

УДК 536.33

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ МЕТАНА ПРИ ПОСТОЯННЫХ ЗНАЧЕНИЯХ ОБЪЕМА И ТЕМПЕРАТУРЫ МЕТОДАМИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ И ТЕРМОДИНАМИКИ

© 2023 г. А. В. Кудинов¹, С. А. Губин^{1, 2}, Ю. А. Богданова^{1, *}¹Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, Россия²ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН, Москва, Россия

*E-mail: bogdanova.youlia@bk.ru

Поступила в редакцию 27.05.2022 г.

После доработки 27.05.2022 г.

Принята к публикации 11.05.2023 г.

Методами молекулярной динамики и равновесной термодинамики проведено моделирование термического разложения метана при постоянных значениях температуры и плотности $0.05\text{--}0.524\text{ г/см}^3$. Молекулярно-динамическое моделирование начального этапа разложения метана проводилось с применением реакционно-силового поля ReaxFF-Ig при температурах $2500\text{--}4000\text{ К}$. Результаты моделирования показали, что разложение метана заключается в последовательном образовании и распаде радикалов и легких углеводородов и их замене все более сложными многоатомными углеводородами, подобными полициклическим ароматическим углеводородам, распады и объединения которых ведут к зарождению центров нуклеации конденсированного углерода. В свою очередь результаты термодинамических расчетов указывают на то, что разложение метана начинается и проходит при более низких температурах по сравнению с результатами ультракоротких неравновесных расчетов методом молекулярной динамики. Таким образом, применение методов молекулярной динамики и термодинамики для одного и того же процесса представляет крайние варианты возможных последовательностей состояний в случае ультракороткого неравновесного и длительного, близкого к равновесию, термических разложений метана.

DOI: 10.31857/S0040364423040075

ВВЕДЕНИЕ

Метан в качестве дешевого экологического топлива широко используется в энергетике и промышленности. При термическом разложении метана существует возможность получения водорода и высококачественного графита, состоящего из наночастиц углерода различных структуры и формы. Также перспектива получения больших объемов водорода для энергетики стала дополнительной причиной изучения этого процесса многими исследователями [1].

Экспериментальное изучение разложения CH_4 проводится с использованием ударных труб и установок пиролиза метана. В [2, 3] определен начальный механизм разложения метана с образованием водорода и промежуточных углеводородов до этана при $T < 2000\text{ К}$. В [3] установлена схема получения ацетилена из этилена и диацетилена, разложение которых сопровождается образованием частиц сажи. В [4] приведен обзор работ по разложению метана при $T < 2200\text{ К}$. В [5] диссоциация CH_4 изучалась оптическим методом при более высоких температурах, чем в предыдущих исследованиях. Показано, что с ро-

стом давления скорости химических реакций заметно возрастают. Предложенная в [6] кинетическая модель разложения метана хорошо описывает пиролиз CH_4 в статических условиях в диапазоне температур $500 < T < 2000\text{ К}$.

Исследования на основе спектрометрических методов с высоким временным разрешением в [7] позволили предложить детальный механизм пиролиза метана из 21 химической реакции при давлении до 4 атм. В [8] предложен детальный механизм разложения метана из 36 химических реакций, используемый в базе данных Chemkin [9]. Обзор публикаций по разложению метана приведен в [10].

В качестве промежуточного продукта разложения метана в [11] обнаружен полипропилен, важный предшественник образования конденсированного наноуглеводорода.

Для производства водорода и конденсированного углерода предложен процесс разложения метана в плазменном реакторе [1, 12, 13]. Плазменный пиролиз позволяет прямо синтезировать водород и конденсированный углерод без выбросов большого количества CO_2 , как это происхо-

дит при паровом реформинге. Для моделирования такого процесса оказались востребованными не только экспериментальные исследования термического разложения метана, но и математическое моделирование процесса, в том числе при высоких температурах и давлениях.

Изучение термического разложения метана на атомистическом уровне методом молекулярной динамики (МД) [14–18] позволяет обнаружить образование промежуточных газообразных продуктов и углеводородных наноструктур, которые трудно регистрировать в реальных экспериментах при высоких температурах и плотностях.

В [14] методом МД-моделирования получен широкий набор неидеально структурированных углеводородных кластеров. Классическое МД-моделирование с потенциалом REBO применялось для изучения формирования фуллеренов из паров углерода [15, 17, 18], а также для моделирования процессов кластеризации и графитизации при охлаждении в течение нескольких наносекунд при температурах от 6000 до 2500 К [16–18].

Подробное изучение разложения метана в области низких плотностей и температур в диапазоне 2500–4000 К с применением реакционно-силового поля ReaxFF выполнено в [19]. Исследование агрегации молекул водорода и атомов углерода при $1000 \leq T \leq 2000$ К с образованием молекул метана и промежуточных продуктов разложения C_2H_4 , а также крупных линейных молекул углеводородов проведено в [20]. Это обратный процесс термическому разложению.

В настоящее время нет исследований по МД-моделированию разложения метана в области высоких плотностей, не установлены газообразные углеводороды-предшественники и их роль в образовании центров нуклеации и формирования конденсированного наноуглерода.

Указанные обстоятельства требуют проведения новых исследований, направленных на изучение термического разложения метана при более высоких плотностях с применением различных методик моделирования для установления достоверных закономерностей механизма разложения метана и образования наночастиц конденсированного углерода.

Таким образом, цель настоящей работы – изучение методами молекулярной динамики и термодинамического моделирования термического разложения метана при высоких плотностях в широкой области температур, а также установление роли промежуточных продуктов, в том числе полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в последовательности реакций, ведущих к графитизации и образованию наночастиц конденсированного углерода.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И МЕТОДИКИ РАСЧЕТОВ

В настоящей работе методом МД-моделирования изучено разложение молекул метана при постоянных температурах 2500, 3000, 3500, 4000 К и плотностях 0.524, 0.296, 0.204, 0.05 г/см³.

МД-расчеты термического разложения метана проводились с реакционно-силовым полем ReaxFF-Ig [21] с помощью программного пакета LAMMPS [22]. Для верификации результатов выполнены отдельные расчеты с параметризациями полей ReaxFF_{CHO} [23] и ReaxFF_{PAH} [24].

