

02.1;06.1

Особенности пиролиза ацетилена в атмосфере инертных газов в реакторе циклического сжатия

© С.А. Васильев¹, Б.С. Ездин¹, Л.В. Яньшолле², Ю.В. Пахаруков³, В.В. Каляда¹, Ф.К. Шабиев³¹Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия²Институт „Международный томографический центр“ СО РАН, Новосибирск, Россия³Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия

E-mail: s.vasilev3@nsu.ru

Поступило в Редакцию 23 ноября 2022 г.

В окончательной редакции 15 декабря 2022 г.

Принято к публикации 15 декабря 2022 г.

Экспериментально исследован пиролиз ацетилена в циклическом реакторе сжатия в атмосфере буферных инертных газов (аргон, неон, гелий). Выявлена существенная разница термодинамических условий для полного пиролиза прекурсора для различных буферных газов. Продукты реакции ацетилена в неоне и гелии содержали до 20% части, растворимой в органических растворителях. Исследование растворимой в этаноле части продукта с помощью времяпролетной масс-спектрометрии с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией позволило выделить в спектре веществ четную и нечетную ветви по количеству атомов углерода. Предложен механизм образования более крупных частиц за счет слияния более мелких.

Ключевые слова: циклический реактор сжатия, пиролиз ацетилена, буферный инертный газ, механизм роста, углеродные наночастицы.

DOI: 10.21883/PJTF.2023.04.54524.19436

Пиролиз углеводородов имеет значительный прикладной потенциал (чистое газообразное водородное топливо, углеродные наночастицы) с использованием в различных областях [1–3].

Реактор сжатия вида поршень–цилиндр является удобным средством для пиролиза углеводородов, в частности ацетилена. Вблизи верхней мертвой точки (ВМТ) положения поршня за счет сжатия газового объема реализуются высокие температуры, необходимые для пиролиза. Дополнительный температурный эффект достигается при адиабатическом сжатии смеси углеводородов, разбавленных одноатомным газом.

В таких реакторах [4,5] проводились исследования термического разложения ацетилена до водорода и сажи. Основными продуктами являлись водород и углеродные наночастицы со средним размером частиц около 40 nm.

В работе [6] пиролиз углеводородов осуществлялся в атмосфере инертных газов (Ar, Ne, He) при давлениях вплоть до 11 МПа и расчетных температурах $T = 1500–2000$ К. Отмечается практически полный пиролиз углеводородов до молекулярного водорода и углеродных наночастиц.

Эксперименты проводились в циклическом реакторе сжатия вида поршень–цилиндр, описанном в работах [7,8]. В качестве прекурсора использовался ацетилен. В качестве буферного газа применялись аргон, неон и гелий. Газовые продукты реакции анализировались газоанализатором UGA-200. Данные по степени разложения ацетилена представлены в таблице.

При пиролизе ацетилена в атмосфере неона и гелия было отмечено наличие в продуктах веществ, рас-

творимых в органических растворителях. Растворители окрашивались в желтый цвет. Растворение продукта в этаноле с последующим отделением раствора центрифугированием и высушиванием остатка дало потерю массы 15–18%. Продукты пиролиза ацетилена в аргоне не имели растворимой части.

Характеризация растворимых продуктов пиролиза методами рентгенофазового анализа, хромато-масс-спектрометрии, ядерного магнитного резонанса, ИК- и УФ-спектрометрии показала наличие большого числа различных веществ, которые, однако, однозначно не идентифицировались этими методами.

