

5. H. Ono, K. Matsuura. Text. Res. J., 1977, 47, 3, 242.
6. Энциклопедия полимеров. Т. 3. М.: Советская энциклопедия, 1977.
7. K. Akita, T. Hirano, T. Koshida. J. Fac. Eng., Univ. Tokyo, Ser. A, 1977, 15, 70.

Поступила в редакцию 24/VI 1985,  
после доработки — 3/IX 1985

## ОБРАЗОВАНИЕ ПИРОУГЛЕРОДА ИЗ МЕТАНА И АЦЕТИЛЕНА ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 1350—1500°C

Э. Ф. Арефьева, П. А. Теснер  
(Москва)

Образование сажи при горении и термическом разложении углеводородов имеет большое техническое и экологическое значение. Этому вопросу посвящено много работ и специальных обзоров [1, 2], однако степень его изученности совершенно недостаточна.

Образование пироуглерода при термическом разложении углеводородов на поверхности имеет самостоятельное значение и тесно связано с образованием сажи, так как является аналогом роста сажевых частиц. При этом, поскольку масса зародышей сажевых частиц ничтожна, именно рост частиц определяет возникновение из молекул газовой фазы основной массы твердого углерода в виде сажи.

Формальная кинетика образования пироуглерода для ряда индивидуальных углеводородов достаточно исследована [3, 4]. Показано, что образование пироуглерода по отношению к концентрации углеводорода подчиняется кинетике первого порядка. Кинетические константы для метана и ацетилена, которые при высоких температурах являются основными углеводородами, существующими в газовой фазе, выражаются следующими уравнениями:

метан ( $T = 650 \div 1300^\circ\text{C}$ )

$$k = 8,0 \cdot 10^{-3} \exp(-272000/RT) \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}), \quad (1)$$

ацетилен ( $T = 550 \div 1100^\circ\text{C}$ )

$$k = 8,17 \cdot 10^{-7} \exp(-138000/RT) \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}). \quad (2)$$

Настоящая работа выполнена для выяснения применимости приведенных выше уравнений для более высоких температур в условиях, приближающихся к сажеобразованию, но еще в отсутствие сажевых частиц. Для этого исследована кинетика образования пироуглерода из метана и ацетилена при  $T = 1350 \div 1500^\circ\text{C}$ .

Опыты проводили в условиях потока при атмосферном давлении. Для уменьшения влияния газофазных реакций применяли реакционные трубки диаметром 1 мм в виде двухканальных соломок из окиси алюминия для термонар. Температуру контролировали при помощи термонары ПР 30/6, установленной снаружи реакционной трубки в зоне  $T = \text{const}$  длиной 40 мм. Предварительными измерениями показано, что разница показаний термонар, установленных внутри и снаружи трубки, составляет  $7-10^\circ$ , что учтено при оценке температуры реакции.

Опыты проводили со смесями углеводород — аргон и углеводород — водород. Расход смеси в основных опытах  $1200 \text{ см}^3/\text{мин}$  (для одного канала соломки). При этом давление перед реакционной трубкой составляло  $0,12-0,12 \text{ МПа}$ ; к концу опыта оно достигало  $0,17-0,18 \text{ МПа}$ . Продолжительность опытов с метаном  $90-660 \text{ мин}$ , с ацетиленом —  $40-440 \text{ мин}$ .

Метан практически не содержал других углеводородов и очистке не подвергался. Ацетилен очищали от паров ацетона и сернистых соединений пропусканием через активированный уголь и гранулированную ще-

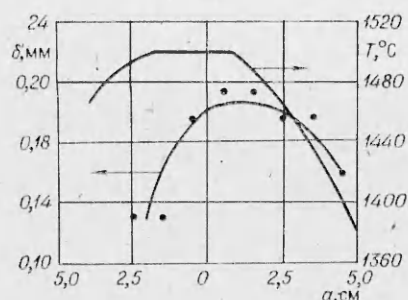


Рис. 1. Температурное поле печи и распределение толщины слоя пироуглерода по длине реакционной зоны ( $a$  — расстояние от центра печи). Расход смеси  $Q = 1200$  см<sup>3</sup>/мин, продолжительность опыта 660 мин.

