

## КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА ПРИ ГОРЕНИИ МЕТАНО-КИСЛОРОДНЫХ СМЕСЕЙ

В Я. Басевич, С. М. Козарко

(Москва)

Цель настоящей работы — качественное исследование кинетического механизма образования ацетилена при горении. Кинетический механизм горения углеводородов состоит из большого числа элементарных актов, среди которых одни существенны для скорости пламени и выхода основных продуктов реакции, другие определяют отдельные характерные особенности процесса горения [1]. По-видимому, к последним относятся и реакции образования ацетилена.

Образование ацетилена при горении смесей углеводородов с воздухом и кислородом стехиометрического или околостехиометрического состава (бедных и богатых) весьма незначительно и существенно не влияет на скорость основного процесса горения. Можно предполагать, что такое положение сохраняется и при горении очень богатых смесей, несмотря на то, что выход ацетилена увеличивается, и реакции его образования являются основой технологического процесса получения ацетилена. Это позволяет подойти к кинетическому описанию процесса образования ацетилена при горении метано-кислородных смесей, взяв за основу известный механизм горения метана, например, [2—4].

К технологическому процессу получения ацетилена окислительным пиролизом, по-видимому, наиболее близок процесс распространения пламени в метано-кислородных смесях очень богатого состава. Для анализа кинетики реакций в этом случае удобно воспользоваться методикой расчета [3]. Здесь предполагается предварительное перемешивание горючего газа с кислородом и ступенчатый подъем температуры в зоне горения от начальной  $T=T_n(x<0)$  до температуры горения  $T=T_r(x\geq 0)$ . Решается система уравнений баланса веществ

$$D_i \cdot d^2 n_i / dx^2 - u \cdot dn_i / dx + \sum W_i = 0, \quad (1)$$

где  $D_i$  — коэффициент диффузии;  $u$  — заданная скорость распространения пламени;  $\sum W_i$  — сумма скоростей реакций, в которых вещество  $i$  появляется и расходуется. Граничные условия

$$|n_i - D_i / u \cdot dn_i / dx|_{x=0} = n_{i0}, \quad dn_i / dx|_{x=l} = 0$$

соответствуют предположению, что в смеси, поступающей из области  $-\infty$ , с параметрами  $n_{i0}$  и  $u$  до точки  $x=0$  и в продуктах, уходящих в область  $+\infty$ , при  $x \geq l$  нет реакции,  $\sum W_i = 0$ . Коэффициенты диффузии ( $D_{i0}$ ) при нормальных условиях (давление  $p_0 = 1,0 \cdot 10^5$  Па, температура  $T_0 = 293$  К) для условий зоны горения пересчитываются, согласно зависимости

$$D_i = D_{i0} (T/T_0)^{1,75},$$

где  $T$  — температура в зоне горения.

Предварительные расчеты распространения пламени богатых метано-кислородных смесей по кинетической схеме [2—4] показали, что основные черты, характерные для горения обогащенных смесей, передаются правильно: образуются большие количества  $H_2$  и  $CO$ , максимальные значения концентраций среди промежуточных веществ имеют  $CH_3$  и  $H$ . Но  $H_2$ ,  $CH_3$  и  $H$  — это продукты термического пиролиза. На этом основании для описания кинетики образования ацетилена взята без изменения схема реакций горения метана [4] (табл. 1, процессы 81a—29a) была дополнена только реакциями, характерными для термического пиролиза метана (реакции без участия кислорода, 2с—

