

## АНАЛИТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ КИНЕТИКИ САЖЕОБРАЗОВАНИЯ

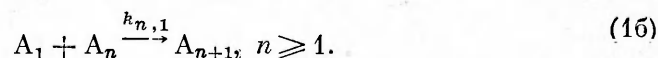
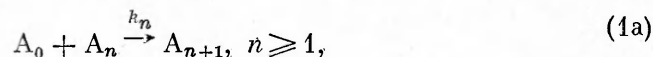
Б. Ф. Гордиец, Л. А. Шелепин, Ю. С. Шмоткин  
(Москва)

Актуальность изучения процесса сажеобразования при горении или термическом разложении углеводородов обусловлена как разнообразием технических приложений, в которых используется сажа, так и важностью этого процесса для проблемы защиты окружающей среды от загрязнения.

В настоящее время имеется большое число экспериментальных и ряд теоретических работ по изучению процесса сажеобразования (см., например, [1, 2]). Наиболее последовательный подход к теоретическому исследованию этой проблемы требует одновременного рассмотрения большого числа элементарных актов с участием частиц сажи, молекул исходного вещества и зародышей сажеобразования. Трудности такого анализа обусловили разработку упрощенных теоретических моделей (см. литературу в [2]). В работе [3] на примере разложения ацетилена кинетика сажеобразования рассмотрена более строго, однако анализ проведен путем численного решения системы из 1500 кинетических уравнений, причем выбор числа этих уравнений обуславливался возможностями БЭСМ-6. Ясно, что такой подход имеет ряд недостатков: громоздкость, отсутствие наглядности решения, зависимость в общем случае результатов от выбора числа уравнений.

Цель данного исследования — аналитическое описание процесса сажеобразования с использованием последовательной кинетической модели, аналогичной модели работы [3].

Следуя [1, 3], будем считать, что первичной реакцией в сложном процессе сажеобразования является мономолекулярный распад молекул углеводородов (например, ацетилена)  $A_0$  с образованием зародышей — молекул углерода  $A_1 \equiv C_2$ , а частицы сажи  $A_n$ , содержащие  $2n$  атомов углерода ( $A_n \equiv C_{2n}$ ,  $n \geq 1$ ), образуются в цепочке следующих реакций:



Здесь  $k_n$ ,  $k_{n,1}$  — константы скоростей соответствующих процессов. В соответствии с (1) систему кинетических уравнений, описывающих изменение со временем концентраций  $N_n$  частиц сажи из  $2n$  атомов углерода, можно записать в виде

$$dN_n/dt = k_{n-1}N_0N_{n-1} - k_nN_0N_n + k_{n-1,1}N_1N_{n-1} - k_{n,1}N_1N_n, \quad (2)$$

где  $N_0$  и  $N_1$  — концентрации исходного вещества  $A_0$  и активных центров  $A_1$ . Аналогично [3] будем считать, что отличие констант  $k_n$  и  $k_{n,1}$  реакций (1a) и (1б) обусловлено лишь наличием энергии активации  $E_a$  в процессе (1a), не зависящей от номера  $n$ :

$$k_n/k_{n,1} = \exp(-E_a/RT). \quad (3)$$

Для дальнейшего анализа перейдем от дискретного описания к непрерывному, разложив в ряд Тейлора логарифмы функций  $k_{n-1}N_{n-1}$  и  $k_{n-1,1}N_{n-1}$  в окрестности  $n$ :

$$k_{n-1}N_{n-1} = k_nN_n \exp \left[ \sum_{i=1}^{\infty} (-1)^i \frac{1}{i!} \cdot \frac{\partial^i \ln k_n N_n}{\partial n^i} \right], \quad (4)$$

$$k_{n-1,1}N_{n-1} = k_{n,1}N_n \exp \left[ \sum_{i=1}^{\infty} (-1)^i \frac{1}{i!} \cdot \frac{\partial^i \ln k_{n,1} N_n}{\partial n^i} \right].$$

