

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНОСТИ ВОДОРОДА И УГЛЕРОДА ПРИ ПИРОЛИЗЕ УГЛЕВОДОРОДОВ¹

Аннотация. Разработана термодинамика пиролиза углеводородов при росте углеродных нанотрубок. Вычислены активности водорода и углерода, необходимые для расчета скорости роста нанотрубок.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, углеводороды, пиролиз, активность, химический потенциал.

Abstract. The thermodynamics of pyrolysis of hydrocarbons is developed at growth carbon nanotube. Calculated activity of hydrogen and the carbon are necessary for calculation of nanotubes rates grown.

Keywords: carbon nanotubes, pyrolysis, hydrocarbons, activity, chemical potential.

Пиролиз углеводородов – это достаточно сложный процесс превращения углеводородов в процессе их нагрева, который, как правило, происходит в присутствии катализатора. Этот процесс нельзя свести к набору протекающих последовательно и параллельно химических реакций разложения, так как при пиролизе наряду с разложением протекает и синтез. При этом происходит множество в основном мономолекулярных реакций. В ходе такой реакции изменяется строение молекулы углеводорода (изомеризация) либо меняется ее молекулярная масса (диссоциация). В процессе реакции может происходить разрыв химических связей, поэтому процессы пиролиза идут с затратами энергии.

Изучение термодинамики процессов пиролиза позволяет выявить условия и параметры устойчивых состояний системы. Соответственно, условия – это режимы осуществления технологических процессов, а параметры – химические потенциалы соединений, непосредственно участвующих в росте углеродных нанотрубок (УНТ). Для расчета скоростей роста УНТ, что является конечной задачей исследования, необходимо знать равновесные значения активности водорода, а также димеров и тримеров атомов углерода в газовой среде, где растет УНТ. В данной работе эта задача решается методами термодинамики сложных систем.

Применение метода, основанного на минимизации свободной энергии Гиббса [1–4], предполагает, что в системе существует равновесие: выравнялись температура и давление, и все кинетические процессы стали стационарными. В этом случае при постоянной температуре и давлении должна быть минимальна свободная энергия Гиббса системы, состоящей из газовой смеси реагирующих компонентов:

$$G = H - TS. \quad (1)$$

Рассмотрение задачи проведем в следующей последовательности:

– рассмотрим вопрос о достижимости термодинамического равновесия в процессе синтеза;

¹ Работа выполнена при поддержке гранта программы АВЦП № 1448.

- рассмотрим законы сохранения, которые во многом определяют результаты применения метода;
- составим выражение для Свободной энергии Гиббса и проведем ее минимизацию;
- вычислим искомые химические потенциалы и активности.

Химическое равновесие в системе

Скорость достижения химического равновесия имеет важное практическое значение. Более быстрому установлению равновесия способствуют высокие температуры, соответствующее изменение давления и обычно присутствие катализаторов. Для того чтобы применить термодинамический метод расчета концентрации углеводородов, необходимо установить, успевает ли пройти реакция разложения за время протекания газовой смеси через реактор. Если скорость реакции является степенной функцией концентрации исходных частиц, то реакции относятся к простому типу. Кинетическое уравнение содержит одну, а в случае обратимой реакции – две константы скорости. Реакция пиролиза в первом приближении необратима, поэтому кинетическое уравнение является уравнением первого порядка:

$$\frac{dC_{C_nH_m}}{dt} = -KC_{C_nH_m}, \quad (2)$$

где $C_{C_nH_m}$ – концентрация диссоциирующих молекул; K – константа равновесия мономолекулярной реакции.

В реактор поступает поток определенного объема газа с некоторой скоростью v , выражаемой в $\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. Будем считать, что поступивший газ мгновенно нагревается до температуры реактора. С этого момента начинается процесс разложения, протекающий по уравнению (2). Решением этого является затухающая экспонента с постоянной времени $\tau = K^{-1}$. Будем считать, что равновесие в системе наступает за промежуток времени $\Delta t = 2\tau$. Тогда расстояние, отсчитанное от начала реактора, который пройдет поток газа до наступления в нем равновесия, вычисляется по формуле

$$L = \frac{2v\tau}{S} = \frac{2v}{KS} = \frac{2v}{SA} \exp\left(\frac{E}{kT}\right), \quad (3)$$

где v – скорость поступления газа в реактор; S – площадь сечения реактора; E и A – энергия и предэкспоненциальный множитель, определяющие величину константы скорости реакции разложения. Имеющиеся в научной литературе параметры реакций пиролиза показывают, что при температурах синтеза УНТ глубина, на которой наступает равновесие, не превышает 1 см. Поэтому в целом термодинамический подход к расчетам вполне оправдан.