Реакционное силовое поле ReaxFF-Ig [21] является параметризацией ReaxFF [25], которое разработано как реализация реакционного МД-моделирования для описания химического реагирования диссоциации, термического разложения, формирования химических связей и образования новых химических продуктов. Химические взаимодействия учитывались методом порядка связей. При этом порядки связей, рассчитанные для всех атомов ансамбля непосредственно из межатомных расстояний и обновляемые на каждом шаге интегрирования уравнения движения атомов, показывали образование или разрыв химических связей в процессе МД-моделирования. Параметризация ReaxFF-Ig учитывает ван-дер-ваальсово взаимодействие атомов (low-gradient model) и широко применяется для моделирования свойств органических энергетических веществ.

Рассматривались два варианта ячеек: с 64 и 1000 молекулами метана C_2H_4 . Ячейки с различными плотностями имели разные размеры: $\rho = 0.050$ г/см³ ($V = 32.3 \times 32.3 \times 32.3 \text{ \AA}^3$), 0.204 ($20.3 \times 20.3 \times 20.3$), 0.296 ($17.9 \times 17.9 \times 17.9$), 0.524 ($14.8 \times 14.8 \times 14.8$). Перед началом моделирования термического разложения метана ячейка приводилась в состояние равновесия при постоянном объеме, температуре 298 К и давлении 1000 атм. Граничные условия на стенках ячейки – периодические. Для поддержания температуры на заданном значении использовался термостат Ноэ–Гувера. Параметр релаксации T_{damp} составлял 100 шагов интегрирования (5 фс). Длительность расчетов МД – 1.0 нс.

Термодинамическое моделирование проводилось с помощью термодинамического кода TDS [26] с применением модифицированной теории возмущений KLR-T [27] в предположении парного сферически симметричного взаимодействия частиц. Для решения каждой термодинамической задачи с двумя заданными параметрами состояния находят такие значения концентраций продуктов и остальных неизвестных термодинамических параметров системы, для которых выполняется условие равновесия в виде экстремума соответствующей характеристической функции.

При рассмотрении многофазной системы для каждой фазы применялось свое термическое уравнение состояния (УРС). Термодинамические свойства реальных газов и газовых смесей при высоких давлениях описывались УРС, полученным с помощью термодинамической теории возмущений с потенциалом взаимодействий молекул exp-6 [28]. Конденсированная фаза нанографита рассчитывалась с применением термического УРС в форме Грюнайзена [29]. При проведении термодинамического расчета предполагалось, что при термическом разложении CH_4 в продуктах образуются наночастицы конденсированного углерода, которые являются сопутствующим продуктом промышленного производства водорода “Black Carbon nanoparticles” [1]. Факт образования углеродных наночастиц размером ~ 5 нм с энтальпией образования $\Delta H_f^0 = 4.8$ кДж/моль при разложении углеводородов в ударных волнах и детонации энергетических веществ предсказан расчетным путем в [30, 31] и обнаружен экспериментально в [1–5, 32].

Таким образом, при решении задач с заданными температурой и объемом для термического разложения метана в реагентах задавалась энтальпия образования нанодисперсного конденсированного углерода $\Delta H_f^0 = 4.8$ кДж/моль вместо величины $\Delta H_f^0 = 0$ для обычного крупнокристаллического графита, используемая в равновесной термодинамике. Поэтому далее такие расчеты в статье называются квазиравновесными в отличие от равновесных.

РЕЗУЛЬТАТЫ МД-МОДЕЛИРОВАНИЯ

Результаты МД-расчетов разложения метана показали, что химическое реагирование CH_4 практически отсутствовало при $T \leq 2500$ К для любой плотности из рассматриваемого диапазона. На рис. 1 представлены результаты МД-расчетов разложения метана и образования водорода в интервале температур 2500–4000 К. Водород образуется при диссоциации CH_4 в результате столкновений молекул друг с другом и с появившимися атомами Н. Убыль молекул метана и прирост молекул водорода происходят одновременно. В продуктах также образуются радикалы CH_3 и отдельные молекулы CH_2 .

При 2500 К разложение метана продолжается дольше 1000 пс. Резкое ускорение разложения метана наблюдается с увеличением температуры в интервале 2500–4000 К. Если при температуре 2500 К диссоциация метана проходит медленно и наблюдается рекомбинация молекул CH_4 , то при увеличении температуры на 1000 К на том же временном промежутке диссоциирует уже почти 80% молекул метана. Концентрация метана перестает

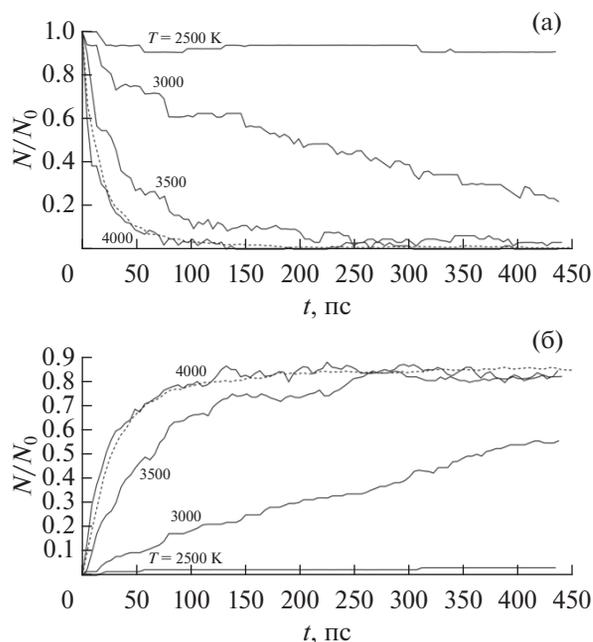


Рис. 1. Зависимости относительного количества молекул метана (а) и водорода (б) от времени в интервале температур 2500–4000 К при $\rho = 0.05$ г/см³: (а) – $N_0 = 64$ молекулы метана, пунктирная линия – $N_0 = 1000$; (б) – $N_0 = 128$ молекул водорода, образующихся при полном разложении 64 молекул CH_4 , пунктирная линия – расчет с $N_0 = 2000$ молекул водорода, образующихся при полном разложении 1000 молекул CH_4 .

меняться к моменту времени 150 пс при 4000 К, 250–300 пс при 3500 К и 980 пс при 3000 К.

Скорость образования водорода сильно возрастает при высоких температурах $T = 3000$ –4000 К (рис. 1б). На начальных интервалах времени наблюдается одновременный рост количества молекул CH_3 и H_2 . При температурах 3500 и 4000 К количество молекул водорода выходит на плато к моменту времени 250–300 пс. Отметим, что выход количества водорода на плато в [19] происходит позже, чем в данной работе.

