

Г. А. МОРОЗОВА, Р. Г. АВАРБЭ, В. К. КАПРАЛОВ,  
член-корреспондент АН СССР В. С. ШПАК

## К МЕХАНИЗМУ САЖЕОБРАЗОВАНИЯ ПРИ ПИРОЛИЗЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

Одна из точек зрения на механизм сажеобразования<sup>(1)</sup> основывается на предположении, что образование частиц сажи происходит при конденсации углеродного пара. По аналогии с образованием аэрозоля процесс определяется степенью пересыщения системы, и зародышеобразование происходит в результате спонтанной флуктуации плотности. Однако при 1000–2000° вследствие малых парциальных давлений углерода в газе невозможна в заметных количествах конденсация углеродного пара. Более обоснованной, по нашему мнению, является точка зрения, согласно которой процесс сажеобразования складывается из ряда последовательно протекающих стадий.

1. Радикально-цепные реакции превращений исходного углерода с образованием ацетилена и высокомолекулярных полиацетиленов. Конечным звеном в цепи этих превращений является образование высокомолекулярного предзародыша твердого углерода, имеющего радикальный характер.

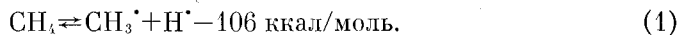
2. Конденсация предзародыша в зародыш, имеющий физическую поверхность и обладающий высокой концентрацией непаренных электронов (свободных валентностей).

3. Рост зародыша, осуществляемый за счет дальнейшего присоединения из газовой фазы высокомолекулярных радикалов до тех пор, пока на поверхности твердых частиц не снизится существенно концентрация свободных валентностей.

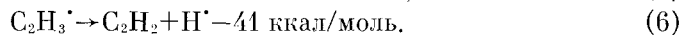
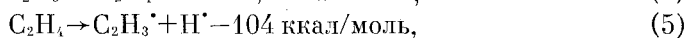
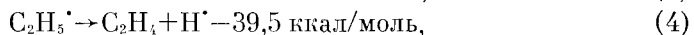
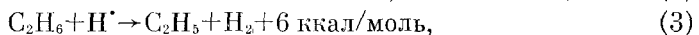
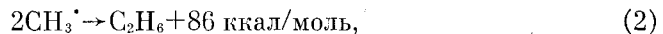
4. Дальнейший рост сажевых частиц и их срастание за счет гетерогенного процесса осаждения слоистого пироуглерода на поверхности частиц.

Изложенный механизм сажеобразования как при окислительном, так и при термическом пиролизе углеводородов основывается на анализе работ<sup>(2–5)</sup> и многих других авторов.

По одной из схем начало радикально-цепному процессу при пиролизе метана дает реакция образования метильного радикала:



Дальнейшие реакции приводят к образованию этана, этилена, ацетилена:



Цепной характер гомогенных реакций на начальной стадии процесса сажеобразования подтверждается наличием концентрационных порогов, индукционных периодов сажеобразования и характерным воздействием на процесс катализаторов и ингибиторов<sup>(2, 3, 5)</sup>.

Реакции превращения ацетилена приводят к возникновению высокомолекулярных полиацетиленов, которые, вероятно, ответственны за образование предзародыша. Доказательством служат масс-спектрометрические исследования, показывающие, что резкое уменьшение концентраций

полиацетиленов совпадает по времени с индукционным периодом сажеобразования (2). Механизм стадии собственно конденсации высокомолекулярных газообразных соединений радикального характера, именуемых условно предзародышами, не ясен. Можно предположить, что формально этот процесс аналогичен процессу зародышеобразования при конденсации сильно разбавленных паров высокомолекулярных ароматических соединений (типа нафталина), но облегчается наличием у предзародыша свободных валентностей.

Многие исследователи отмечают, что сажи дают интенсивный сигнал электронного спинового резонанса. Известно, что с помощью метода э.п.р. можно установить наличие в системе неспаренных электронов. При образовании конденсированной фазы в процессе высокотемпературного пиролиза углеводородов радикалы передают свои электроны в систему конденсированных колец, причем концентрация парамагнитных центров может быть различной в зависимости от условий процесса. Гоман (2) установил, что сигнал э.п.р. у «молодой» сажи значительно сильнее, чем у сажи, отобранной из зоны, где ее рост практически прекратился, и таким образом подтвердил радикальный характер процесса начального роста зародыша сажи, сопровождающийся уменьшением радикальной активности по мере «старения» сажи.