Законы сохранения при пиролизе углеводородов

Законы сохранения устанавливают генеральный баланс частиц и молекул в системе. Выше было показано, что постоянство газового потока и температуры создают условия для возникновения равновесия в реакторе. Имеют место стационарные условия, давление при этом выравнивается по реактору,

поэтому в единице объема присутствует постоянное число частиц. Генеральным уравнением баланса между всеми молекулами является закон Дальтона, который устанавливает, что общее давление в системе равно сумме парциальных давлений, создаваемых отдельными сортами молекул:

$$\varphi_p = p - \sum_{n,m} p^{C_nH_m} = p - \frac{kT}{V} \sum_{n,m} N_{C_nH_m} = 0, \quad (4)$$

где p – общее давление в системе; $p^{C_nH_m}$ – парциальное давление молекул C_nH_m ; V – объем занимаемый газом при давлении p ; $N_{C_nH_m}$ – число молекул C_nH_m в системе.

Общее число атомов углерода и водорода также в системе остается постоянным, так в ней установилось стационарное состояние. Законы сохранения атомов описываются следующими уравнениями:

$$\begin{aligned} \varphi_C &= N_C - \sum_n N_{C_nH_m} = 0, \\ \varphi_H &= N_H - \sum_m N_{C_nH_m} = 0. \end{aligned} \quad (5)$$

Законы (4) и (5) будем учитывать при вычислении концентраций углеводородов, возникающих в процессе пиролиза.

Удобно ввести парциальную энергию Гиббса образования молекулы C_nH_m :

$$G_{nm} = g_{C_nH_m} + \mu_C^0 + \mu_H^0, \quad (6)$$

где $g_{C_nH_m}$ – избыточная парциальная энергия образования молекулы; μ_C^0 и μ_H^0 – химические потенциалы чистых углерода и азота при стандартных условиях. Сумма этих химических потенциалов служит уровнем отсчета парциальной энергии Гиббса молекулы, а в первом слагаемом аккумулируется взаимодействие, приводящее к формированию молекулы. Это первое слагаемое в дальнейшем будем именовать парциальной энергией Гиббса. Она состоит из энтальпии и тепловой энтропии, связанных уравнением

$$g_{C_nH_m} = H_{C_nH_m} - TS_{C_nH_m}, \quad (7)$$

где $H_{C_nH_m}$ – парциальная энтальпия; $S_{C_nH_m}$ – парциальная колебательная (тепловая) энтропия образования (распада) молекулы.

Для расчета конфигурационной энтропии важно ввести понятие числа мест для молекул в газовой фазе. Число мест равно предельному числу молекул данного сорта, которые могут одновременно находиться в газовой фазе при данных условиях. В соответствии с этим определением число мест можно рассчитать исходя из давления насыщающего пара, состоящего целиком и полностью из молекул газа рассматриваемого сорта.

Независимо от того, в каком агрегатном состоянии молекулы находятся, можно выделить число мест ($N^{C_nH_m}$) и число частиц ($N_{C_nH_m}$). В конденсированной жидкой среде все места заполнены частицами, поэтому эти

два числа равны. В среде идеального газа эти числа можно выразить через давления:

$$\begin{aligned} N^{C_nH_m} &= p^{C_nH_m}_s V^{C_nH_m} / kT, \\ N_{C_nH_m} &= p^{C_nH_m} V^{C_nH_m} / kT, \end{aligned} \quad (8)$$

где $p^{C_nH_m}$ – парциальное давление; $p^{C_nH_m}_s$ – парциальное давление насыщенного пара; $V^{C_nH_m}$ – объем, занимаемый молекулами сорта C_nH_m .

Важную роль играют законы сохранения числа мест. Их количество равно числу химических компонентов системы, и для каждого из них можно записать закон сохранения числа мест:

$$\varphi_{nm} = N^{C_nH_m} - N_{C_nH_m} - N_{C_nH_m}^0 = 0, \quad (9)$$

где $N_{C_nH_m}^0$ – число мест в газовой фазе, которые остаются свободными.

