центров конденсации с увеличением давления. Результаты, полученные в данной серии экспериментов, согласуются с результатами работы [8], где с увеличением давления ацетилена также наблюдалось увеличение площади поверхности ацетиленовой сажи.

Из полученных данных можно оценить толщину внешнего пористого слоя. Из РПР следует, что при $r = 30 \text{ \AA}$ объем пор $\sim 0.06 \text{ см}^3/\text{г}$. Приняв пористость слоя 50%, получаем его объем $0.12 \text{ см}^3/\text{г}$. Разделив это значение на среднее значение $S_{30} = 100 \text{ м}^2/\text{г}$, получаем толщину пористого слоя около 1.2 нм, что составляет менее 5% от среднего диаметра частиц.

Разница между максимальным (при 15 \AA) и промежуточным значением удельной площади поверхности (при 30 \AA) является удельной площадью поверхности внешнего пористого слоя. Она может служить, по-видимому, потенциальной характеристикой поверхностных свойств сажи, влияющих на ее каталитическую активность, гидрофобные свойства и др. В данной серии удельные площади поверхностей внешних слоев образцов (50–60 м²/г) близки и не зависят от давления ацетилена.

Разложение ацетилена в смеси с различными добавками. Одной из задач настоящей работы являлось исследование влияния добавок в смеси с ацетиленом на характеристики пористой структуры образующейся сажи, полученной при абсо-

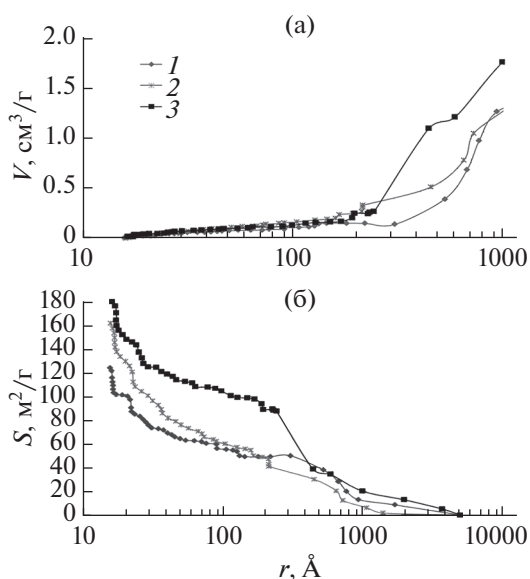


Рис. 2. Кумулятивные РПР (а) и РУПР (б) трех образцов сажи: 1 – образец 1.1 при 2.35 бар; 2 – 1.2, 3.5; 3 – 1.3, 5.

лутном давлении смеси 5 бар. На рис. 3 сведены соответствующие результаты для ацетилена с тремя добавками в сравнении с чистым ацетиленом. Образцы сажи получены в реакторе с сосудом 1 при поджиге от искры с энергией 0.3 Дж и абсолютном давлении 5 бар. Из рисунка следует, что все добавки в той или иной степени влияют на пористую структуру сажи.

Разложение ацетилена в смеси с метаном при различных давлениях. Особый интерес представляли эксперименты по разложению смеси ацетилена с метаном при различных давлениях и объемном отношении газов. Результаты данной серии экспериментов представлены в табл. 2. Данные эксперименты проводились при абсолютных давлениях смеси 3, 4 и 5 бар. Из сравнения результатов экспериментов со смесью ацетилен–метан с результатами для чистого ацетилена можно сделать вывод, что метан ингибирует процесс разложения ацетилена. При начальном давлении смеси 3 бар и объемном отношении ацетилен/водород, равном 5, парциальное давление ацетилена составляло 2.5 бар. При этом разложения смеси не наблюдалось, тогда как в экспериментах с чистым ацетиленом разложение происходило при давлении 2.35 бар.