Наиболее полную картину дала времяпролетная масс-спектрометрия с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией (MALDI-TOF MS), которая была проведена в ЦКП „Масс-спектрометрические исследования“ СО РАН с использованием MALDI-TOF/TOF спектрометра Ultraflex III (Bruker Daltonics, Германия). Образцы наносились на стандартную полированную стальную мишень (MTP Bruker Daltonics) без добавления какой-либо матрицы. Измерения проводились через 3–5 min после нанесения образца на мишень, сразу после испарения растворителя. Масс-спектры положительных ионов регистрировались в диапазоне 30–4500 m/z . Для измерений использовался продукт пиролиза 10% ацетилена в 90% неоне при давлении 5.5 МПа. В качестве растворителя использовался этиловый спирт (HPLC grade J.T. Baker). Исследованию подвергались вещества, растворенные в спирте и, возможно, находившиеся в нем во взвешенном состоянии. На рис. 1 приведен масс-спектр для этого образца. Значительная часть име-

Степень разложения ацетилена (в %) при различных давлениях в реакторе для разных буферных газов (приведено также их содержание в смеси)

Буферный газ	Содержание буферного газа, %	Давление в ВМТ			
		5 МПа	7 МПа	10 МПа	11 МПа
Аргон	90.0	96	—	—	—
Неон	72.0	91	96	97	98
Гелий	96.4	—	—	84	90

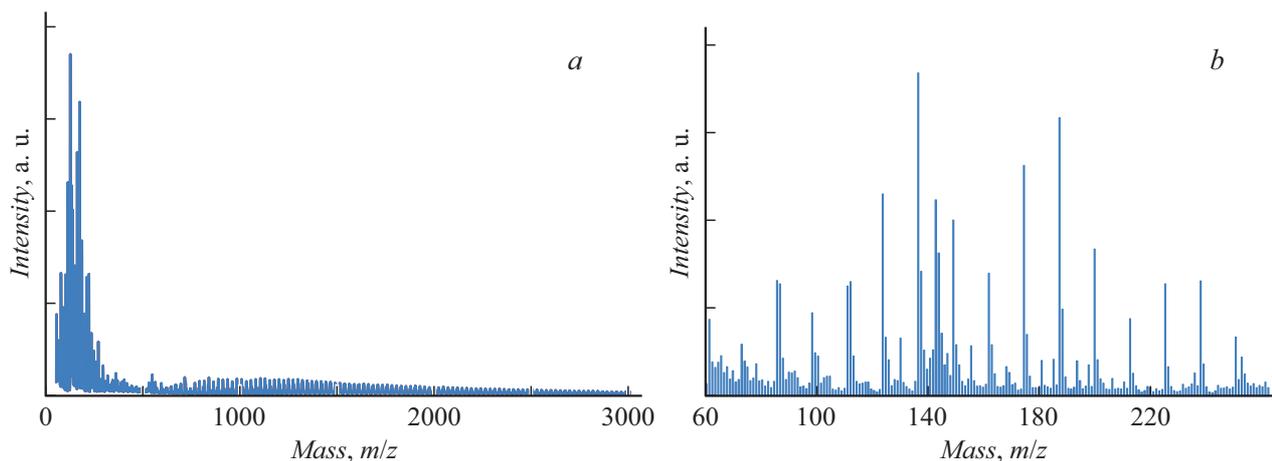


Рис. 1. *a* — MALDI-TOF масс-спектр продукта пиролиза ацетилена в неоне; *b* — фрагмент спектра в диапазоне 60–250 m/z .

ющихся в спектре веществ не отражена в базе NIST. База NIST в диапазоне 60–590 u дает 1209 углеводородных соединений. При этом 381 масса в этом диапазоне, т.е. около 65%, не имеет химических веществ, тогда как в спектре эти пики присутствуют (рис. 1, *b*).

В спектре наблюдается непрерывное распределение сигналов с расстоянием между моноизотопами 12 u , что соответствует одному атому углерода. Также наблюдается деление спектра на две составляющие: для четных и нечетных по возможному количеству атомов углерода.