Подставляя (4) в (2) и учитывая (3), получим

$$\ln \left[ 1 + \frac{1}{k_n(N_0 + N_1 \cdot e^{E_a/RT})} \cdot \frac{\partial \ln k_n N_n}{\partial t} \right] = \sum_{i=1}^{\infty} (-1)^i \frac{1}{i!} \cdot \frac{\partial^i \ln k_n N_n}{\partial n^i}. \quad (5)$$

Заметим, что в (5)

$$\left| \frac{1}{k_n(N_0 + N_1 \cdot e^{E_a/RT})} \cdot \frac{\partial \ln k_n N_n}{\partial t} \right| < 1. \quad (6)$$

Действительно, если учитывать только процессы гибели частиц  $A_n$ , то из (2) следует, что  $\frac{1}{k_n(N_0 + N_1 \cdot e^{E_a/RT})} \cdot \frac{\partial \ln k_n N_n}{\partial t} = -1$ . Учет же процессов образования  $A_n$  приведет к более слабой зависимости  $k_n N_n$  от времени, что и означает выполнение неравенства (6). Если для функции распределения  $N_n$ , помимо (6), выполняется критерий

$$\left| \frac{1}{i!} \cdot \frac{\partial^i \ln k_n N_n}{\partial n^i} \right| \gg \left| \frac{1}{(i+1)!} \cdot \frac{\partial^{i+1} \ln k_n N_n}{\partial n^{i+1}} \right|, \quad (7)$$

то после разложения в ряд логарифма в левой части (5) и удержания в правой части первого члена суммы легко получить

$$\frac{1}{k_n(N_0 + N_1 \cdot e^{E_a/RT})} \cdot \frac{\partial \ln k_n N_n}{\partial t} = - \frac{\partial \ln k_n N_n}{\partial n}. \quad (8)$$

Справедливость (7) будет анализироваться ниже. Уравнение (8), заменяющее систему бесконечного числа связанных уравнений (2), позволяет определить эволюцию функции распределения частиц сажи по размерам в процессе разложения углеводорода, если известны граничное или начальное условие и временные профили концентраций  $N_0$  и  $N_1$ . Последние определяются из системы уравнений

$$\frac{dN_0}{dt} = -k_0 N_0 - N_0 \sum_{n=1}^{\infty} k_n N_n, \quad (9a)$$

$$\frac{dN_1}{dt} = k_0 N_0 - k_1 N_0 N_1 - N_1 \sum_{n=1}^{\infty} k_{n,1} N_n. \quad (9b)$$

Здесь  $k_0$  — константа скорости распада молекул углеводорода  $A_0$ .

В дальнейшем будем считать, что  $k_0$ ,  $k_n$  и  $k_{n,1}$  имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} k_0 &= 10^{13} \exp(-E_0/RT) \quad [1/c], \\ k_n &= nk_1 = n \cdot 10^{-12} T^{1/2} \exp(-E_a/RT) \quad [cm^3/c], \\ k_{n,1} &= nk_{1,1} = n \cdot 10^{-12} T^{1/2} \quad [cm^3/c]. \end{aligned} \quad (10)$$

Численные величины этих констант близки к значениям [3], однако здесь принята пропорциональная зависимость  $k_n$  и  $k_{n,1}$  от  $n$  (в отличие от [3], где предполагается  $k_n, k_{n,1} \sim n^{2/3}$ ). Такой выбор не принципиален и, не меняя существенно численные величины констант, позволяет получить аналитическое решение задачи. Если считать, что  $k_n$  и  $k_{n,1}$  пропорциональны площади поверхности частиц, то выбранная зависимость означает, что образующиеся частицы имеют плоскую форму. В экспериментах действительно наблюдаются частицы с такой формой (хлопья сажи).