На рис. 2 представлены зависимости степени разложения метана от времени при различных плотностях. Низкоплотный метан разлагается медленнее более плотных систем, но выходит на плато с большей степенью разложения. Зависимости образования молекул водорода при разложении метана от времени для систем с высокой или низкой плотностью обратны зависимостям для CH_4 .

На рис. 3 показано изменение состава продуктов разложения метана с плотностью 0.05 г/см³ при 4000 К с образованием этилена C_2H_4 , ацетилена C_2H_2 и одновалентного радикала метана CH_3 во времени.

Результаты расчетов показывают, что одновременно с убывлением концентрации молекул мета-

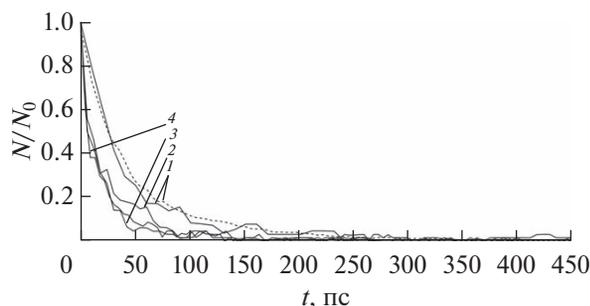


Рис. 2. Зависимости относительного числа молекул метана от времени для различных значений плотности при $T = 4000$ К: 1 – $\rho = 0.05$ г/см³, 2 – 0.2, 3 – 0.3, 4 – 0.5; сплошные линии – $N_0 = 64$ молекулы метана, пунктирная линия – $N_0 = 1000$.

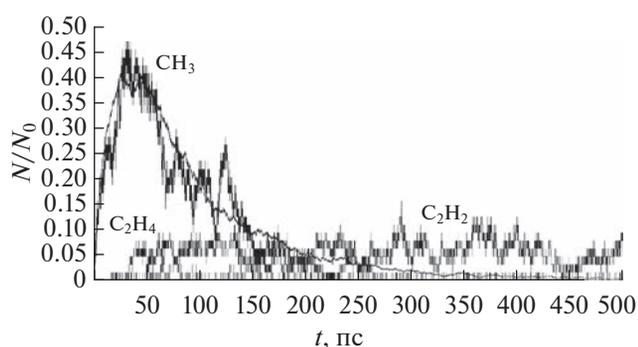


Рис. 3. Зависимости относительного количества продуктов разложения метана при $T = 4000$ К, $\rho = 0.05$ г/см³ на временном интервале 0–250 пс, $N_0 = 64$ молекулы метана; линия с малой амплитудой флуктуаций для CH_3 соответствует $N_0 = 1000$.

на наблюдается рост количества молекул CH_3 , который после достижения максимума сменяется снижением. Причем чем выше температура, тем короче интервал времени достижения максимума и тем больше количество образующихся радикалов (молекул) CH_3 . Времена достижения максимальной концентрации молекул CH_3 в высокоплотной системе ($\rho = 0.524$ г/см³) составляют 58 пс при $T = 2500$ К, 18 пс – 3000 К, 13 пс – 3500 К, 5 пс – 4000 К.

Одновременно с началом разложения молекул CH_3 наблюдается рост содержания этилена в системе. Дальнейшее уменьшение относительного количества молекул CH_3 сопровождается образованием молекул ацетилена. Затем количество молекул C_2H_4 начинает убывать и к моменту 85 пс этилен почти полностью исчезает из системы, образуя ацетилен C_2H_2 путем потери молекулы водорода. С ростом плотности скорость образования этилена увеличивается, а максимальная скорость образования молекул C_2H_4 достигается раньше, чем для низкоплотных систем.

Ацетилен, который образуется при распаде этилена, способствует образованию молекул водорода. Скорость увеличения содержания C_2H_2 в составе продуктов и максимальная интенсивность образования ацетилена оказываются ниже для систем с низкой плотностью. С ростом плотности скорости образования ацетилена оказываются выше, но величины максимального количества молекул ацетилена получаются ниже, чем для низкоплотных систем.

На рис. 1, 3 пунктиром показаны результаты расчетов МД с 1000 молекул CH_4 , которые согласуются с данными, полученными с меньшим числом молекул метана (64). Зависимости параметров от времени на рис. 3 представлены без сглаживания флуктуаций относительных количеств продуктов разложения метана, чтобы продемонстрировать согласие расчетных зависимостей для CH_3 с малым и большим количеством молекул метана. Таким образом доказывается достоверность проведенных МД-расчетов.

Образование крупных углеводородных наноструктур. Образование углеродных атомов происходит в результате распада молекул CH_4 при разрыве связей С–Н и образования новых связей С=С. Результаты МД-моделирования показывают, что молекулы C_2 начинают образовываться сразу в первые ~10–20 пс при разрушении молекул CH_4 . Образование атомов и димеров углерода ускоряется при распаде молекул ацетилена и этилена при высоких температурах. Поэтому наибольшее количество углерода наблюдается в системе с плотностью 0.05 г/см³ и $T = 4000$ К при $t \sim 1$ нс. С увеличением плотности системы образование димеров начинается раньше (при 0.2 г/см³ – 860 пс, а при 0.05 г/см³ – 970 пс), но максимальное количество молекул C_2 оказывается меньше, чем в низкоплотных системах.

К моменту времени 500–600 пс атомы углерода образуют нитевидные углеводородные структуры, показанные на рис. 4. Это этап кластеризации [17, 18]. Позднее из нитевидных кластеров свер-

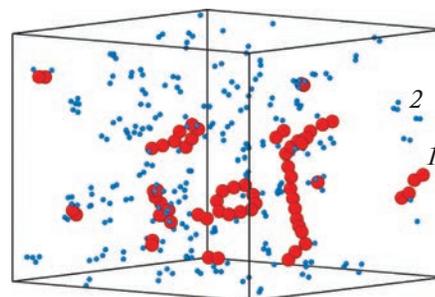


Рис. 4. Визуализация углеродных наноструктур для момента времени 900 пс при $\rho = 0.05$ г/см³, $T = 3500$ К: 1 – атомы углерода, 2 – атомы водорода.

Таблица 1. Крупные молекулы в системе на момент времени 1 нс

T, K	ρ , г/см ³	Молекула углеводорода
4000	0.204	C ₃₁ H ₁₀
	0.296	C ₄₄ H ₂₁
	0.524	C ₅₃ H ₃₂
3500	0.204	C ₂₆ H ₁₂
	0.296	C ₄₇ H ₁₉
	0.524	C ₅₂ H ₂₄

тываются кольца с разным числом атомов углерода. Так, к моменту времени 900 пс в системе образуются кольцо C₁₀H₂, молекула линейного вида C₂₀H₂ и молекулы водорода H₂. Со временем из-за столкновений кластеров кольца разрушаются и образуются снова.