Таблица 1

## Механизм реакции

| Номер реакции | Процесс   | A                    | E     | Ссылка |
|---------------|---|----------------------|-------|--------|
| 81a           | $\text{CH}_4 + \text{M} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H} + \text{M}$            | $3,3 \cdot 10^{-7}$  | 366   |        |
| 55            | $\text{CH}_3 + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{M}$            | $10^{-31}$           | 0     |        |
| 81            | $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HO}_2$                  | $10^{-10}$           | 229   |        |
| 31            | $\text{CH}_4 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$            | $10^{-10}$           | 36,4  |        |
| 32            | $\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{OH}$            | $1,2 \cdot 10^{-11}$ | 103   |        |
| 33            | $\text{CH}_4 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2$                     | $3,3 \cdot 10^{-10}$ | 48,1  |        |
| 34            | $\text{CH}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}$                     | $8 \cdot 10^{-12}$   | 52    |        |
| 35            | $\text{CH}_4 + \text{O} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{OH}$                      | $3,4 \cdot 10^{-11}$ | 32,5  |        |
| 39            | $\text{CH}_4 + \text{O} \rightarrow \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$             | $3,4 \cdot 10^{-11}$ | 32,5  |        |
| 37            | $\text{CH}_4 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$        | $10^{-12}$           | 79    |        |
| 42            | $\text{CH}_3 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CH}_2$                 | $10^{-13}$           | 38,5  |        |
| 57            | $\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{CO} + \text{OH}$            | $5 \cdot 10^{-11}$   | 41,6  |        |
| 54            | $\text{CH}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$            | $10^{-11}$           | 11,5  |        |
| 56            | $\text{CH}_3 + \text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CO} + \text{H}$               | $3,1 \cdot 10^{-11}$ | 0     |        |
| 50            | $\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{CO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{HCO}$          | $10^{-10}$           | 18,7  |        |
| 72            | $\text{CH}_3 + \text{HCO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$                    | $10^{-10}$           | 0     |        |
| 62            | $\text{CH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{HCO} + \text{OH}$                     | $10^{-13}$           | 0     |        |
| 59            | $\text{CH}_2 + \text{O} \rightarrow \text{HCO} + \text{H}$                        | $10^{-11}$           | 0     |        |
| 65            | $\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CO} + \text{H}_2$   | $10^{-11}$           | 10,4  |        |
| 53            | $\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{CO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$           | $10^{-10}$           | 0     |        |
| 74            | $\text{H}_2\text{CO} + \text{HCO} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CO}_2$          | $10^{-11}$           | 18,7  |        |
| 46a           | $\text{H}_2\text{CO} + \text{M} \rightarrow \text{HCO} + \text{H} + \text{M}$     | $8,3 \cdot 10^{-8}$  | 300   |        |
| 46            | $\text{H}_2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HCO} + \text{HO}_2$           | $5,3 \cdot 10^{-13}$ | 133   |        |
| 43            | $\text{H}_2\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$     | $6 \cdot 10^{-10}$   | 6,3   |        |
| 44            | $\text{H}_2\text{CO} + \text{H} \rightarrow \text{HCO} + \text{H}_2$              | $10^{-10}$           | 6,3   |        |
| 45            | $\text{H}_2\text{CO} + \text{O} \rightarrow \text{HCO} + \text{OH}$               | $1,4 \cdot 10^{-9}$  | 22,9  |        |
| 48            | $\text{H}_2\text{CO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}_2$ | $10^{-12}$           | 33,3  |        |
| 66            | $\text{HCO} + \text{M} \rightarrow \text{CO} + \text{H} + \text{M}$               | $2,7 \cdot 10^{-10}$ | 61,5  |        |
| 67            | $\text{CO} + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{HCO} + \text{M}$               | $10^{-34}$           | 0     |        |
| 70            | $\text{HCO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{CO}$                     | $10^{-10}$           | 31,2  |        |
| 71            | $\text{HO}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{HCO} + \text{O}_2$                     | $10^{-10}$           | 97    |        |
| 68            | $\text{HCO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$               | $10^{-10}$           | 0     |        |
| 69            | $\text{HCO} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}$                        | $10^{-10}$           | 20,8  |        |
| 86            | $\text{HCO} + \text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$                        | $2 \cdot 10^{-12}$   | 0     |        |
| 70a           | $\text{HCO} + \text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{OH}$                         | $10^{-12}$           | 0     |        |
| 21            | $\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$                        | $4,8 \cdot 10^{-12}$ | 23,7  |        |
| 22            | $\text{CO}_2 + \text{H} \rightarrow \text{CO} + \text{OH}$                        | $10^{-10}$           | 119   |        |
| 24            | $\text{CO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{OH}$                     | $2,2 \cdot 10^{-10}$ | 95,6  |        |
| 83            | $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$                       | $4,2 \cdot 10^{-12}$ | 162,5 |        |
| 1             | $\text{H}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$                | $4 \cdot 10^{-11}$   | 21,6  |        |
| 2             | $\text{H}_2\text{O} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{OH}$                | $3,2 \cdot 10^{-11}$ | 72,9  |        |
| 3             | $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$                          | $1,3 \cdot 10^{-10}$ | 66,5  |        |
| 4             | $\text{OH} + \text{O} \rightarrow \text{H} + \text{O}_2$                          | $5 \cdot 10^{-11}$   | 5     |        |
| 5             | $\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}$                          | $4,2 \cdot 10^{-12}$ | 32,1  |        |
| 6             | $\text{OH} + \text{H} \rightarrow \text{O} + \text{H}_2$                          | $10^{-11}$           | 31,2  |        |
| 9             | $\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$                 | $2,4 \cdot 10^{-11}$ | 0     |        |
| 10            | $\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$                 | $2,7 \cdot 10^{-10}$ | 75,8  |        |
| 11            | $\text{H} + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2 + \text{M}$                | $10^{-32}$           | 0     |        |
| 12            | $\text{O} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{O}_2 + \text{M}$                | $5 \cdot 10^{-33}$   | 0     |        |
| 82            | $\text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O} + \text{O} + \text{M}$                | $2,5 \cdot 10^{-7}$  | 500   |        |
| 13            | $\text{OH} + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{M}$       | $10^{-31}$           | 0     |        |
| 19            | $\text{O} + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{OH} + \text{M}$                 | $4 \cdot 10^{-32}$   | 0     |        |