Если воспользоваться условием сохранения числа атомов углерода в процессе сажеобразования

$$N_0^0 = N_0 + \sum_{n=1}^{\infty} nN_n, \quad (11)$$

то из (9) с учетом (10), (11) получаем уравнения для  $N_0$  и  $N_1$ ,

$$dN_0/dt = -k_0N_0 - k_1N_0(N_0^0 - N_0), \quad (12a)$$

$$dN_1/dt = k_0N_0 - k_1N_0N_1 - k_{1,1}N_1(N_0^0 - N_0). \quad (12b)$$

Видно, что система (12) замкнута, т. е. временная эволюция концентраций  $N_0$  и  $N_1$  не зависит от вида функции распределения частиц сажи. Объясняется это использованием при выводе (12) зависимостей констант скоростей  $k_n$  и  $k_{n,1}$  от  $n$  в виде (10). В (11), (12)  $N_0^0$  — концентрация исходного вещества в начальный момент времени. Решение (12a) имеет вид

$$N_0 = N_0^0 \cdot \frac{k_0 + k_1N_0^0}{k_1N_0^0 + k_0 \exp[(k_0 + k_1N_0^0)t]} \quad (13)$$

В дальнейшем для определенности рассмотрим разложение ацетилена при начальном давлении  $\sim 1$  атм. Для энергий активации возьмем значения  $E_0 = 80$ ,  $E_a = 20$  ккал/моль [3]. При таких параметрах и практически любых температурах  $k_1N_0^0 \gg k_0$ , поэтому из (13) следует

$$N_0 \simeq N_0^0 \left[ 1 + \frac{k_0}{k_1N_0^0} \exp(k_1N_0^0t) \right]^{-1}. \quad (14)$$

Нелинейное уравнение (12b) с учетом (14) допускает лишь приближенное аналитическое решение, которое удобно получить, рассматривая два временных интервала  $(0, t^*)$  и  $(t^*, \infty)$ . Момент времени  $t^*$ , при котором происходит смена режимов, определим из условия равенства двух последних слагаемых в (12b). При этом, как будет показано ниже, выполняются следующие условия: на начальном участке  $t < t^*$  можно пренебречь расходом  $N_0$  и гибелью активных центров на частицах сажи (последний член в (12b)), а на участке  $t > t^*$  можно заменить решение для  $N_1$  его квазистационарным приближением и не учитывать гибель активных центров в столкновениях с молекулами исходного вещества (второй член в (12b)). Учитывая сказанное, получаем

$$N_1 = k_0/k_{1,1} \cdot [1 - \exp(-k_1N_0^0t)], \quad t < t^*, \quad (15)$$

$$N_1 = N_0^0 \frac{k_1}{k_{1,1}} \exp(-k_1N_0^0t), \quad t > t^*. \quad (16)$$

Уравнение для  $t^*$  с использованием (14) имеет вид

$$\frac{k_1}{k_{1,1}} = \frac{k_0}{k_1N_0^0} \exp(k_1N_0^0t^*). \quad (17)$$

Обоснуем предположения, используемые при выводе (15), (16). При  $t < t^*$ , как следует из (14), (17),  $N_0^0 \gg N_0^0(1 + k_1/k_{1,1})^{-1} = N_0^0(1 + e^{-E_a/RT}) \simeq N_0^0$ . Таким образом, на начальном участке расходом  $N_0$  можно пренебречь. Кроме того, отношение  $k_{1,1}N_1(N_0^0 - N_0)/k_1 \cdot N_0N_1$ , равное  $k_{1,1}/k_1 \cdot k_0/k_1N_0^0 e^{k_1N_0^0t}$  со временем экспоненциально возрастает, достигая единицы к моменту  $t^*$ , что позволяет при  $t < t^*$  не учитывать член  $k_{1,1}N_1(N_0^0 - N_0)$ , а при  $t > t^*$  — член  $k_1N_0N_1$ .