С увеличением начального давления смеси ацетилен–метан реакция разложения ацетилена запущается при меньшем объемном отношении ацетилен/метан (табл. 2). При этом парциальное давление метана в смеси, в которой наблюдается разложение, увеличивается. В смесях ацетилен–метан с начальным давлением 3, 4 и 5 бар разложение происходит при парциальных давлениях метана 0.39, 0.53 и 1.04 бар соответственно. С увеличением парциального давления метана для разложения ацетилена в смеси требуется более высокое парциальное давление ацетилена: 2.61, 3.47 и 3.96 бар для начального давления смеси 3, 4 и 5 бар.

На рис. 3 представлен результат исследования пористой структуры образца сажи, полученного после разложения ацетилена в смеси с метаном с объемным отношением ацетилен/метан 3.8 при давлении смеси 5 бар. Добавка метана привела к существенному уменьшению удельной поверхности сажи по сравнению с сажой, полученной при разложении чистого ацетилена. Средний диаметр частиц увеличился до 55 нм. Интересно, что удельная поверхность наружной части частиц уменьшилась на порядок — до 6 м²/г. Это означает, что частицы сажи из смеси с метаном практически не имеют наружного пористого слоя. Данное обстоятельство может свидетельствовать, в частности, об их повышенной гидрофобности.

Возможно, все наблюдаемые эффекты связаны с тем, что метан способствует процессу конденсации углерода при разложении ацетилена, что в свою очередь приводит к формированию

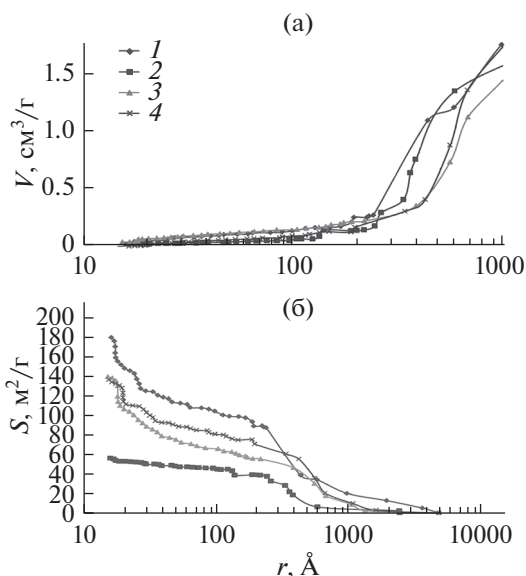


Рис. 3. Сравнение кумулятивных РПП (а) и РУПП (б) различных образцов сажи: 1 — образец 1.3, полученный из чистого ацетилена; 2 — 2.1, ацетилена с добавкой метана; 3 — 3.1, ацетилена с добавкой аргона; 4 — 4.1, ацетилена с добавкой водорода.

более крупных кристаллов. В таком случае полученные результаты согласуются с данными работ [20, 21], в которых наблюдался эффект ускорения детонационной волны конденсации в ацетилене при добавке метана. Очевидно, что повышение эффективности процесса конденсации должно сопровождаться уменьшением количества центров кон-

Таблица 2. Результаты экспериментов по разложению ацетилена в смеси с метаном в реакторе 1 с поджигом от искры с энергией 0.3 Дж при различных давлениях и объемном отношении ацетилен/метан

Начальное давление смеси, бар	Объемное отношение ацетилен/метан	Разложение
3	1	Нет
	3	Нет
	5	Нет
	6.75	Да
4	1.1	Нет
	3.2	Нет
	4.3	Нет
	5.3	Нет
	6.5	Да
	5	1
2.9		Нет
3.8		Да

денсации в единице ограниченного объема реактора, т.е. их концентрации. В итоге это привело к увеличению размера частиц более чем в два раза.

Разложение ацетилена в смеси с аргоном при различных давлениях. Эксперименты по разложению смеси ацетилена и аргона проводились при давлениях 3, 4 и 5 бар. Результаты экспериментов представлены в табл. 3. В смеси с инертным газом (аргоном) разложение ацетилена происходит при меньших концентрациях ацетилена, чем в смеси с метаном. Это говорит о том, что разложение смеси с аргоном термодинамически более выгодно, чем разложение смеси с метаном. Парциальные давления ацетилена в смесях с аргоном, для которых наблюдалось разложение, составляют 2.5, 3 и 3.39 бар для начальных давлений смеси 3, 4 и 5 бар соответственно.