В системе появляются крупные углеводородные молекулы. Пример такой молекулы показан на рис. 5. Молекула содержит в себе четыре кольцевые структуры из атомов углерода: одно кольцо из пяти атомов, два кольца из шести атомов и одно кольцо из десяти атомов. Такие молекулы существуют около 10–20 пс. Затем они распадаются на более мелкие фрагменты и образуются снова. С увеличением плотности в 10 раз заметно сокращается время образования многоатомных молекул углеводородов с кольцами из атомов углерода.

В крупных молекулах углеводородов (табл. 1), образующихся при увеличении температуры и плотности к моменту времени ~1 нс, число атомов углерода превышает количество атомов водорода в два раза и более.

По составу атомов такие молекулы подобны молекулам ПАУ [33–35], содержащим несколько ароматических колец из атомов углерода, образующих участки (сетки или листы) со структурой графена. Молекулы таких крупных углеводородов неста-

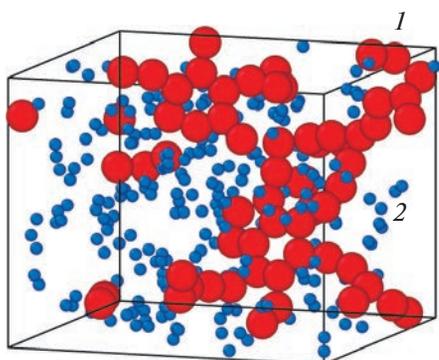


Рис. 5. Визуализация углеродных наноструктур при T = 4000 К и $\rho = 0.524$ г/см³ в момент времени ~255 пс: 1 – атомы углерода, 2 – атомы водорода.

бильны и распадаются при столкновениях. Но при последующих объединениях эти молекулы укрупняются за счет увеличения в их структуре количества ароматических колец из атомов С.

В дополнительных МД-расчетах термического разложения 1000 молекул метана с реакционно-силовыми полями ReaxFF_{CHO} и ReaxFF_{PAH} при постоянных значениях T = 4000 К и $\rho = 0.05$ г/см³ можно видеть образование коротких нитей из 2–4 атомов углерода и почти полное отсутствие колец и крупных углеводородных структур за время ~0.5 нс. При этих условиях и за то же время в расчетах с параметризацией ReaxFF-Ig наблюдается образование более длинных нитей из 7–11 атомов С и присоединившихся атомов Н. Также присутствуют 2–3 углеводородные структуры, полученные при соединении нескольких подобных нитей с образованием одного кольца из атомов углерода. С увеличением плотности скорость образования длинных нитей и многоатомных углеводородных структур увеличивается.

РЕЗУЛЬТАТЫ КВАЗИРАВНОВЕСНЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

Значения термодинамических параметров и состав продуктов термического разложения метана для плотности в диапазоне 0.05–0.524 г/см³ и температур в интервале 500–4000 К рассчитаны с применением программного комплекса термодинамических расчетов TDS [26].

Состав продуктов разложения метана при плотности 0.05 г/см³ в зависимости от температуры, полученный в результате термодинамического моделирования в предположении образования конденсированного наноуглерода, показан на рис. 6.

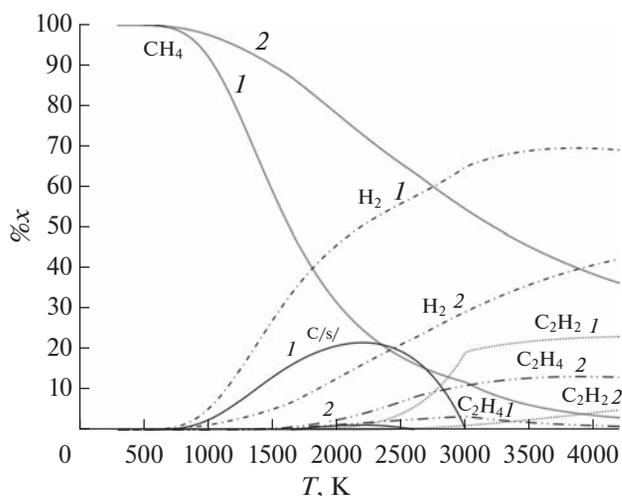


Рис. 6. Результаты квазиравновесного термодинамического расчета зависимости состава продуктов разложения метана (в мол. долях) от температуры для $\rho = 0.05$ (1) и 0.524 г/см³ (2).

Разложение метана с образованием наночастиц углерода и водорода начинается с $T \approx 500$ К и продолжается до окончания расчета при 4000 К. При этом мольные доли разложения CH_4 при промежуточных значениях температуры изменяются от нуля до ~ 0.955 для наименьшего значения плотности $\rho = 0.05$ г/см³ и до ~ 0.65 для максимальной величины $\rho = 0.524$ г/см³. С увеличением плотности уменьшается доля неразложившегося метана с ростом температуры.

Максимальное значение мольной доли образовавшегося водорода ~ 0.68 достигается при $T \approx 3500$ К и плотности 0.05 г/см³. С увеличением плотности до $\rho = 0.524$ г/см³ мольная доля H_2 снижается до ~ 0.4 при $T = 4000$ К.

Этилен начинает образовываться в заметных количествах при $T \geq 1500$ К. Интересно, что с увеличением плотности количество образовавшегося C_2H_4 с ростом температуры повышается и мольная доля этилена возрастает до максимального значения ~ 0.13 .

Ацетилен начинает образовываться при $T \approx 1700$ К. При $\rho = 0.05$ г/см³ количество образовавшегося C_2H_2 оказывается наибольшим и максимальная величина массовой доли ацетилена приближается к 0.2 . С ростом плотности количество образовавшегося C_2H_2 снижается и мольная доля едва достигает значения ~ 0.05 .