Лимитирующей стадией всего процесса сажеобразования, вероятно, является стадия образования предзародыша, вследствие высокой кажущейся энергии активации последовательно протекающих процессов пиролиза. П. А. Теснер приводит для ароматических соединений эту величину равной 110–120 ккал/моль, для ацетилена 170–180 ккал/моль. Реакции, протекающие на начальных стадиях пиролиза и предшествующие образованию предзародыша, сильно эндотермичны. Образование предзародыша и начальный рост зародышей за счет радикальных реакций, должны протекать с низкой, порядка нескольких ккал/моль, энергией активации, т. е. практически при каждом соударении (5). При рекомбинации свободных радикалов выделяется большое количество тепла, поэтому следует ожидать, что эти стадии процесса, так же как и собственно конденсация предзародышей, должны быть сильно экзотермичны. Экзотермичность собственно стадии «конденсации» отмечалась в (6). Последующий рост частиц сажи за счет послойного нарастания пироуглерода происходит с поглощением тепла и описывается формально кинетическими уравнениями первого или второго порядка. При этом приводятся значения энергии активации от 20 до 105 ккал/моль (5, 7).

Цель настоящей работы — экспериментальное подтверждение предположения об экзотермичности стадии образования «молодой» сажи в процессе пиролиза  $\text{C}_2\text{H}_2$  при температуре газа порядка 1700–1800°. Процесс проводили в динамических условиях в канале нагревательного элемента, нагреваемого прямым пропусканием электрического тока до заданной температуры. Реакционная зона располагалась вертикально и имела высоту 265 мм и диаметр 20 мм. Углеводород, водород и инертные газы —  $\text{N}_2$  и  $\text{He}$  через ротаметр поступали в реактор снизу, выход реакционных газов осуществлялся сверху. Кажущуюся температуру газа измеряли вольфрам-рениевой термопарой в чехле из нитрида алюминия для предотвращения науглероживания при подаче метана.

Для выбора точки замера тепловыделения был измерен профиль кажущихся температур газа при прохождении через реактор с линейной скоростью 0,13 м/сек. Температура на наружной стенке нагревателя на высоте 140 мм равнялась 1700° и поддерживалась постоянной в течение опыта. При постоянстве температуры наружной поверхности нагревателя в контрольной точке реакционная зона по температуре газа может быть разбита на три части (рис. 1): *I* — зона интенсивного подогрева газа по мере прохождения его через реактор от входа газа до высоты 140 мм; *II* — зона приблизительно постоянной температуры газа, занимающая

центральную часть реактора от 140 до 170 мм по высоте; III — зона понижения температуры газа к выходу из реактора, начинающаяся с высоты 170 мм.

Реактор разогревался в токе гелия, по достижении в контрольной точке кажущейся температу-

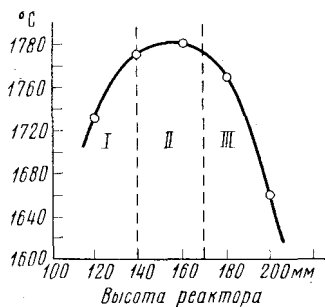


Рис. 1

Рис. 1. Температура газа по высоте реакционной зоны (расход гелия 2,5 л/мин)

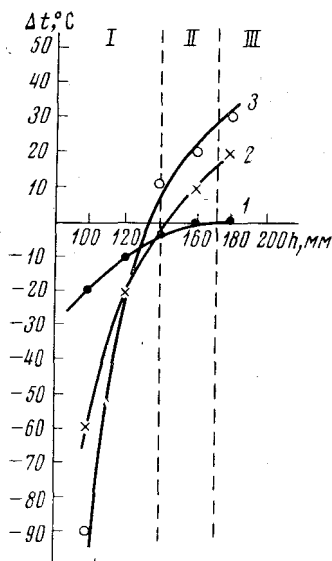


Рис. 2

Рис. 2. Изменение температуры исходного потока водорода по высоте реакционной зоны при введении в него второго компонента (об. %): 1 — азота 25, 2 — метана 25, 3 — метана 35

ры наружной стенки нагревателя  $1700^{\circ}$ , контролируемой пирометром ОППИР-017, реактор некоторое время выдерживался при этой температуре. Затем гелий заменялся водородом с тем же расходом (при этом профиль температур, представленный на рис. 1, практически не изменялся) и при установившемся температурном режиме к основному расходу водорода добавляли дополнительное количество  $\text{CH}_4$  или азота, имитирующего теплофизические свойства  $\text{CH}_4$ . Изменение температуры фиксировали по показанию термомпары, перемещая ее по высоте реакционной зоны нагревателя.

На рис. 2–4 представлены данные, показывающие изменение кажущейся температуры газа по высоте реакционной зоны вследствие добавления к водороду или гелию определенной концентрации азота или метана. Из рис. 2, 1, 2 видно, что в зоне интенсивного подогрева газа (от входа его в реактор до высоты 140 мм) добавление к водороду 25% азота или  $\text{CH}_4$  снижает температуру газа вследствие увеличения его суммарного расхода. Однако с высоты 150 мм наличие азота практически не влияет на температуру газа, в то время как введение 25 об. %  $\text{CH}_4$  приводит к повышению его температуры. Увеличение исходной концентрации  $\text{CH}_4$  в газовой смеси несколько расширяет зону, в которой наблюдается повышение температуры и увеличивает абсолютную разность между конечной и начальной температурами (рис. 3, 2, 3).