На рис. 3 представлены данные исследования пористой структуры образца сажи, полученного в результате разложения ацетилена в смеси с арго-

ном с объемным отношением ацетилен/аргон 2.1 при давлении смеси 5 бар (образец 3.1). Образец сажи имеет удельную площадь поверхности около 140 м²/г и средний размер частиц около 31 нм. Удельная поверхность наружного слоя частиц сажи практически не изменилась по сравнению с чистым ацетиленом. Наблюдаемые эффекты качественно аналогичны влиянию уменьшения давления чистого ацетилена. Инертный газ разбавляет ацетилен, в результате чего парциальное давление ацетилена и характеристики образца сажи 3.1 близки к промежуточным значениям между образцами 1.1 и 1.2.

Разложение ацетилена в смеси с водородом при различных давлениях. Помимо экспериментов с метаном и аргоном, проведены эксперименты по разложению смеси ацетилена с водородом при различном давлении и объемном отношении газов. Необходимо отметить, что водород, в отличие от других добавок, является продуктом реакции разложения ацетилена. Поэтому, согласно принципу Ле-Шателье, он априори должен препятствовать протеканию реакции. Результаты экспериментов представлены в табл. 4. Данные эксперименты проводились при абсолютных давлениях смеси 3, 4 и 5 бар.

С ростом начального давления смеси ацетилена с водородом для разложения необходимо увеличение объемного отношения ацетилен/водород (табл. 4). Парциальные давления ацетилена в смесях с водородом, в которых наблюдалось разложение, составляют 2.52, 3.5 и 4.49 бар для начальных давлений смеси 3, 4 и 5 бар соответственно. При этом парциальное давление водорода в этих же смесях составляло 0.48, 0.5 и 0.51 бар соответственно. Рост парциального давления водорода в смесях, в которых наблюдается разложение, с ростом начального давления смеси – небольшой (по сравнению с метаном и аргоном). Сравнение этих результатов с данными, полученными в экспериментах с метаном и аргоном, говорит о том, что добавка водорода в большей степени ингибирует реакцию разложения ацетилена, чем добавка метана и аргона. Степень ингибирования реакции разложения ацетилена в смесях уменьшается в следующей последовательности H₂ > CH₄ > Ar.

На рис. 3 приводятся данные исследования пористой структуры образца сажи, полученного в результате разложения ацетилена в смеси с водородом с объемным отношением ацетилен/водород 8.8 при давлении смеси 5 бар. Образец сажи имел удельную площадь поверхности ~136 м²/г и средний размер частиц ~27 нм. Удельная поверхность наружного слоя частиц сажи незначительно уменьшилась по сравнению с чистым ацетиленом. Поскольку объемное содержание водорода в данном эксперименте ~10%, можно отметить существенное ингибирующее действие водорода с

Таблица 3. Результаты экспериментов по разложению ацетилена в смеси с аргоном

Начальное давление смеси, бар	Объемное отношение ацетилен/аргон	Разложение
3	1	Нет
	3	Нет
	5	Да
4	1	Нет
	3	Да
5	1	Нет
	2.1	Да

Таблица 4. Результаты экспериментов по разложению ацетилена в смеси с водородом

Начальное давление смеси, бар	Объемное отношение ацетилен/водород	Разложение
3	2	Нет
	2.6	Нет
	3.3	Нет
	4.2	Нет
	5.25	Да
4	3	Нет
	7	Да
5	4	Нет
	5.25	Нет
	6.8	Нет
	8.8	Да

точки зрения запуска реакции. Но в то же время именно незначительное содержание водорода не привело к существенному изменению характеристик пористой структуры сажи.

Можно заметить качественную (не количественную) схожесть воздействия на пористую структуру сажи добавок водорода и аргона в отличие от метана. В обоих случаях создание газовой смеси (с аргоном или водородом) ингибирует разложение ацетилена, в результате чего относительно немного уменьшается площадь поверхности сажи по сравнению с образцом, полученным при разложении чистого ацетилена. В случае же метана наблюдается очень сильное воздействие на характеристики пористой структуры в сторону уменьшения удельной поверхности образующейся сажи.