На рис. 2 представлены графики обработки спектров, соответствующие нечетным и четным количествам атомов углерода. Также приведены огибающие по следующим формулам:

$$I(N_C) \sim \exp\left(-\frac{(\ln N_C - 13.6)^2}{283}\right) / (N_C \cdot 11.9\sqrt{2\pi}) + \sin(2.2 \ln N_C + 2.15) / (165 \ln N_C), \quad (1)$$

$$I(N_C) \sim \exp\left(-\frac{(\ln N_C - 15.4)^2}{66}\right) / (N_C \cdot 5.75\sqrt{2\pi}) + \sin(2.8 \ln N_C + 0.72) / (620 \ln N_C^2). \quad (2)$$

Здесь N_C — количество атомов углерода.

Соответствие формулы (1) экспериментальным данным для нечетных N_C по методу наименьших квадратов составляет 5.5%, а формулы (2) для четных N_C — 3.5%.

Первый член в формулах представляет логнормальное распределение, которое указывает на зависимость факторов случайной величины. Такое распределение должно наблюдаться, если в формировании кластеров с большей массой участвуют кластеры с меньшей массой, т.е. формирование углеродных кластеров может происходить за счет присоединения не только одиночных атомов углерода, но и уже сформированных углеродных кластеров. Поиск зависимости, описывающей экспериментальные данные, мы начали с предположения о логнормальности распределения по массам, так как уже наблюдали такое распределение для углеродных наночастиц [9]. Но при вычитании из экспериментальных данных для четных N_C логнормального распределения и нормировке на $\ln(N_C)^2$ получилась явно выраженная гармоническая зависимость. Для нечетных N_C потребовалась нормировка на первую степень $\ln N_C$. Первый максимум приходится на $N_C = 10$ и 11 для четных и нечетных N_C , что может соответствовать плоской структуре — двум кольцам C_6 , в первом случае имеющим два общих атома углерода в sp^2 -гибридизации, а во втором случае — один общий атом углерода в sp^3 -гибридизации. Три кольца C_6 могут соответствовать пикам $N_C = 14$ и 15. Максимумы $N_C = 108$ для четных и $N_C \sim 175$ –185 для нечетных N_C соответствуют, по-видимому, объемным структурам.

Разницу пиролиза ацетилена в различных буферных газах мы связываем с существенно неравновесными обменными процессами между атомами буферного газа

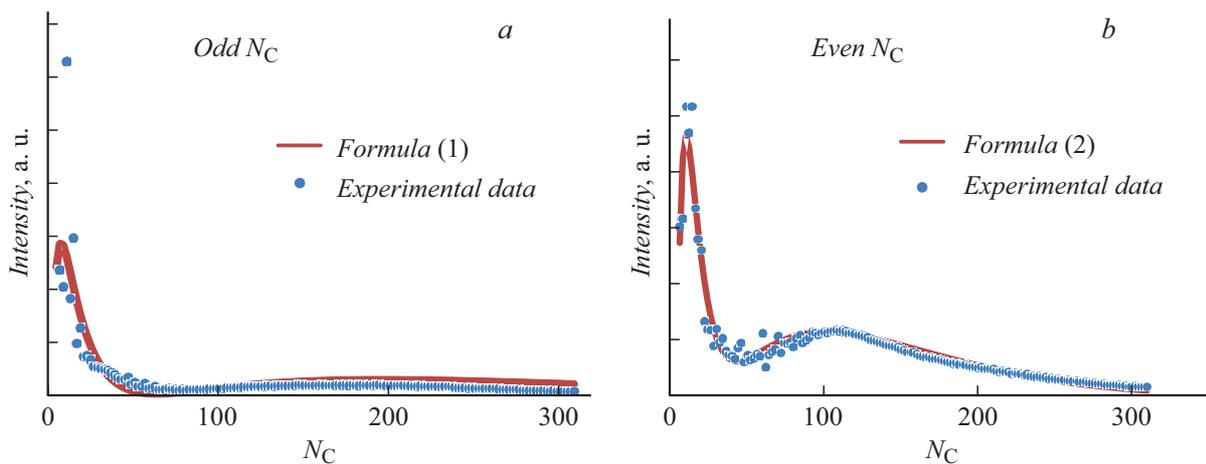


Рис. 2. Графики интегральных интенсивностей пиков масс-спектра для нечетного (а) и четного (b) количества атомов углерода.