На рис. 7 показаны зависимости мольных долей наноуглерода, образующегося при разложении метана с различной плотностью, от температуры. С уменьшением плотности увеличивается количество образовавшегося наноуглерода с ростом температуры. С увеличением плотности повышаются температуры начала образования наноуглерода с $T = 600$ до 1200 К. Однако температура достижения максимальной концентрации

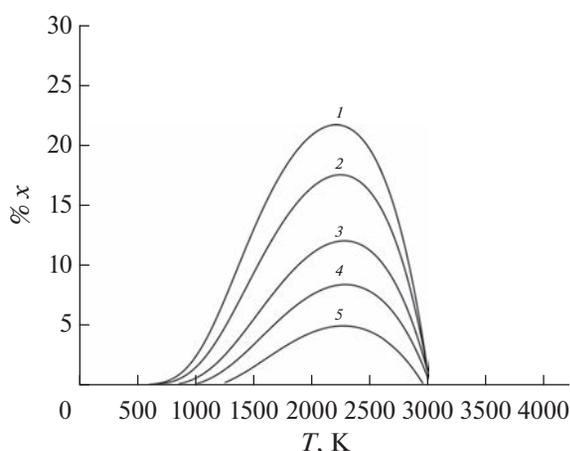
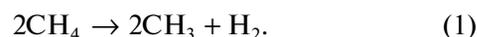


Рис. 7. Зависимости мольных долей нанодисперсного углерода от температуры в составе продуктов разложения метана при различных значениях плотности: 1 – $\rho = 0.05$ г/см³, 2 – 0.1, 3 – 0.204, 4 – 0.296, 5 – 0.4.

углерода в смеси продуктов $T \approx 2300$ К и температура его полного исчезновения $T \approx 3000$ К не зависят от плотности. Рост плотности ведет к снижению интенсивности образования наноуглерода до почти полного его исчезновения при плотности более 0.524 г/см³.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Начальный этап разложения метана. Результаты МД-моделирования показывают, что возникновение водорода H_2 происходит при диссоциации CH_4 в результате столкновений молекул друг с другом и с образовавшимися атомами Н по реакции



Это подтверждается результатами МД-моделирования на рис. 1, откуда видно, что уменьшение количества молекул метана и прирост молекул водорода происходят одновременно.

После достижения максимума количество молекул CH_3 начинает уменьшаться вследствие образования этилена. Можно предположить, что две молекулы CH_3 образуют одну молекулу этилена и молекулу водорода согласно реакции



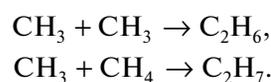
Данное предположение аргументируется продолжением роста содержания водорода даже на последних стадиях разложения, когда молекул метана остается мало.

Дальнейшее уменьшение количества молекул CH_3 сопровождается образованием молекул ацетилена:



Этилен не исчезает из системы и вместе с ацетиленом остается на постоянном уровне, что приводит к дальнейшему снижению количества молекул CH_3 . Затем количество молекул C_2H_4 начинает убывать – они почти полностью исчезают из системы, образуя C_2H_2 путем потери молекулы водорода в этилене (3). Реакции (2), (3) поддерживают содержание водорода на постоянном уровне даже после окончания разложения метана.

Рассмотрен вариант, при котором две молекулы CH_3 или молекулы CH_3 и CH_4 образуют молекулу C_2H_6 или C_2H_7 соответственно:



Однако результаты МД-моделирования показали, что эти химические реакции протекают, но количество образующихся по ним молекул C_2H_6 и C_2H_7 незначительно, поэтому данный механизм не является основополагающим для расходования молекул CH_3 .

Полученные результаты МД-моделирования позволяют оценить энергию активации мономолекулярной химической реакции (1) разложения метана. Для этого рассчитаны значения констант мономолекулярной химической реакции (1) при различных температурах по закону Аррениуса. Рассчитанные здесь значения констант химической реакции $k = 10^{10}$ для $T = 3250$ К согласуются с экспериментальными данными [36, 37] и расчетными величинами $k = 10^{10} - 10^{11}$ для $T = 3000$ К [19, 38].

Зависимость логарифмов констант скоростей химической реакции от обратной температуры является линейной в рассматриваемом диапазоне температур 3200–3800 К. Это означает, что механизмы разложения в данном диапазоне температур идентичны. Наклон прямой, определяющий зависимость логарифма константы скорости химической реакции от обратной температуры, пропорционален энергии активации процесса разложения метана, которая равна $E_{\text{акт}} = 99$ ккал/моль. Результаты экспериментальных исследований пиролиза метана дают среднюю величину $E_{\text{акт}}^{\text{эксп}} = 97.3$ ккал/моль с разбросом значений 90–101 ккал/моль [6, 7, 10].

Дальнейшее уменьшение количества этилена C_2H_4 до полного исчезновения из системы приводит к образованию ацетилена C_2H_2 путем потери молекулы водорода. Позднее появляется бензол — промежуточный продукт, важный для образования конденсированного углерода.

Нити из атомов углерода образуются ко времени ~500 пс. Присоединение атомов водорода и молекул легких углеводородов CH , CH_2 , CH_3 к таким углеродным нитям ограничивает их рост и способность к свертыванию в кольца.

Кольца из углеродных атомов и молекул легких углеводородов, радикалов и водорода начинают объединяться и образовывать крупные молекулы ПАУ после 500 пс [39–41]. Количество атомов С в таких молекулах C_nH_m всегда превышает число атомов Н в 2–4 раза ($n > m$). Экспериментальные исследования [40, 41] показали образование графита и сажи при высоких плотностях и температурах из ПАУ. В [42] на основе методов инфракрасной абсорбции, рамановской спектроскопии и рентгеновской дифракции обнаружено

присутствие ПАУ в процессе образования наночастиц алмаза при распаде молекул CH_4 в ударных волнах при $P \geq 9$ ГПа. Крупные молекулы с высоким содержанием атомов углерода нестабильны. Они быстро распадаются и образуются снова с большим числом атомов. В [43] указано, что при $T \geq 2500$ К все ПАУ становятся химически активными (химическая сорбция), что приводит к их росту через объединение и образование крупных молекул углеводородов — зародышей графита.

Сопоставление результатов термодинамического моделирования и МД-расчетов. Прямое сравнение результатов МД-моделирования и термодинамических расчетов невозможно из-за совершенно разных времен процессов разложения CH_4 и разных составов продуктов разложения метана в этих методах. В термодинамических расчетах значения давления и других термодинамических параметров взаимосогласованы с составом продуктов для каждого значения температуры и плотности в предположении образования нанодисперсного углерода с частицами размером ~5 нм. Отметим, что в составах продуктов, полученных на основе МД-моделирования, конденсированных продуктов, состоящих только из атомов углерода, нет.

В табл. 2 представлены значения давления P , полученные из МД-расчетов для задач разложения метана с заданными величинами температуры T в диапазоне $2500 \leq T \leq 4000$ К и плотности ρ и квазиравновесных термодинамических расчетов в области $500 \leq T \leq 4000$ К для $\rho = 0.05, 0.204, 0.296, 0.524$ г/см³. В каждой ячейке приведены расчетные значения давления TDS/MD ReaxFF-Ig, разделенные косой чертой.