Наблюдения в изотермической зоне реактора показали (рис. 3), что с увеличением исходной концентрации углеводорода в реакционной смеси температура газа сначала понижается, а выше определенной критической концентрации начинает превышать первоначальную температуру газа. Увеличение времени пребывания газа в реакторе способствует появлению тепловыделения при меньших концентрациях углеводорода. Так, при наблюдении в точке, находящейся на расстоянии 140 мм от входа в реактор (рис. 3, 1), критическая концентрация  $\text{CH}_4$  составляет  $\sim 27\%$ , тогда как в точке, отстоящей от входа на 160 мм (рис. 3, 2), критическая концентрация снижается до 15%. Аналогичная картина установлена нами при

замене водорода в качестве газа-разбавителя на гелий (рис. 4). При введении в гелий азота, имитирующего теплофизические свойства  $\text{CH}_4$ , разность между конечной и начальной температурами газа отрицательна и растет по абсолютной величине с увеличением потока азота. Введение в гелий  $\text{CH}_4$  при малых концентрациях не приводит к заметному понижению конечной температуры газа, однако

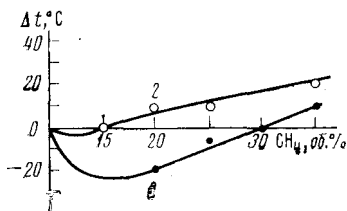


Рис. 3

Рис. 3. Влияние концентрации метана на изменение температуры исходного потока водорода в изотермической зоне реактора: 1 — на высоте  $h=140$  мм, 2 — на  $h=160$  мм

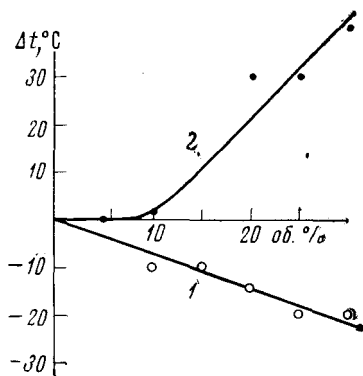


Рис. 4

Рис. 4. Изменение температуры исходного потока гелия при введении в него второго компонента (на высоте 140 мм от входа газа). 1 — азота 25 об.%, 2 — метана 25 об.%

при увеличении расхода  $\text{CH}_4$  наблюдается повышение конечной температуры и тем значительнее, чем выше концентрация метана.

Результаты экспериментальных исследований — дополнительное подтверждение изложенных ранее представлений о механизме процесса сажеобразования. Так, введение в газ-разбавитель (водород или гелий) азота — инертного имитатора метана сопровождается снижением среднemasовой температуры газа в зоне интенсивного подогрева (зона I на рис. 1) вследствие увеличения общего потока газовой смеси. Замена азота на эквивалентное количество метана сопровождается еще более сильным снижением температуры газа в зоне подогрева (см. рис. 2) вследствие протекания эндотермических реакций типа (1, 4-6). Увеличение времени пребывания в реакторе газовой смеси по мере ее продвижения сопровождается протеканием реакций, заканчивающихся образованием предзародышей, их конденсацией и начальным укрупнением зародышей за счет присоединения высокоэнергетических радикалов, т. е. протеканием сильно экзотермических процессов образования «молодой сажи». В связи с этим температура газовой смеси существенно повышается по сравнению с температурой газа, в котором отсутствуют указанные превращения. Естественно, что повышение концентрации исходного углеводорода должно существенно интенсифицировать переход из эндотермической зоны к экзотермической.

Указанные соображения, по нашему мнению, должны учитываться при оптимизации тепловых режимов реакционных устройств, в которых термический пиролиз простейших углеводородов сопровождается образованием сажи.

Поступило  
20 I 1975

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Т. Амелин, Колл. журн. т. 29, 16, № 1 (1967). <sup>2</sup> К. Н. Нотан, Combustion and Flame, v. 11, № 11, 265 (1967). <sup>3</sup> Н. В. Palmer, J. Phys. Chem., v. 72, № 1 (1968). <sup>4</sup> Г. Б. Пальмер, Ч. Ф. Кюллис, В кн. Химические и физические свойства углерода, М., 1969, стр. 266. <sup>5</sup> П. А. Теснер, Образование углерода из углеводородов газовой фазы, М., 1972. <sup>6</sup> А. Д. Кокурин, ЖПХ, т. 36, в. 8, 1784 (1963). <sup>7</sup> С. Е. Вяткин, А. Н. Деев и др., Ядерный графит, М., 1967.