и молекулами прекурсора. Из-за большого содержания буферного газа работа над сжатием газовой смеси переходит во внутреннюю энергию в основном буферного газа и через него за счет столкновительных процессов к молекулам прекурсора. Кинетическая энергия, которую приобретают молекулы прекурсора за счет столкновений с атомами буферного газа, перераспределяется по степеням свободы молекул прекурсора. Быстрее всего устанавливается равновесие по поступательным и вращательным степеням свободы [10]. Для протекания химических реакций наиболее существенными являются процессы заполнения колебательных степеней свободы с последующей диссоциацией молекул прекурсора. Для заполнения колебательных уровней требуются десятки тысяч соударений для молекул и атомов сравнимых масс (C_2H_2 в Ar или Ne) и многократно больше для легких буферных газов (C_2H_2 в He). Например, время колебательной релаксации для азота при температуре 1500 К оценивается в $2 \cdot 10^{-4} - 3.8 \cdot 10^{-3}$ с [11]. Это времена, на которые температура колебательных степеней свободы прекурсора отстает от температуры буферного газа. А в гелии это отставание еще существеннее. Из-за такого отставания состояние молекул прекурсора, необходимое для диссоциации молекул, может реализовываться на относительно коротком временном промежутке или даже вообще не реализовываться. Так, в гелии пиролиз протекает в существенно более короткие промежутки времени, чем в аргоне.

С различием термодинамических условий в разных буферных газах мы связываем также наличие или отсутствие растворимых в органических растворителях веществ. Анализ MALDI-TOF масс-спектров показал, что растворимая часть содержит углеродные кластеры с относительно небольшим количеством атомов углерода и что эти кластеры участвуют в образовании кластеров большего размера. Мы считаем, что этот процесс продолжается и далее, в результате чего формируются углеродные наночастицы. Если в аргоне характерные

времена достаточны для протекания пиролиза молекул прекурсора с последующим ростом наночастиц, то в гелии на рост наночастиц времени уже не остается. Процесс заканчивается формированием зародышей наночастиц, которые мы рассматриваем как основную составляющую растворимой части.

Неон как буферный газ занимает в этом процессе промежуточное положение между гелием и аргоном. Хотя атомные веса неона, аргона и ацетилена сравнимы, у атомов неона и аргона существенно (в 4.5 раза) различаются сечения столкновений, а у неона и гелия они практически равны исходя из данных по радиусам Бора атомов этих газов [12]. Когда атом неона совершает одно столкновение, аргон, имеющий вдвое большую массу, совершает несколько столкновений. Как результат, температура колебательных уровней молекул прекурсора в неоне может так же отставать от случая с аргоном, как и в случае с гелием, но значительно меньше, чем для гелия. В гелии температурные условия существенно ограничены и при определенных условиях могут быть недостаточными для реакций пиролиза и дальнейшего синтеза углеродных кластеров, тогда как в неоне и аргоне при тех же условиях реакции пиролиза и синтеза еще могут протекать.

За счет высокой энтальпии образования ацетилен оказался универсальным прекурсором для пиролиза в циклическом реакторе сжатия в атмосфере легкого гелия и более тяжелых неона и аргона. В диапазоне рабочих давлений реактора (5–11 МПа) ацетилен удалось практически полностью разложить на углерод и водород как в аргоне, так и в более легких неоне и гелии. Существенная разница физических условий, необходимых для осуществления пиролиза углеводородов в разных буферных газах, получает объяснение с учетом специфики неравновесных процессов теплообмена между буферным газом и прекурсором.