Расчетные давления при разложении метана в условиях постоянных значений температуры и плотности одного порядка согласуются в пределах 10% (табл. 2). При $\rho = 0.524$ г/см³ происходит двукратный рост давления при увеличении температуры на 1500 К.

В квазиравновесных термодинамических расчетах степень разложения метана увеличивается с ростом температуры $500 \leq T \leq 4000$ К во всем диапазоне плотностей. При высоких температурах ($T > 3500$ К) результаты термодинамических и МД-расчетов имеют близкие интенсивности разло-

Таблица 2. Результаты квазиравновесных термодинамических и МД-расчетов разложения метана при постоянных значениях температуры и плотности

ρ , г/см ³	P , атм							
	500 К	1000 К	1500 К	2000 К	2500 К	3000 К	3500 К	4000 К
0.524	9260	14610	19120	23830	28890/26000	34400/34600	40390/45400	46680/50500
0.296	1460	3260	5040	7080	9370/7800	12060/12800	15260/16300	18570/19000
0.204	690	1650	2690	394750	5390/4400	7150/7700	9200/9700	11250/11200
0.050	130	290	500	800	1130	1500/1050	1880/1700	2230/2250

жения метана, а при низких температурах расчеты по этим методикам различаются больше. То же наблюдается с образованием молекул водорода.

Результаты МД-расчетов показывают, что с ростом плотности при высоких температурах скорость разложения метана уменьшается и время полного разложения CH_4 возрастает в ~ 2 раза. В то время как в квазиравновесных расчетах в таких условиях значительная часть CH_4 (около 0.35 мол. долей) не реагирует.

Результаты квазиравновесных термодинамических расчетов показывают, что разложение метана начинается при гораздо более низких температурах ($T \approx 500$ К) и давлениях ($130 \leq P \leq 9260$ атм) по сравнению с МД-моделированием при $T \approx 2500$ К и $4400 \leq P \leq 26000$ атм для рассмотренных значений плотности (табл. 2). При значениях параметров, близких к началу разложения метана в МД-расчетах, значительная часть молекул CH_4 уже распалась, и масса наноконденсированной фазы значительно снизилась из-за перехода атомов С из конденсированной нанофазы углерода в газообразные углеводородные продукты, такие как этилен и ацетилен. С ростом температуры возрастает количество молекул ацетилена, что согласуется с экспериментальными данными [44, 45]. Этим квазиравновесный расчет отличается от МД-моделирования.

В [8, 45–47] показано, что начало химических реакций для многих органических жидкостей, определяемое по отклонению ударной адиабаты с химическим реагированием от “замороженной” адиабаты (для непрореагировавшего вещества), наблюдается в пикосекундном масштабе при более высоких перепадах давления на фронтах ударных волн [48], создаваемых разрядами мощных лазеров, чем в экспериментах с метанием, взрывом или газовой пушкой, выполняемых в длительных наносекундных и микросекундных масштабах. Другими словами, МД-расчеты предсказывают более интенсивные ударные волны для инициирования химических реакций при пикосекундных масштабах вычислений, для которых требуются более высокие значения температур и давлений ударных волн, чем при наносекундных регистрациях.

Высокие расчетные значения температур и давлений начала разложения метана в неравновесных расчетах МД объясняются их малой длительностью и короткими расстояниями, для которых проведены вычисления. Поэтому термодинамические расчеты разложения метана (близкие к квазиравновесным состояниям, достигаемым за длительное время) начинаются при более низких значениях температур и давлений. Эти параметры начала разложения метана близки к значениям, полученным в экспериментах [2–4, 6] по пиролизу метана при нормальных давлениях за миллисекундные и более длительные времена.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Результаты МД-моделирования в данной работе, полученные за очень короткие времена, при высоких плотностях в основном согласуются по промежуточным продуктам и установленной последовательности химических реакций на начальном этапе разложения метана с детальными химическими механизмами термического разложения CH_4 в экспериментальных и теоретических работах при высоких температурах [7–10, 19, 37, 38] и нормальных и низких давлениях.

2. МД-расчеты позволили установить последовательность формирования углеводородных структур в продуктах разложения метана от соединения отдельных атомов углерода в нити, свертывание их в кольца и соединение в крупные многоатомные и многокольцевые структуры вместе с атомами и молекулами водорода и легких углеводородов — ПАУ. Дальнейшему укрупнению углеводородов препятствуют атомы водорода и легкие углеводородные молекулы из продуктов разложения метана, которые заполняют свободные связи углеродных атомов и замедляют образование структур углеводородных макромолекул, что согласуется с выводами [19, 20].

В авторских и других современных МД-расчетах термического разложения углеводородов образования структуры конденсированного наноконденсированного углерода не наблюдалось. В лучшем случае можно говорить только о начале процесса нуклеации конденсированной фазы при объединении нескольких ПАУ в одну наноструктуру. В [43] сделан вывод об образовании сажи вследствие химического реагирования ПАУ при высоких температурах.

Рассмотренные в работе параметризации реакционно-силового поля ReaxFF-Ig , $\text{ReaxFF}_{\text{СНО}}$ и $\text{ReaxFF}_{\text{РАН}}$, вероятно, не предназначены для моделирования структуры конденсированного углерода в смеси газообразных продуктов термического разложения метана, присоединяющихся к свободным связям атомов углерода и препятствующих образованию структуры графита.

3. Методики неравновесного МД-моделирования и квазиравновесных термодинамических расчетов относятся к крайним вариантам получения информации о параметрах и составе продуктов термического разложения метана. Несмотря на один порядок расчетных значений давления в этих методиках, состав продуктов разложения метана заметно различается в них.

Квазиравновесные термодинамические и МД-расчеты показывают, что для образования промежуточных углеводородных продуктов при разложении метана температура оказывается более важным параметром, чем плотность.

4. Результаты МД-моделирования превышают пороговые значения температур начала терми-

ческого разложения метана при заданных величинах температуры и плотности по сравнению с экспериментальными данными, полученными с ударными волнами, возбуждаемыми взрывами энергетических веществ или выстрелами газовых пушек, и результатами квазиравновесных термодинамических расчетов.

Основной причиной этого различия являются недостаточно протяженные пространственные масштабы и длительность МД-расчетов, которые не воспроизводят медленные химические реакции в продуктах разложения метана. Квазиравновесные термодинамические расчеты разложения метана начинаются при более низких значениях температуры по сравнению с МД-моделированием. По-видимому, реальный процесс разложения метана в рассматриваемой модельной постановке должен быть ближе к результатам квазиравновесного расчета, чем неравновесного МД-моделирования, которое необоснованно завышает температуры начала разложения метана.