лочь. Для очистки аргона и водорода от следов кислорода применяли никель-хромовый катализатор.

Смеси газов составляли по реометрам, отходящий газ анализировали хроматографически. В работе использовали хроматограф ЛХМ-8МД, модель 1. Водород, метан, азот, кислород анализировали на колонке диаметром 3 мм, длиной 2 м, заполненной молекулярными ситами 13 X; этан, этилен и ацетилен — на колонке диаметром 3 мм, длиной 4 м, заполненной силикагелем «Силохром-80».

Скорость образования пироуглерода определяли по толщине пленки на стенках реакционной трубки. Для этого последнюю после опыта разрезали алмазным кругом на отрезки длиной 10 мм и в оптическом микроскопе при 60-кратном увеличении измеряли толщину слоя  $\delta$ . Для расчетов брали среднюю по зоне постоянной температуры толщину слоя, при этом плотность пироуглерода принимали равной 2 г/см<sup>3</sup>.

Фотографирование слоя пироуглерода в поляризованном свете показало характерную конусную структуру.

На рис. 1 показано температурное поле печи и изменение  $\delta$  по длине реакционной зоны для опыта с метаном в смеси с аргоном (объемное содержание метана  $c = 0,8\%$ ) при  $T = 1500^\circ\text{C}$ . Видно, что кривая распределения толщины пленки повторяет температурное поле печи и что основное количество пироуглерода образуется в зоне максимальной температуры. Максимум этой кривой несколько сдвинут в направлении газового потока. Основные результаты представлены на рис. 2 в виде отношения ( $K$ ) найденной экспериментально скорости образования пироуглерода и рассчитанной по уравнениям (1), (2). Анализ рис. 2 показывает, что результаты существенно отличаются от простых кинетических закономерностей, найденных для метана и ацетилена в указанных выше температурных пределах. Наблюдается отклонение от расчета по кинетическим уравнениям (1), (2), особенно значительное при малой концентрации углеводорода. Следовательно, имеет место значительное увеличение скорости образования пироуглерода, тем большее, чем меньше концентрация углеводорода, и реакция при этом перестает подчиняться кинетике первого порядка. Особенно высокая скорость зафиксирована для метана в опытах с аргоном. При концентрации метана в аргоне 20–50%  $K = 0,6 \div 1,5$ , т. е. отклонение от расчета составляет  $\pm 50\%$ ; при  $c = 0,8\%$   $K = 14$ . Для ацетилена в смеси с аргоном характер зависимости такой же, как для метана:  $K = 3 \div 4$  и 8 при  $c = 6 \div 10$  и 1,37% соответственно.

Замена аргона на водород приводит к резкому снижению наблюдаемого эффекта. В случае концентрации метана в водороде 0,8%  $K = 2$ , а при  $c = 40\%$   $K = 0,5$ . Для смеси ацетилен — водород скорость реакции

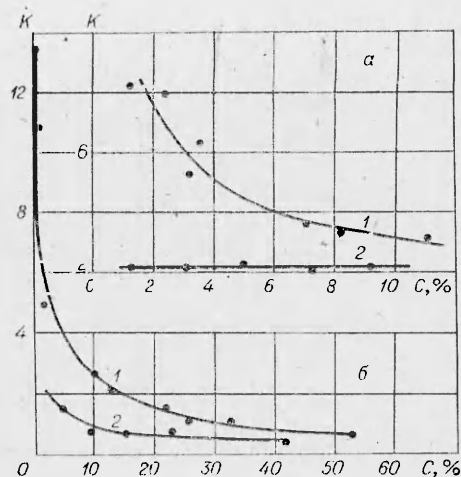


Рис. 2. Отношение экспериментально найденной скорости образования пироуглерода к рассчитанной по уравнениям (1) (б) и (2) (а) для смесей ( $Q = 1200$  см<sup>3</sup>/мин):

а) 1 — ацетилен — аргон, 2 — ацетилен — водород ( $T = 1350^\circ\text{C}$ ); б) 1 — метан — аргон, 2 — метан — водород ( $T = 1500^\circ\text{C}$ ).