Разложение ацетилена в присутствии сажи. Эксперименты по разложению ацетилена в присутствии сажи проводились при абсолютном давлении 3.5 бар. Была проведена серия из 2, 3 и 4 (с соответствующей нумерацией образцов) экспериментов подряд без очистки реактора от сажи для сравнения с сажей, полученной ранее (образец 1.2) при однократном разложении ацетилена в реакторе. Разложение ацетилена наблюдалось во всех серийных экспериментах.

На рис. 4 представлены результаты исследования пористой структуры образцов сажи 5.1, 5.2, 5.3, полученных при разложении ацетилена в присутствии сажи, в сравнении с образцом сажи 1.2, полученным путем однократного разложения ацетилена в реакторе при абсолютном давлении 3.5 бар. Наличие сажи перед повторным разложением ацетилена привело к существенному увеличению удельной площади поверхности. После третьего разложения характеристики пористой структуры практически не изменялись. После четвертого разложения в серии удельная площадь поверхности сажи немного уменьшилась. Присутствие сажи в реакторе во всех случаях привело к значительному увеличению удельной поверхности пористого наружного слоя.

Для большей наглядности на рис. 5 представлены средние размеры частиц и кумулятивные

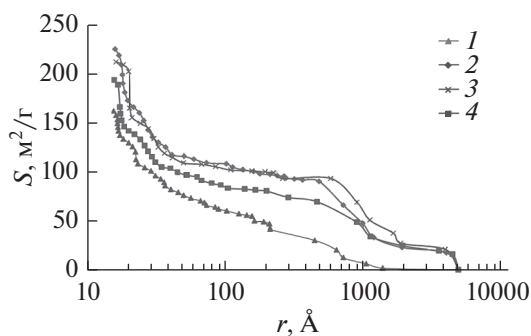


Рис. 4. Кумулятивные РУП образцов сажи: 1 — 1.2, 2 — 5.1, 3 — 5.2, 4 — 5.3.

площади поверхности сажи при 30 \AA в зависимости от количества проведенных разложений в присутствии уже наработанной в реакторе сажи. После двух подряд экспериментов по разложению ацетилена (без выгрузки сажи после первого эксперимента) произошло уменьшение размера частиц даже после вычитания удельной площади поверхности наружного слоя. Практически не изменился размер частиц после третьего пуска. Вероятно, это связано с увеличением концентрации центров конденсации, которое может быть обусловлено наличием сажи в реакторе в относительно небольшом количестве.

Дальнейшее увеличение содержания сажи в реакторе начинает препятствовать распространению фронта реакции разложения ацетилена и, соответственно, вызывает обратную тенденцию уменьшения концентрации центров конденсации. Кроме того, ингибировать процесс разложения и приводить к увеличению размера частиц может водород, скапливающийся в порах образованной от предыдущего разложения ацетилена сажи.

Разложение ацетилена в сосудах различной формы. Эксперименты по разложению ацетилена в реакторах различной формы проведены в реакторе 1 с диаметром 25 мм и длиной 520 мм и реакторе 2 с внутренним диаметром 58 мм и длиной 95 мм. Объем обоих реакторов составляет около 0.26 л. В табл. 5 представлена нумерация образцов сажи согласно абсолютному давлению и габаритам реактора, в котором проводился эксперимент.