Докажем теперь квазистационарность режима при  $t > t^*$ . Представим точное решение уравнения (12b) в виде  $N_1^T = N_1 + \Delta N_1$ , где  $\Delta N_1$  — добавка к квазистационарному решению  $N_1$ . При этом для  $\Delta N_1$  получается уравнение  $d\Delta N_1/dt = -\Delta N_1 - k_{1,1}(N_0^0 - N_0)$ . Приближенное решение этого уравнения с учетом (14) имеет вид

$$\Delta N_1 \simeq \Delta N_1|_{t=t^*} \cdot \exp[-(t - t^*)/t^{**}],$$

где  $t^{**}$  — среднее значение величины  $[k_{1,1}(N_0^0 - N_0)]^{-1}$  на интервале  $(t^*, \infty)$ . Уже в момент  $t^*$  значение  $\Delta N_1$  мало по сравнению с  $N_1$  (что следует из (15), (16)), а в дальнейшем оно будет уменьшаться экспоненциально. Это и доказывает близость квазистационарного решения к точному.

Полученные выражения (14)–(17) совместно с уравнением (8) позволяют детально исследовать поведение при разложении углеводов наиболее важной характеристики процесса сажеобразования — функции распределения частиц сажи по числу атомов углерода в них. Для решения (8) обозначим  $k_n N_n = \varphi$  и сделаем замену переменных:  $\tilde{n} = \int_1^n \frac{dn}{k_n} =$

$$= \frac{1}{k_1} \cdot \ln n, \quad \tau = \int_0^t (N_0 + N_1 \cdot e^{\frac{E_a}{RT}}) dt \simeq \int_0^t N_0 dt. \quad \text{Уравнение (8) при этом примет вид}$$

$$\partial \varphi / \partial \tau + \partial \varphi / \partial \tilde{n} = 0. \quad (18)$$

Общее решение (18) можно записать в виде

$$\varphi = \varphi(\tau - \tilde{n}). \quad (19)$$

Рассмотрим формирование функции распределения на временном интервале  $t < t^*$ . При этом  $N_0 \simeq N_0^0$ , что дает  $\tau = N_0^0 t$ . Учитывая, что формула (15) определяет в этом случае условие на границе ( $n = 1$  или  $\tilde{n} = 0$ ), из (15), (19) получаем

$$N_n = k_0/k_1 \cdot [1/n - \exp(-k_1 N_0^0 t)], \quad t < t^*, \quad (20)$$

причем  $n$  меняется на интервале  $1 \leq n \leq \exp(k_1 N_0^0 t)$  с максимальным значением

$$n^* = \exp(k_1 N_0^0 t^*) = k_1^2/k_{1,1} k_0 \cdot N_0^0. \quad (21)$$

Распределение (20) — монотонно убывающая по  $n$  функция, с максимальным значением при  $n = 1$ , растущим со временем. В момент времени  $t^*$  граничное значение  $N_n = N_1$  достигает максимальной величины и при больших  $t$  уменьшается по закону (16). При  $t > t^*$  максимум функции распределения достигается уже не на границе  $n = 1$ , а смещается в сторону больших  $n$ . В этом случае задача отыскания  $N_n$  разделяется на две части: определение функции распределения в областях  $n < n_1$  и  $n > n_1$ , где  $n_1$  соответствует максимуму  $N_n$ . Учтем, что при отсчете от момента  $t^*$  величина

$$\tau = \int_{t^*}^t N_0 dt \simeq \frac{1}{k_1} \ln \left( e^{-k_1 N_0^0 t} + \frac{k_0}{k_1 N_0^0} \right)^{-1}. \quad (22)$$

Если теперь для нахождения  $N_n$  в области  $n < n_1$  использовать (16) как граничное условие, а для нахождения  $N_n$  в области  $n > n_1$  рассмотреть распределение (20) при  $t = t^*$  как начальное условие, то из (19) с учетом (22) получим

$$N_n = \begin{cases} \frac{k_0}{k_{1,1}} \left[ \frac{k_1 N_0^0}{k_0} \cdot \exp(-k_1 N_0^0 t) + \left(1 - \frac{1}{n}\right) \right], & t > t^*, \quad 1 < n \leq n_1, \\ \frac{k_0}{k_1} \left\{ \frac{1}{n} - \left[ \exp(-k_1 N_0^0 t) + \frac{k_0}{k_1 N_0^0} \right] \right\}, & t > t^*, \quad n_1 < n < n_2. \end{cases} \quad (23)$$