Таблица 1

Скорость образования пироуглерода из ацетилена в смеси с аргоном

$T_0, ^\circ\text{C}$	с, %	$k \cdot 10^{11}, \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па})$		К
		Эксперимент	Расчет	
1300	4,1	11,6	4,58	2,55
1350	2,7	22,5	6,34	3,60
1400	2,7	41,8	8,61	4,92
1450	1,9	83,7	11,48	7,29

Таблица 2

Состав газа пиролиза

$c_{\text{C}_2\text{H}_2}, \%$	$c_i, \%$			М	R, %
	$\text{H}_2$	$\text{C}_2\text{H}_4$	$\text{C}_2\text{H}_2$		
0,8	0,35	—	—	3,6	0,25
2,2	0,56	—	—	6,0	0,34
5,3	0,63	—	—	7,8	0,41
10,2	2,84	сл.	—	6,8	2,71
22,1	4,35	0,22	0,46	10,2	3,16
32,8	5,60	0,38	0,54	10,5	4,02
52,8	5,40	0,72	0,50	8,7	3,63

подчиняется кинетике первого порядка, и для всех исследованных концентраций  $K = 2$ .

В табл. 1 приведены результаты, полученные для ацетилена при различных температурах. Они показывают, что отношение  $K$  тем больше, чем выше температура.

Результаты газового анализа для опытов со смесью метан — аргон приведены в табл. 2. При низкой концентрации метана газ пиролиза содержит только водород, а когда  $c_{\text{C}_2\text{H}_2} > 10\%$ , в газе обнаружены также этилен и ацетилен. Величина  $c_{\text{H}_2}$  в газе пиролиза во всех случаях выше концентрации, соответствующей стехиометрическому количеству образовавшегося пироуглерода и углерода в виде этилена и ацетилена. В табл. 2 приведены отношение  $M$  и разность  $R$  этих концентраций. При  $c_{\text{C}_2\text{H}_2} = 0,8 \div 52,8\%$   $M = 3,6 \div 10$ .

Для опытов с ацетиленом  $c_{\text{H}_2} = 0,07$  и  $0,46\%$  при  $c_{\text{C}_2\text{H}_2} = 1,37$  и  $11,0\%$ . При этом  $M = 2,6$  и  $5,0$ . Наличие во всех случаях в системе «избыточного» водорода (см. табл. 2) можно объяснить газофазным синтезом более тяжелых, чем метан и ацетилен, углеводородов (конденсированная ароматика и полиацетиленовые углеводороды), которые не определялись хроматографически.

Расчет степени разложения исходного углеводорода по выходу пироуглерода и данным газового анализа (см. табл. 2) показал следующее. В опытах с метаном наибольшая степень разложения  $20\%$  соответствует концентрации метана в смеси с аргоном  $0,8\%$ , из них  $5\%$  — за счет образования пироуглерода и  $15\%$  — за счет избыточного водорода. При  $c_{\text{C}_2\text{H}_2} = 52,8\%$  степень разложения составила  $10\%$ , а в опытах с ацетиленом во всех случаях она не превышала  $10\%$ .

### Обсуждение результатов

Если учесть, что для расчета скорости образования пироуглерода по уравнениям (1), (2), при температуре  $1500^\circ\text{C}$  для метана и  $1350^\circ\text{C}$  для ацетилена была осуществлена экстраполяция констант на  $200$  и  $250^\circ\text{C}$  соответственно, то наблюдаемое (для смесей углеводород — аргон при концентрации углеводорода выше  $10\%$  и для смесей углеводород — водород с любым содержанием углеводорода) расхождение экспериментально найденной и расчетной скорости образования пироуглерода можно признать незначительным. Однако при концентрации углеводорода в аргоне  $\sim 1\%$  скорость образования пироуглерода превышает расчетную на порядок.