На рис. 6 приведены результаты исследования пористой структуры образцов сажи 1.2, 1.3, 6.1, 6.2, полученных при разложении ацетилена в сосудах различной формы и абсолютных давлениях 3.5 и 5 бар. Средний размер частиц и удельная площадь поверхности сажи в зависимости от гео-

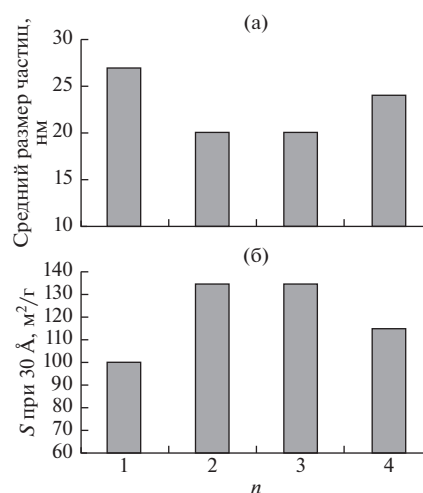


Рис. 5. Изменение среднего размера частиц сажи (а) и кумулятивной удельной поверхности (б) при $r = 30 \text{ \AA}$ в зависимости от номера пусков n без удаления сажи из реактора.

Таблица 5. Результаты определения среднего размера пор и площади поверхности образцов сажи, полученных в экспериментах по разложению ацетилена в сосудах различной формы

Номер реактора	Длина сосуда, мм	Диаметр сосуда, мм	Давление газа, бар	Средний размер частиц, нм	Удельная площадь поверхности, м ² /г	Номер образца сажи
1	520	25	3.5	27	162	1.2
1	520	25	5	22	180	1.3
2	95	58	3.5	18	192	6.1
2	95	58	5	18	200	6.2

метрии реактора и абсолютного давления газа в нем представлены в табл. 5.

Из полученных результатов следует, что при уменьшении линейных размеров реактора площадь поверхности образцов сажи увеличивается, а средний размер частиц уменьшается. Вероятно, это также связано с кинетикой процесса. Как известно [6], фронт реакции разложения ацетилена при движении по трубе ускоряется и может переходить в детонацию. Отсюда следует, что, если фронт пламени не успевает перейти в детонационный режим, для реакторов одинакового объема средняя скорость фронта пламени будет тем выше, чем больше линейные размеры реактора. Поэтому за счет того, что в реакторе с меньшей длиной фронт пламени проходит меньший путь и реакция идет с меньшей средней скоростью, сажевые частицы получаются более мелкими.

Представленные в настоящей работе результаты согласуются с данными работ [8]. При разложении ацетилена (при давлениях от 3 до 11 бар) в реакторе с диаметром 350 мм и длиной 4.5 м (объемом 430 л) получена сажа с площадью поверхно-

сти от 80 до 110 м²/г. Это намного меньше, чем удельная поверхность сажи, полученной в данной работе с использованием меньших по размеру реакторов. Отсюда следует, что увеличение площади поверхности ацетиленовой сажи может быть достигнуто в результате разложения ацетилена в цилиндрах небольшого размера, в которых обеспечивается дефлаграционный режим разложения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована пористая структура ацетиленовой сажи, полученной в результате разложения ацетилена в условиях постоянного объема с искровым поджигом при различных давлениях ацетилена, с добавкой метана, аргона, водорода, в присутствии сажи, образовавшейся ранее в результате разложения ацетилена, а также в различных по форме реакторах.

Установлено, что в реакторе трубчатой формы разложение чистого ацетилена с поджигом от искры с энергией 0.3 Дж происходит при давлениях выше 2.35 бар. Площадь поверхности образующейся сажи с увеличением давления от 2.35 до 5 бар увеличивается от 125 до 180 м²/г соответственно. Средний размер частиц с ростом давления от 2.35 до 5 бар изменяется от 36 до 22 нм.

Показано, что добавки метана, аргона и водорода ингибируют процесс разложения ацетилена. При этом степень ингибирования реакции разложения ацетилена в смесях уменьшается в последовательности H₂ > CH₄ > Ar.