5. Рассчитанные в [19] с реакционно-силовым полем ReaxFF временные зависимости количественных характеристик термического разложения метана (максимальные и минимальные значения, степени разложения и образования, выходы на плато количества молекул и атомов промежуточных продуктов и метана), а также расчеты с параметризациями ReaxFF_{CHO} и ReaxFF_{PAH} заметно превышают по длительности значения, полученные в настоящих МД-расчетах с реакционным полем ReaxFF-1g. Следовательно, силовое поле ReaxFF-1g сокращает на ~ 50–100% длительность характерных параметров разложения и образования промежуточных продуктов разложения метана по сравнению с рассмотренными в данной работе параметризациями. В [18] также отмечаются заметные различия в качественном описании и количественных характеристиках процессов образования углеродных наночастиц, моделируемых МД-расчетами с разными реакционными силовыми полями и даже их параметризациями. Это указывает на необходимость тщательного сравнения и валидации реакционных силовых полей при МД-моделировании.

В то же время результаты МД-моделирования, выполненные с использованием ReaxFF-1g в многочисленных статьях по расчету критических параметров для начала разложения органических и энергетических веществ в ударных волнах [45, 48], согласуются с экспериментальными значениями, полученными в ударных волнах, генерируемых лазерными разрядами [49].

Следовательно, короткие неравновесные МД-моделирования на основе параметризации ReaxFF-1g достоверны и могут применяться для предсказания характеристик термического разложения органических веществ при высоких температурах и плотностях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение с ОИВТ РАН № 075-15-2020-785 от 23 сентября 2020 г.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gautier M., Rohani V., Fulcheri L.* Direct Decarbonization of Methane by Thermal Plasma for the Production of Hydrogen and High Value-added Carbon Black // *Int. J. Hydrog. Energy.* 2017. V. 42. № 47. P. 28140.
2. *Kevorkian V., Heath C.E., Boudart M.* The Decomposition of Methane in Shock Waves // *J. Phys. Chem.* 1960. V. 64. № 8. P. 964.
3. *Kozlov G.I., Knorre V.G.* Single-pulse Shock tube Studies on the Kinetics of the Thermal Decomposition of Methane // *Combust. Flame.* 1962. V. 6. P. 253.
4. *Khan M.S., Crynes B.L.* Survey of Recent Methane Pyrolysis Literature // *Ind. Eng. Chem.* 1970. V. 62. № 10. P. 54.
5. *Hartig R., Troe J., Wagner H.G.* Thermal Decomposition of Methane behind Reflected Shock Waves // *Symp. Combust.* 1971. V. 13. № 1. P. 147.
6. *Chen C.J., Back M.H.* The Thermal Decomposition of Methane. 1. Kinetics of the Primary Decomposition to C₂H₆ + H₂; Rate Constant for the Homogeneous Unimolecular Dissociation of Methane and Its Pressure Dependence // *Can. J. Chem.* 1975. V. 53. P. 3580.
7. *Hidaka Y., Nakamura T., Tanaka H. et al.* High Temperature Pyrolysis of Methane in Shock Waves. Rates for Dissociative Recombination Reactions of Methyl Radicals and Propyne Formation Reaction // *Int. J. Chem. Kinet.* 1990. V. 22. P. 701.
8. *Holmen A., Olsvik O., Rokstad O.A.* Pyrolysis of Natural-gas Chemistry and Process Concepts // *Fuel Process. Technol.* 1995. V. 42. № 2–3. P. 249.
9. *Kee R.J., Rupley F.M., Miller J.A. et al.* CHEMKIN Collection, Release 3.5. San Diego, CA: Reaction Design, Inc., 2000.
10. *Abbas H.F., Daud W.W.* Hydrogen Production by Methane Decomposition: a Review // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2010. V. 35. № 3. P. 1160.
11. *Pinilla J.L., Suelves I., Lázaro M.J., Moliner R.* Kinetic Study of the Thermal Decomposition of Methane Using Carbonaceous Catalysts // *Chem. Eng. J.* 2008. V. 138. P. 301.
12. *Gaudernack B., Lynum S.* Hydrogen from Natural Gas without Release of CO₂ to the Atmosphere // *Int. J. Hydrogen Energy.* 1998. V. 23. № 12. P. 1087.
13. *Fulcheri L.* Direct Decarbonization of Methane by Thermal Plasma for the Synthesis of Carbon Black and Hydrogen // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2017. V. 42. № 47. P. 28140.
14. *Bogana M.P., Colombo L.* Atomic Scale Simulations of Vapor Cooled Carbon Clusters // *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* 2007. V. 86. № 3. P. 275.
15. *Yamaguchi Y., Maruyama S.* A Molecular Dynamics Simulation of the Fullerene Formation Process // *Chem. Phys. Lett.* 1998. V. 286. P. 336.
16. *Nyden M.R., Stolarov S.I., Westmoreland P.R., Guo Z.X., Jee C.* Applications of Reactive Molecular Dynamics to the Study of the Thermal Decomposition of Polymers and Nanoscale Structures // *Matter. Sci. Eng. A.* 2004. V. 365. P. 114.