Для объяснения наблюдаемой высокой скорости процесса наличием в газовой фазе конденсированной ароматики в опыте с метаном (его доля в аргоне  $0,8\%$ ) выполнены следующие расчеты, основанные на предположении, что промежуточным продуктом образования пироуглерода является антрацен. По концентрации «избыточного» водорода найдено содержание антрацена на выходе из реакционной зоны —  $0,011\%$ .

По разности между фактически полученным пироуглеродом и рассчитанным по константе для метана (уравнение (1)) распределено количество антрацена, превратившегося в ходе реакции в пироуглерод, — 0,0036%. Таким образом, содержание антрацена в начале реакционной зоны составило 0,0146%, а среднее значение по длине реакционной зоны — 0,0128%. Для средней концентрации антрацена по константам, приведенным в работах [3, 4], найдено, что отношение скоростей, образования пироуглерода из антрацена и метана составляет 1,4. Следовательно, участие в реакции антрацена может объяснить только ~11% наблюдаемого превышения скорости. Если промежуточными продуктами считать бензол или нафталин, то их вклад оказывается еще меньшим.

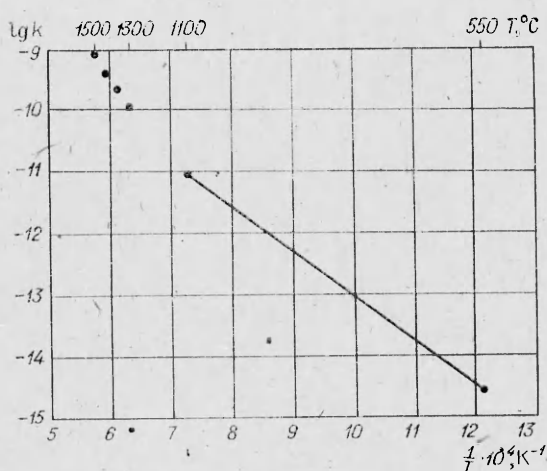
Расчет для опыта с ацетиленом при концентрации его в смеси с аргоном 1,37% дает аналогичные результаты. В случае гипотетического образования антрацена расчетное превышение скорости составляет ~8% от наблюдаемого. Ввиду отсутствия в литературе надежных данных по скорости образования пироуглерода из полиацетиленовых углеводородов провести для них такой же расчет, как для конденсированной ароматики, не представляется возможным. Ориентировочный расчет выполнен следующим образом. По данным [5], отношение констант для бутадиена и этилена (две и одна двойные связи в молекуле), экстраполированное до температуры 1350°C, равно 2,6. По аналогии с этими результатами с некоторым запасом принято, что константа скорости образования пироуглерода из диацетилена в условиях эксперимента в 5 раз выше, чем из ацетилена (в этих молекулах соответственно две и одна тройные связи). Расчет показывает, что диацетилен может дать увеличение скорости, составляющее всего 3,5% от наблюдаемого. В опыте с метаном в отходящем газе не обнаружено даже следов ацетилена, поэтому превышение скорости за счет участия в процессе в качестве промежуточного продукта диацетилена не рассчитывалось.

Таким образом, несмотря на значительную экстраполяцию констант по температуре, расчеты показывают, что участие в процессе конденсированной ароматики или диацетилена не может объяснить наблюдаемого экспериментально увеличения скорости образования пироуглерода. Повидимому, этот эффект объясняется образованием в газовой фазе и гибелью на поверхности растущего пироуглерода углеводородных радикалов. Введение в систему водорода приводит к падению концентрации радикалов и к резкому сокращению доли их участия в росте пироуглерода. Правда, не надо считать, что радикалы являются промежуточными продуктами и содержащийся в них углерод, обеспечивает наблюдаемую высокую скорость процесса. Гибель радикалов на стенках реактора приводит к созданию дополнительных поверхностных центров роста, что ускоряет суммарное разложение на поверхности пироуглерода молекул метана или ацетилена. Этот эффект аналогичен имеющему место при образовании пироуглерода в слое дисперсного материала [6]. Отличие заключается лишь в том, что в рассматриваемом случае радикалы образуются не на поверхности, а в газовой фазе. Такими радикалами могут быть  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}$  в опытах с метаном и  $\text{C}_2\text{H}$  в опытах с ацетиленом.