При добавке метана наблюдается более чем двукратное увеличение среднего размера частиц образующейся сажи и уменьшение удельной площади поверхности сажи (до 57 м²/г) по сравнению с сажой, полученной при разложении чистого ацетилена. При разложении ацетилена в смеси с аргоном или водородом образовывалась сажа с меньшей удельной площадью поверхности и большим средним размером частиц. Образец сажи, полученный в результате разложения ацетилена в смеси с аргоном (объемное отношение ацетилен/аргон – 2.1) при абсолютном давлении смеси 5 бар, имел площадь поверхности около 140 м²/г и средний размер частиц около 31 нм. Образец сажи, полученный в результате разложения ацетилена в смеси с водородом (объемное отношение ацети-

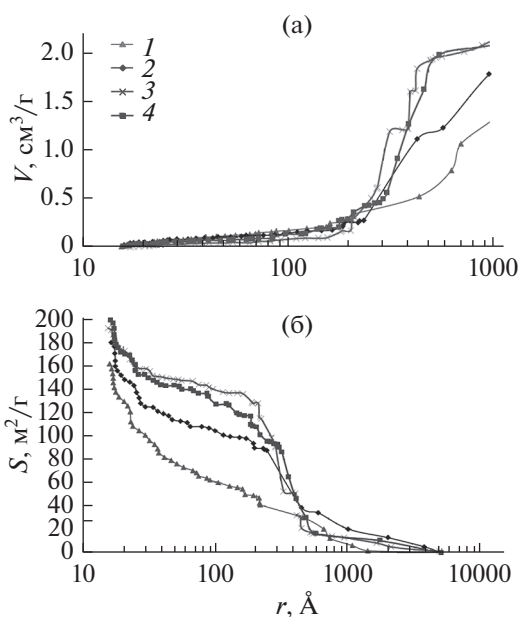


Рис. 6. Кумулятивные РПР (а) и РУПР (б) образцов сажи: 1 – 1.2, 2 – 1.3, 3 – 6.1, 4 – 6.2.

лен/водород — 8.8) при абсолютном давлении смеси 5 бар, имел площадь поверхности около 136 м²/г и средний размер частиц около 27 нм. Основным объяснением данных результатов может быть тот факт, что метан способствует процессу конденсации углерода при разложении ацетилена. Это и приводит к формированию более крупных частиц сажи. Аргон и водород, наоборот, ингибируют конденсацию углерода.

В экспериментах с добавкой сажи установлено, что наличие относительно небольшого количества сажи внутри реактора положительно влияет на процесс разложения, что приводит к уменьшению размера частиц и увеличению площади поверхности сажи. Площадь поверхности сажи увеличивается до 225 м²/г, средний размер частиц уменьшается до 18 нм. В то же время высокие концентрации сажи внутри реактора, вероятно, по разным причинам, наоборот, способствуют увеличению размеров частиц.

В экспериментах по исследованию влияния формы реактора на пористую структуру получаемой ацетиленовой сажи установлено, что при уменьшении линейных размеров реактора площадь поверхности образцов сажи увеличивается с 162 до 192 м²/г при абсолютном давлении 3.5 бар и с 180 до 200 м²/г при абсолютном давлении 5 бар, а средний размер частиц уменьшается с 27 до 18 нм при абсолютном давлении 3.5 бар и с 22 до 18 нм при абсолютном давлении 5 бар.