Свободная энергия системы

Конфигурационная энтропия, как известно, определяется термодинамической вероятностью системы. Число способов, с помощью которых можно разместить $N_{C_nH_m}$ – частиц по $N^{C_nH_m}$ узлам, равно числу размещений [3]:

$$A = \frac{N^{C_nH_m}!}{(N^{C_nH_m} - N_{C_nH_m})!}.$$

Термодинамические состояния, в которых только две молекулы помещались местами, в силу принципа тождественности не отличаются, поэтому число независимых способов размещения меньше во столько раз, сколько перестановок можно сделать между вакансиями. То есть уменьшается в $N_{C_nH_m}!$ раз и равно числу сочетаний. Следовательно, в этом случае

$$W = \frac{N^{C_nH_m}!}{(N^{C_nH_m} - N_{C_nH_m})! N_{C_nH_m}!}. \quad (10)$$

Если в системе имеется несколько типов молекул, то каждая из них размещается по своим местам независимо. Поэтому окончательно термодинамическая вероятность всей системы равна:

$$W = \prod_{n,m} \frac{N^{C_nH_m}!}{(N^{C_nH_m} - N_{C_nH_m})! N_{C_nH_m}!} \quad (11)$$

Для того чтобы вычислить равновесную концентрацию молекул, воспользуемся следующим алгоритмом:

– составим функционал уравнения для свободной энергии Гиббса системы;

– проведем минимизацию свободной энергии методом неопределенных множителей Лагранжа с учетом законов сохранения (4) и (5).

Экстремум свободной энергии будем искать методом неопределенных множителей Лагранжа. Функционал для нахождения условного минимума имеет вид

$$\Phi = \sum_{n,m} G_{nm} N_{C_n H_m} - kT \ln W + \lambda_P \phi_P + \lambda_C \phi_C + \lambda_H \phi_H + \lambda_{nm} \phi_{nm}, \quad (12)$$

где λ_P , λ_C , λ_H – неопределенные множители Лагранжа. Множители Лагранжа возникли из законов сохранения: λ_P – закона Дальтона, λ_C – числа атомов углерода, λ_H – числа атомов водорода. Число неопределенных множителей Лагранжа равно числу законов сохранения.

Подставив (4), (5), (6), (11) в (12), получаем функционал, который будем минимизировать:

$$\Phi = \sum_{n,m} G_{nm} N_{C_n H_m} - kT \ln \left[\prod_{n,m} \frac{N_{C_n H_m}!}{(N_{C_n H_m} - N_{C_n H_m})! N_{C_n H_m}!} \right] + \\ + \lambda_P \left(p - \frac{kT}{V} \sum_{n,m} N_{C_n H_m} \right) + \lambda_C \left(N_C - \sum_n N_{C_n H_m} \right) + \lambda_H \left(N_H - \sum_m N_{C_n H_m} \right). \quad (13)$$

Производная от (13) по числу частиц углеводородов дает выражение для расчета числа молекул углеводородов, образовавшихся в результате пиролиза:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial N_{C_n H_m}} = G_{nm} + kT \ln \left(\frac{N_{C_n H_m}}{N_{C_n H_m} - N_{C_n H_m}} \right) - \lambda_P \frac{kT}{V} - \lambda_C - \lambda_H = 0. \quad (14)$$

Получаем систему уравнений. Число этих уравнений равно числу комбинаций, которое можно составить из индексов n и m , за которыми стоят различные молекулы.

Выясним смысл неопределенных множителей Лагранжа. С этой целью возьмем производные от (13) по числу атомов углерода и водорода. По физическому смыслу эти производные представляют химические потенциалы этих элементов:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial N_C} = \lambda_C = \mu_C + kT \ln a_C, \\ \frac{\partial \Phi}{\partial N_H} = \lambda_H = \mu_H + kT \ln a_H. \quad (15)$$

Производная свободной энергии Гиббса по давлению имеет смысл объема:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial p} = V = \lambda_P. \quad (16)$$

Производная свободной энергии по числу мест:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial p} = \lambda_{nm} = kT \ln \frac{N_{C_nH_m}^{C_nH_m}}{N_{C_nH_m}^{C_nH_m} - N_{C_nH_m}}. \quad (17)$$

Подставляя выражения (15), (16) и (17) в уравнения (14), с учетом (6) получаем формулы для вычисления числа молекул углеводородов:

$$N_{C_nH_m} = 2,73 \frac{N_{C_nH_m}^S}{a_C a_H} \exp \left(-\frac{g_{C_nH_m}}{kT} \right). \quad (18)$$

Выражение (18) показывает, что в условиях равновесия число частиц углеводородов различных сортов можно вычислять независимо друг от друга. Их число определяется давлением насыщающего пара и парциальным потенциалом Гиббса. Обе эти величины являются табличными, однако их следует уточнить при отработке режимов получения УНТ.