Участие в процессе роста пироуглерода радикалов подтверждается следующими соображениями. На рис. 3 в координатах Аррениуса даны полученные константы скорости образования пироуглерода из ацетилена для температур 1350—1450°C (см. табл. 1) и прямая по уравнению (2). Видно значительное увеличение энергии активации процесса ( $E$ ) при  $T > 1100^\circ\text{C}$ . Расчет дает следующие значения:

$T, ^\circ\text{C}$	$E, \text{кДж/моль}$
650—1100	138
1100—1300	222
1300—1350	284
1350—1400	280
1400—1450	326

Рис. 3. Константы скорости образования пироуглерода из ацетилена (прямая по уравнению (2), точки — эксперимент).



Несмотря на некоторую условность расчета констант по первому порядку в связи с наблюдаемым его нарушением, результаты демонстрируют резкое увеличение  $E$ , которое может быть вызвано участием газофазного процесса с  $E \geq 280 \div 320$  Дж/моль. Таковым может быть только элементарный процесс отрыва атома водорода. Например, образование

из молекулы ацетилена радикала  $C_2H$  с эндотермией 480 кДж/моль.

Не ясно почему высокая скорость наблюдается только при малой концентрации углеводорода. Вероятно, что при значительном содержании углеводорода образующийся при пиролизе водород уменьшает концентрацию радикалов. Правда, для метана и в его смеси с водородом (см. рис. 2) наблюдается некоторое повышение скорости при малом  $c_{CH_4}$ . Возможно, что в последнем случае вероятность достижения радикалами стенки выше, чем при более высокой величине  $c_{CH_4}$ .

Следует указать также, что данный эффект отличается от аномально высокой скорости образования пироуглерода в условиях сажеобразования [4, 7, 8, 9]. Действительно, в приведенных работах экспериментальная скорость на 2—3 порядка выше расчетной и в отличие от рассматриваемой ситуации имеет место при наличии в системе водорода и при достаточно высокой концентрации углеводорода, что объяснено гибелью на поверхности растущего пироуглерода зародышей сажевых частиц.

### Выводы

1. Для бинарных смесей метана (до 1500°C) и ацетилена (до 1350°C) с водородом или аргоном при концентрации углеводорода выше 10% скорость образования пироуглерода мало отличается от расчета по уравнениям (1), (2).

2. При малой (порядка 1%) концентрации в аргоне метана и ацетилена скорость образования пироуглерода выше рассчитанной по уравнениям (1), (2) примерно на порядок.

3. Показано, что наблюдаемая высокая скорость процесса не может быть объяснена вкладом образующихся в результате газофазных реакций ароматических соединений или диацетилена и вызвана радикалами, образующимися в газовой фазе при распаде молекул метана или ацетилена.

### ЛИТЕРАТУРА

1. H. G. G. Wagner. 17-th Symp. (Internat.) on Combustion. Combustion Institute, Pittsburgh, 1979.
2. П. А. Теснер. ФГВ, 15, 2, 3.
3. П. А. Теснер. Химия твердого топлива, 1983, 5, 111.
4. P. A. Tesner. Chemistry and Physics of Carbon/Ed. P. A. Zhrower. V. 19. Marcel Dekker, 1984.
5. П. А. Теснер, А. Е. Городецкий, Л. М. Бородин. Гипетика и катализ, 1982, 23, 990.
6. П. А. Теснер, Т. В. Текунова, Т. Д. Снегирева. Химия твердого топлива, 1980, 4, 114.