Полученные в данной работе результаты расширяют знания о механизме реакции разложения ацетилена. Практическая значимость этих результатов связана с возможностью их использования при выборе условий процесса разложения ацетилена для получения сажи с заданной структурой.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (соглашение № 21-19-00390, <https://rscf.ru/project/21-19-00390/>).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Maryam Ahmadzadeh T., Toraj Mohammadi.* Chapter Nine — Barrier, Diffusion, and Transport Properties of Rubber Nanocomposites Containing Carbon Nanofillers // *Carbon-Based Nanofillers Their Rubber Nanocompos.* 2019. P. 253.
2. *Емельянов А.В., Еремин А.В., Фортвов В.Е.* Формирование детонационной волны при термическом разложении ацетилена // *ЖЭТФ.* 2010. Т. 92. № 2. С. 101.
3. *Розинский С.Э.* Статические явления в гетерогенных системах // *Проблемы кинетики и катализа.* Сб. ст.: В 19-ти т. Т. VII. М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1949. С. 68.
4. *Davydova E.S., Atamanyuk I.N., Ilyukhin A.S., Shkolnikov E.I., Zhuk A.Z.* Nitrogen-doped Carbonaceous Catalysts for Gas-diffusion Cathodes for Alkaline Aluminum-air Batteries // *J. Power Sources.* 2016. V. 306. P. 329.
5. *Berthelot M., Le Chatelier H.L.* Sur la vitesse de detonation de l'acetylene // *Comptes Rendus.* 1899. V. 129. P. 427.
6. *Иванов Б.А.* Физика взрыва ацетилена. М.: Химия, 1969. С. 180.
7. *Власкин М.С., Зайченко В.М., Белов П.В., Григоренко А.В., Курбатова А.И., Еремин А.В., Фортвов В.Е.* Разложение ацетилена на водород и углерод: опыты с ДВС и эксперименты с проточным реактором // *ТОХТ.* 2021. Т. 55. № 2. С. 251.
8. *Кнорре В.Г., Снегирева Т.Д., Текунова Т.В., Чулков А.В.* Исследование термического разложения ацетилена и свойств образующейся сажи в условиях бомбы постоянного объема // *ФГВ.* 1972. № 4. С. 532.
9. *Штерцер А.А., Ульяницкий В.Ю., Батраев И.С., Рыбин Д.К.* Получение наноразмерного детонационного углерода на импульсном газодетонационном аппарате // *ЖЭТФ.* 2018. Т. 44. № 9. С. 65.
10. *Mikheyeva E.Yu., Eremin A.V., Selyakov I.N.* Role of Methyl Radicals in Soot Formation // *Combust. Sci. Technol.* 2019. V. 191. № 19. P. 2226.
11. *Бакланов Д.И., Володин В.В., Головастов С.В., Голуб В.В., Решетняк Р.Б.* Ингибирование взрывного разложения ацетилена // *Хим. физика.* 2008. Т. 27. № 10. С. 44.
12. *Зуев В.П., Михайлов В.В.* Производство сажи. М.: Химия, 1970. С. 9.
13. *Шайтура Н.С., Школьников Е.И., Григоренко А.В., Клейменов Б.В.* Особенности структурообразования саже-фторопластовых газодиффузионных слоев воздушных электродов топливных элементов // *Электрохимическая энергетика.* 2008. Т. 8. № 2. С. 67.
14. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. Пер. с англ. М.: Мир, 1970. С. 408.
15. *Школьников Е.И., Волков В.В.* Получение изотерм десорбции паров без измерения давления // *Докл. РАН. Физ. химия.* 2001. Т. 378. № 4. С. 507.
16. *Shkolnikov E.I., Sidorova E.V., Malakhov A.O., Volkov V.V., Julbe A., Ayrat A.* Estimation of Pore Size Distribution in MCM-41-type Silica Using a Simple Desorption Technique // *Adsorption.* 2011. V. 17. № 6. P. 911.
17. *Shkolnikov E.I., Shaitura N.S., Vlaskin M.S.* Structural Properties of Boehmite Produced by Hydrothermal Oxidation // *J. Supercrit. Fluids.* 2012. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2012.10.011>
18. *Dobele G., Vervikishko D., Volperts A., Bogdanovich N., Shkolnikov E.* Characterization of the Pore Structure of Nanoporous Activated Carbons Produced from Wood Waste // *Holzforschung — Int. J. Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood.* 2013. V. 67. № 5. P. 587.
19. *Вервикишко Д.Е., Янилкин И.В., Добеле Г.В., Вольпертс А., Атаманиук И.Н., Саметов А.А., Школьников Е.И.* Активированный уголь для электродов суперконденсаторов с водным электролитом // *ТВТ.* 2015. Т. 53. № 5. С. 799.
20. *Емельянов А.В., Еремин А.В., Мухеева Е.Ю., Фортвов В.Е.* О возможности промотирования детонационной волны конденсации в ацетилене с добавками метана // *Докл. РАН. Химия, науки о материалах.* 2020. Т. 490. № 1. С. 47.
21. *Eremin A.V., Mikheyeva E.Yu., Selyakov I.N.* Influence of Methane Addition on Soot Formation in Pyrolysis of Acetylene // *Combust. Flame.* 2018. V. 193. P. 83.