Значение  $n_1$  в (23) соответствует максимуму  $N_n$ , а  $n_2$  — границе распределения, где  $N_n = 0$ . Для их определений имеем

$$n_1 = \frac{k_{1,1} \cdot k_0}{k_1^2 N_0^0} \cdot e^{k_1 N_0^0 t} \left( 1 + \frac{k_0}{k_1 N_0^0} e^{k_1 N_0^0 t} \right)^{-1}, \quad (24)$$

$$n_2 = e^{k_1 N_0^0 t} \left( 1 + \frac{k_0}{k_1 N_0^0} e^{k_1 N_0^0 t} \right)^{-1}.$$

Эволюцию функции распределения  $N_n$  удобно исследовать в терминах степени превращения

$$\eta = \frac{N_0^0 - N_0}{N_0^0} = \frac{k_0}{k_1 N_0^0} e^{k_1 N_0^0 t} \left( 1 + \frac{k_0}{k_1 N_0^0} e^{k_1 N_0^0 t} \right)^{-1}.$$

В этом случае выражения (20), (21), (23), (24) примут вид

$$N_n = \frac{k_0}{k_1} \left[ \frac{1}{n} - \frac{k_0}{k_1 N_0^0} \left( \frac{1}{\eta} - 1 \right) \right], \quad \eta < \eta^*, \quad (25a)$$

$$N_n = \begin{cases} \frac{k_0}{k_{1,1}} \left( \frac{1}{\eta} - \frac{1}{n} \right), & \eta > \eta^*, \quad 1 < n \leq n_1, \end{cases} \quad (25b)$$

$$N_n = \begin{cases} \frac{k_0}{k_1} \left( \frac{1}{n} - \frac{k_0}{k_1 N_0^0} \frac{1}{\eta} \right), & \eta > \eta^*, \quad n_1 < n \leq n_2, \end{cases} \quad (25b)$$

$$\eta^* = \left( 1 + \frac{k_{1,1}}{k_1} \right)^{-1}, \quad n_1 = \frac{k_{1,1}}{k_1} \cdot \eta, \quad n_2 = \frac{k_1 N_0^0}{k_0} \cdot \eta. \quad (26)$$

Обсудим полученные решения с точки зрения точности перехода от дискретного описания к непрерывному. Выше приведен критерий (7), ограничивающий класс функций, для которых такая замена справедлива. В качестве примера рассмотрим распределение (25б). Непосредственная подстановка приводит к  $\frac{\partial \ln k_n N_n}{\partial n} \left/ \left( \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \ln k_n N_n}{\partial n^2} \right) \right. = \frac{1}{2(n-\eta)}$  (производные более высокого порядка дают еще меньший вклад). Видно, что в начале процесса сажеобразования, когда  $\eta = 0$ , уже для  $n = 2$  точность аппроксимации равна 25%, в конце процесса — 50%. Причем с возрастанием  $n$  точность увеличивается. Обоснованность замены бесконечной системы уравнений уравнением в частных производных анализировалась также в работе [4].

На рис. 1 показан вид функции распределения частиц сажи при различных степенях превращения  $\eta$  для температуры процесса  $T = 1800$  К и начальной концентрации молекул ацетиленов  $N_0^0 = 4 \cdot 10^{18} \text{ л}^{-1} \text{ см}^3$ . Видно, что при увеличении  $\eta$  распределение смещается в область больших  $n$  и расплывается. Распределение несимметрично ( $n_2 \gg n_1$ ). Помимо (26) важными параметрами распределения являются характерная ширина его  $\Delta n$ , на которой значение концентраций частиц сажи уменьшается в 2 раза по сравнению со значением  $N^{\max}$  в максимуме распределения, и значение этого максимума  $N^{\max}$ . При  $\eta > \eta^*$  из (25), (26) получаем

$$\Delta n = 2k_{1,1}/k_1 \cdot \eta, \quad N^{\max} = N_{n_1} = k_0/k_{1,1} \cdot 1/\eta. \quad (27)$$

Выражения (25)—(27) наглядно иллюстрируют зависимость всех основных характеристик процесса сажеобразования от степени превращения и констант скоростей элементарных процессов и, следовательно, указывают пути управления процессом образования сажи при термическом разложении углеводородов. Например, видно, что при увеличении  $k_0$  и уменьшении  $k_{1,1}$  растет  $N^{\max}$ , что объясняется увеличением максимального значения концентрации активных центров в первые моменты формирования функции распределения.