Для того чтобы исключить лишние параметры из формулы (18), запишем аналогичное выражение для числа молекул атомарного водорода:

$$N_H = 2,73 \frac{N_H^S}{a_H} \exp \left(-\frac{g_H}{kT} \right). \quad (19)$$

Подставляя активность водорода в (18), получаем

$$N_{C_nH_m} = \frac{N_{C_nH_m}^S N_H}{a_C N_H^S} \exp \left(-\frac{g_{C_nH_m} - g_H}{kT} \right). \quad (20)$$

Химический потенциал связан с фугитивностью следующим выражением [5]:

$$\mu_i = \mu_i^0 + kT \ln \left(\frac{P_i}{P_i^S} \right) = \mu_i^0 + kT \ln \left(\frac{f_i}{f_i^S} \right) = \mu_i^0 + kT \ln(a_i), \quad (21)$$

где P_i^S – парциальное давление насыщающих паров компонента при температуре T ; f_i^S – фугитивность насыщающих паров газа. Если учесть уравнение состояния идеального газа, то уравнение (21) можно преобразовать в формулу, удобную для сравнения с результатами термодинамических расчетов:

$$\frac{P_i}{P_i^S} = \frac{f_i}{f_i^S} = \frac{N_{C_nH_m}}{N_{C_nH_m}^S} = a_{C_nH_m}. \quad (22)$$

Тогда уравнение (20) можно представить в виде

$$a_{Cg} = \frac{f_{C_nH_m}^S f_H}{f_{C_nH_m} f_H^S} \exp \left(-\frac{g_{C_nH_m} - g_H}{kT} \right) = \frac{N_{C_nH_m}^S N_H}{N_{C_nH_m} N_H^S} \exp \left(-\frac{g_{C_nH_m} - g_H}{kT} \right). \quad (23)$$

Эта формула определяет активность углерода в газовой фазе. Численные расчеты можно провести с использованием термодинамических таблиц [6], в которых приведены свойства углеводородов.

Таким образом, в работе в общем виде решена задача о нахождении активности водорода и углерода в газовой смеси. Эти результаты можно использовать для вычисления скорости роста углеродных нанотрубок.

Список литературы

1. **Bulyarsky, S. V.** Thermodynamically evaluation of point defect density and impurity solubility in component semiconductor / S. V. Bulyarsky, V. P. Oleinikov // Phys. Stat. Sol. (b). – 1987. – V. 141. – P. 7–10.
2. **Bulyarsky, S. V.** Thermodynamics of defect interaction in compound semiconductors / S. V. Bulyarsky, V. P. Oleinikov // Phys. Stat. Sol. (b). – 1988. – V. 146. – P. 439–453.
3. **Булярский, С. В.** Термодинамика и кинетика взаимодействующих дефектов в полупроводниках / С. В. Булярский, В. И. Фистуль. – М. : Наука. Физматлит, 1997. – 356 с.
4. **Булярский, С. В.** Физические основы управления дефектообразованием в полупроводниках / С. В. Булярский, В. В. Светухин. – Ульяновск : Изд-во Ульяновского ун-та, 2003. – 432 с.
5. Курс физической химии / под. ред. чл.-кор. РАН Я. И. Герасимова. – М. : Химия, 1970. – Т. 1. – 592 с.
6. **Глушко, В. П.** Термодинамические свойства : в 8 т. / В. П. Глушко. – М. : ВИНТИ, 1978.

Булярский Сергей Викторович

доктор физико-математических наук,
профессор, заведующий кафедрой
инженерной физики, Ульяновский
государственный университет,
Заслуженный деятель науки России,
член-корреспондент АН Татарстана

E-mail: bsv@ulsu.ru

Bulyarsky Sergey Viktorovich

Doctor of physical and mathematical
sciences, professor, head of sub-department
of engineering physics, Ulyanovsk State
University, Honored Science Worker
of the Russian Federation, corresponding
member of the Tatarstan Science Academy

УДК 538.95; 539.21

Булярский, С. В.

Определение активности водорода и углерода при пиролизе углеводородов / С. В. Булярский // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Физико-математические науки. – 2010. – № 3 (15). – С. 136–142.