7. Э. Ф. Арефьева, П. А. Теснер.— В кн.: II Всесоюз. конф. по технологическому горению. Черноголовка, 1978.  
 8. П. А. Теснер, В. Г. Кнорре, Т. Д. Снегирева.— В кн. IV Всесоюз. симп. по горению и взрыву. Кинетика химических реакций. Алма-Ата — Черноголовка, 1980.  
 9. П. А. Теснер, И. С. Рафалькес, В. Г. Кнорре.— В кн.: III Всесоюз. конф. по технологическому горению. Проблемы технологического горения. Т. 1. 1981.

Поступила в редакцию 26/VII 1985

## ЧИСЛЕННЫЙ АНАЛИЗ СВЕРХЗВУКОВОГО ДОННОГО ТЕЧЕНИЯ В УСЛОВИЯХ ТЕПЛООВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА СЛЕД

В. И. Головичев

(Новосибирск)

1. Существует много типов летательных аппаратов, для которых донное сопротивление на сверхзвуковых скоростях полета составляет существенную часть полного аэродинамического сопротивления. Донное сопротивление обусловлено пониженным (по сравнению с атмосферным) давлением в области ближнего следа, который образуется за телом с тупым кормовым срезом. Один из способов повышения давления на кормовой части тела состоит в подводе тепла за счет сжигания топлива, инжектируемого в донную область или внешний невязкий поток с поверхности тела. Несмотря на то, что эффективность такого способа подтверждена экспериментально [1, 2], до недавнего времени не было попыток детального теоретического анализа сложных донных течений с подводом массы и энергии, хотя более простые течения подобного типа исследованы достаточно подробно [3].

2. В настоящей работе, как и ранее в [4, 5], на основе численных решений полных уравнений Навье—Стокса анализировалась структура ламинарного реагирующего течения в области за торцом цилиндрического тела, обтекаемого однородным сверхзвуковым потоком воздуха при наличии вдува газообразного топлива в основание ближнего следа. Основные уравнения этой модели реагирующей сплошной среды хорошо известны:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(\rho v r) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho u) &= 0, \\ \frac{\partial \rho v}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(\rho v^2 r) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho u v) &= -\frac{\partial p}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(\sigma_{rr} r) + \frac{\partial \sigma_{rz}}{\partial z} - \frac{\sigma_{\varphi\varphi}}{r}, \\ \frac{\partial \rho u}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(\rho u v r) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho u^2) &= -\frac{\partial p}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(\sigma_{rz} r) + \frac{\partial \sigma_{zz}}{\partial z}, \\ \frac{\partial \rho E}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(\rho E v r) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho E u) &= -\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(p v r) - \frac{\partial p u}{\partial z} + \\ + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(\sigma_{rr} v r + \sigma_{rz} u r) + \frac{\partial}{\partial z}(\sigma_{rz} v + \sigma_{zz} u) &- \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(q_r r) - \frac{\partial q_z}{\partial z} + \dot{Q}_{c_2} \\ \frac{\partial \rho \alpha_i}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(\rho \alpha_i v r) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho \alpha_i u) &= \dot{w}_i - \\ - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(J_{ri} r) - \frac{\partial}{\partial z}(J_{zi}), \quad i = 1, \dots, N. \end{aligned} \quad (1)$$

Переносные и термические свойства  $N$ -компонентной газовой среды определены следующими дифференциальными и алгебраическими связями:

$$\begin{aligned} \sigma_{rr} &= 2\mu \frac{\partial v}{\partial r} + \lambda \operatorname{div} \vec{u}, \quad \sigma_{rz} = \mu \left( \frac{\partial u}{\partial r} + \frac{\partial v}{\partial z} \right), \\ \sigma_{zz} &= 2\mu \frac{\partial u}{\partial z} + \lambda \operatorname{div} \vec{u}, \quad \sigma_{\varphi\varphi} = 2\mu \frac{v}{r} + \lambda \operatorname{div} \vec{u}, \end{aligned}$$