Один из путей воздействия на сажеобразование — изменение температуры среды, от которой существенно зависят константы скоростей элементарных процессов (см. (10)), а следовательно, и характеристики са-

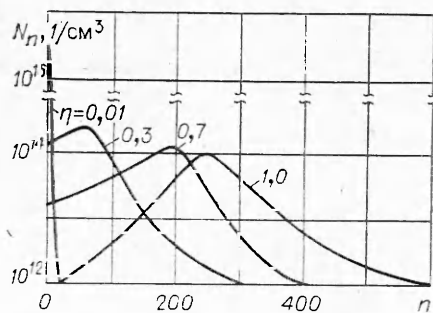


Рис. 1. Распределение частиц сажи по числу молекул углерода  $C_2$  в них при степенях превращения  $\eta$ .

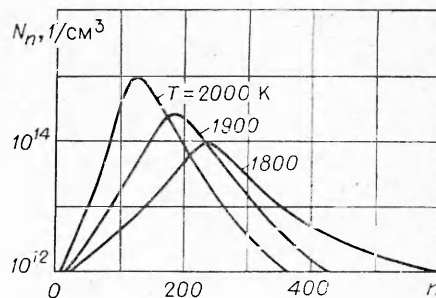


Рис. 2. Зависимость функции распределения частиц сажи от температуры процесса. Степень превращения  $\eta=1$ , начальная концентрация молекул ацетилена  $N_0^0=4 \cdot 10^{18} 1/cm^3$ .

жеобразования (25)—(27). Например, из (10), (26), (27) следует зависимость параметров  $n_2$  и  $N^{\max}$  от  $T$ :

$$\begin{aligned} N^{\max} |_{T_0+\Delta T} &= N^{\max} |_{T_0} \cdot \exp(E_0/RT_0 \cdot \Delta T/T_0), \\ n_2 |_{T_0+\Delta T} &= n_2 |_{T_0} \cdot \exp[-(E_0 - E_a)/RT_0 \cdot \Delta T/T_0]. \end{aligned} \quad (28)$$

Видно, что даже незначительное изменение температуры может существенно деформировать распределение  $N_n$ . Этот факт иллюстрирует рис. 2.

В заключение отметим, что результаты и выводы, полученные здесь из аналитического решения задачи, во многом количественно согласуются с численными расчетами [3] и качественно соответствуют экспериментальным данным. Однако по некоторым параметрам, например по характерным размерам частиц сажи, существует заметное расхождение между теорией и экспериментом, отмеченное еще в [3]. Как предполагают авторы работы [3], это расхождение обусловлено учетом в их численном расчете конечного числа уравнений, описывающих кинетику процесса. Однако из нашего аналитического решения задачи, в котором фактически учтено бесконечное число уравнений типа (2), следует, что для устранения расхождения необходимо искать другие причины. На наш взгляд, это можно сделать, более точно определив константы скоростей элементарных процессов и учтя реакции, обратные реакциям (1). Однако это является предметом отдельного исследования.

Поступила в редакцию 29/XII 1980

#### ЛИТЕРАТУРА

1. П. А. Теснер. Образование углерода из углеводородов газовой фазы. М.: Химия, 1972.
2. П. А. Теснер. ФГВ, 1979, 15, 3.
3. В. Г. Кнорре, А. И. Прихоженко и др. Матер. VI Всесоюз. симпозиума по горению и взрыву. Алма-Ата, 1980.
4. А. И. Прихоженко.— В сб.: Математические проблемы химии. Ч. 1. Новосибирск, 1975.