Продукты реакции в неоне и гелии имели значительное количество растворимых в органических растворите-

лях веществ. MALDI-TOF MS позволила охарактеризовать растворимую часть продуктов пиролиза ацетилена в неоне.

На основе логнормального распределения углеродных частиц по массам предложен механизм образования и роста углеродных кластеров, заключающийся в формировании более массивных кластеров из кластеров меньших масс.

Финансирование работы

Эксперименты по получению и исследованию свойств углеродных наноматериалов выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект 075-15-2020-797 (13.1902.21.0024)).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] H. Filik, A.A. Avan, Arab. J. Chem., **13**, 6092 (2020). DOI: 10.1016/j.arabjc.2020.05.009
- [2] R. Kour, S. Arya, S.-J. Young, V. Gupta, P. Bandhoria, A. Khosla, J. Electrochem. Soc., **167**, 037555 (2020). DOI: 10.1149/1945-7111/ab6bc4
- [3] D. Maiti, X. Tong, X. Mou, K. Yang, Front. Pharmacol., **9**, 1401 (2019). DOI: 10.3389/fphar.2018.01401
- [4] М.С. Власкин, В.М. Зайченко, П.В. Белов, А.В. Григоренко, А.И. Курбатова, А.В. Еремин, В.Е. Фортов, Теорет. основы хим. технологии, **55** (2), 251 (2021). DOI: 10.31857/S0040357121020135 [M.S. Vlaskin, V.M. Zaichenko, P.V. Belov, A.V. Grigorenko, A.I. Kurbatova, A.V. Eremin, V.E. Fortov, Theor. Found. Chem. Eng., **55**, 315 (2021). DOI: 10.1134/S0040579521020135].
- [5] Yu.V. Fedoseeva, K.M. Popov, G.A. Pozdnyakov, V.N. Yakovlev, B.V. Sen'kovskiy, L.G. Bulusheva, A.V. Okotrub, J. Struct. Chem., **58**, 1196 (2017). DOI: 10.1134/S002247661706018X
- [6] B. Ezdin, Yu. Pakharukov, V. Kalyada, F. Shabiev, A. Zarvin, D. Yatsenko, R. Safargaliev, A. Ichshenko, V. Volodin, Catal. Today, **397**, 249 (2022). DOI: 10.1016/j.cattod.2021.09.024
- [7] B. Ezdin, D. Yatsenko, V. Kalyada, A. Zarvin, A. Ichshenko, A. Nikiforov, P. Snytnikov, Data Brief, **28**, 104868 (2020). DOI: 10.1016/j.dib.2019.104868
- [8] B.S. Ezdin, V.V. Kalyada, D.A. Yatsenko, A.V. Ischenko, V.A. Volodin, A.A. Shklyayev, Powder Technol., **394**, 996 (2021). DOI: 10.1016/j.powtec.2021.09.032
- [9] Б.С. Ездин, С.А. Васильев, Д.А. Яценко, В.Е. Федоров, М.Н. Иванова, В.В. Каляда, Ю.В. Пахаруков, Ф.К. Шабиев, А.Е. Зарвин, Сибир. физ. журн., **17** (3), 29 (2022). DOI: 10.25205/2541-9447-2022-17-3-29-46
- [10] А.И. Бечина, Е.В. Кустова, Вестн. СПбГУ. Математика. Механика. Астрономия, **6** (1), 118 (2019). DOI: 10.21638/11701/spbu01.2019.109 [A.I. Bechina, E.V. Kustova, Vestnik St. Petersburg Univ. Math., **52**, 81 (2019). DOI: 10.3103/S1063454119010035].
- [11] В.Н. Комаров, О.Ю. Полянский, Уч. зап. ЦАГИ, **9** (5), 120 (1978).

- [12] J.B. Mann, *Atomic structure calculations II. Hartree-Fock wave functions and radial expectation values: hydrogen to lawrencium*, report (New Mexico, 1968).