17. *Galiullina G.M., Orekhov N.D., Stegailov V.V.* Nucleation of Carbon Nanostructures: Molecular Dynamics with Reactive Potentials // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2016. V. 774. 012033.
18. *Ostroumova G., Orekhov N., Stegailov V.* Reactive Molecular-dynamics Study of Onion-like Carbon Nanoparticle Formation // *Diamond Relat. Mater.* 2019. V. 94. P. 14.
19. *Lummen N.* REAX FF-molecular Dynamics Simulations of Non-oxidative and Non-catalysed Thermal Decomposition of Methane at High Temperatures // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010. V. 12. P. 7873.
20. *Lummen N.* Aggregation of Carbon in an Atmosphere of Molecular Hydrogen Investigated by REAXFF-molecular Dynamics Simulations // *Comput. Mater. Sci.* 2010. V. 49. P. 243.
21. *Liu L., Liu Y., Zybin S.V., Sun H., Goddard III W.A.* Reaxff-1g: Correction of the REAXFF Reactive Force Field for London Dispersion, with Applications to the Equations of State for Energetic Materials // *J. Phys. Chem. A.* 2011. V. 115. P. 11016.
22. LAMMPS – A Flexible Simulation Tool for Particle-based Materials Modeling at the Atomic, Meso, and Continuum Scales. <https://www.lammps.org/>
23. *Chenoweth K., Van Duin A.C.T., Goddard W.A.I.* ReaxFF Reactive Force Field for Molecular Dynamics Simulations of Hydrocarbon Oxidation // *J. Phys. Chem. A.* 2008. V. 112. № 5. P. 1040.
24. *Mao Q., Ren Y., Luo K.H., van Duin A.* Dynamics and Kinetics of Reversible Homo-molecular Dimerization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons // *J. Chem. Phys.* 2017. V. 147. P. 244305.
25. *Van Duin A.C.T., Dasgupta S., Lorant F., Goddard III W.A.* Reaxff: A Reactive Force Field for Hydrocarbons // *J. Phys. Chem. A.* 2001. V. 105. P. 9396.
26. *Victorov S.B., El-Rabii H., Gubin S.A., Maklashova I.V., Bogdanova Yu.A.* An Accurate Equation-of-state Model for Thermodynamic Calculations of Chemically Reactive Carbon-containing Systems // *J. Energ. Mater.* 2010. V. 28. P. 35.
27. *Kang H.S., Lee C.S., Ree T., Ree F.H.* A Perturbation Theory of Classical Equilibrium Fluids // *J. Chem. Phys.* 1985. V. 82. № 1. P. 414.
28. *Богданова Ю.А., Губин С.А., Викторов С.Б., Губина Т.В.* Теоретическая модель уравнения состояния двухкомпонентного флюида с потенциалом ϵ_r-6 на основе теории возмущений // *ТВТ.* 2015. Т. 53. № 4. С. 506.
29. *Губин С.А., Маклашова И.В.* Термодинамические условия синтеза алмазов // V Междун. конф. “Лазерные, плазменные исследования и технологии” ЛАПЛАЗ-2019. Сб. науч. тр. М.: НИЯУ МИФИ, 2019. С. 277.
30. *Губин С.А., Джелилова Е.И., Маклашова И.В.* Влияние формы и размера наночастиц на фазовую диаграмму углерода // *Горение и взрыв.* 2014. Т. 7. С. 226.
31. *Glosli J.N., Ree F.H.* Liquid-liquid Phase Transformation in Carbon // *Phys. Rev. Lett.* 1999. V. 82. № 23. P. 4659.
32. *Одицов В.В., Губин С.А., Пепекин В.И., Акимова Л.Н.* Определение формы и размера кристаллов алмаза за детонационной волной в конденсированных взрывчатых веществах II // *Хим. физика.* 1991. Т. 10. № 5. С. 687.
33. *Wentorf Jr. R.H.* The Behavior of Some Carbonaceous Materials at Very High Pressures and High Temperatures // *J. Phys. Chem.* 1965. V. 69. P. 3063.
34. *Bohme H., Jander H., Tanke D.* PAH Growth and Soot Formation in the Pyrolysis of Acetylene and Benzene at High Temperature and Pressures: Modeling and Experiment // *Symp. (Int.) Combust.* 1998. V. 27. № 1. P. 1605.
35. *Chanyshv A.D., Litasov K.D., Shatskiy A. et al.* Oligomerisation and Carbonization of Polycyclic Hydrocarbons at High-pressure Temperature // *Carbon.* 2015. V. 84. P. 225.
36. *Kim K.S., Seo J.H., Nam J.S., Ju W.T., Hong S.H.* Production of Hydrogen and Carbon Black by Methane Decomposition Using DC-RF Hybrid Thermal Plasmas // *IEEE Trans. Plasma Sci.* 2005. V. 33. P. 813.
37. *Dean A.J., Hanson R.K.* CH and C-atom Time Histories in Dilute Hydrocarbon Pyrolysis: Measurements and Kinetics Calculations // *Int. J. Chem. Kinet.* 1992. V. 24. P. 517.
38. *Guéret C., Daroux M., Billaud F.* Methane Pyrolysis: Thermodynamics // *Chem. Eng. Sci.* 1997. V. 52. P. 815.
39. *Michael J.V., Lim K.P., Kiefer J.H., Kumaran S.S.* Thermal Decomposition of Carbon Tetrachloride // *J. Phys. Chem.* 1993. V. 97. P. 1914.
40. *Davydov V.A., Rakhmanina A.V., Agafonov V. et al.* Conversion of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons to Graphite and Diamond at High Pressures // *Carbon.* 2004. V. 42. P. 261.
41. *Sabbah H., Biennier L., Klippenstein S.J., Sims I.R., Rowe B.R.* Exploring the Role of PAHs in the Formation of Soot: Pyrene Dimerization // *J. Phys. Chem. Lett.* 2010. V. 1. № 19. P. 2962.
42. *Gebbie M.A., Ishewata H., McQuade P.J. et al.* Experimental Measurements of the Diamond Nucleation Landscape Reveals Classical and Nonclassical Features // *PNAS.* 2018. V. 115. № 33. P. 8284.
43. *Mao Q., Van Duin A.C.T., Luo K.H.* Formation of Incipient Soot Particles from Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: a Reaxff Molecular Dynamics Study // *Carbon.* 2017. V. 121. P. 380.
44. *Lumen A., Holmen O.A., Rokstad O.A., Solbakken A.* High-temperature Pyrolysis of Hydrocarbons. I. Methane to Acetylene // *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 1976. V. 15. P. 439.
45. *Martínez E., Perriot R., Kober E.M.* Parallel Replica Dynamics Simulations of Reactions in Shock Compressed Liquid Benzene // *J. Chem. Phys.* 2019. V. 150. 244108.
46. *Moore D.S.* Shock Physics at the Nanoscale // *J. Opt. Soc. Am. B.* 2018. V. 35. № 10. B1.
47. *Cawkwell M.J., Niklasson M.N., Dattelbaum D.M.* Extended Lagrangian Born–Oppenheimer Molecular Dynamics Simulations of the Shock-induced Chemistry of Phenylacetylene // *J. Chem. Phys.* 2015. V. 142. 064512.
48. *Mahbubul I., Strachan A.* Decomposition and Reaction of Polyvinyl Nitrate under Shock and Thermal Loading: a REAXFF Reactive Molecular Dynamics Study // *J. Phys. Chem. C.* 2017. V. 121. P. 22452.
49. *Brown K.E., Mcgrane S.D., Bolme C.A., Moore D.S.* Ultrafast Chemical Reactions in Shocked Nitromethane Probed with Dynamic Ellipsometry and Transient Absorption Spectroscopy // *J. Phys. Chem. A.* 2014. V. 118. P. 2559.