| Номер реакции | Процесс                                  | A                    | E    | Ссылка |
|---------------|--|----------------------|------|--------|
| 19a           | $O + H_2 + M \rightarrow H_2O + M$       | $2,1 \cdot 10^{-33}$ | 0    |        |
| 17            | $H + HO_2 \rightarrow OH + OH$           | $10^{-11}$           | 0    |        |
| 17a           | $H + HO_2 \rightarrow O_2 + H_2$         | $10^{-11}$           | 0    |        |
| 176           | $H + HO_2 \rightarrow H_2O + O$          | $10^{-11}$           | 0    |        |
| 26            | $O + HO_2 \rightarrow O_2 + OH$          | $10^{-11}$           | 0    |        |
| 27            | $OH + HO_2 \rightarrow O_2 + H_2O$       | $10^{-11}$           | 0    |        |
| 7             | $H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$       | $5 \cdot 10^{-33}$   | 0    |        |
| 28a           | $H_2O_2 + M \rightarrow OH + OH + M$     | $10^{-8}$            | 166  |        |
| 28            | $OH + OH + M \rightarrow H_2O_2 + M$     | $1,2 \cdot 10^{-30}$ | 0    |        |
| 8             | $I_2O_2 + OH \rightarrow HO_2 + H_2O$    | $1,3 \cdot 10^{-11}$ | 6,7  |        |
| 14            | $H_2O_2 + H \rightarrow H_2O + OH$       | $1,2 \cdot 10^{-11}$ | 17,5 |        |
| 14a           | $H_2O_2 + H \rightarrow H_2 + HO_2$      | $1,2 \cdot 10^{-11}$ | 17,5 |        |
| 146           | $H_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + H$      | $2,6 \cdot 10^{-11}$ | 104  |        |
| 30            | $H_2O_2 + O \rightarrow H_2O + O_2$      | $4,7 \cdot 10^{-11}$ | 26,6 |        |
| 20a           | $H_2O_2 + O \rightarrow HO_2 + OH$       | $4,7 \cdot 10^{-11}$ | 26,6 |        |
| 29a           | $HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$   | $4 \cdot 10^{-11}$   | 6,3  |        |
| 2c            | $CH_3 + CH_3 \rightarrow C_2H_6$         | $1,4 \cdot 10^{-11}$ | 0    | [5]    |
| 1c            | $C_2H_6 \rightarrow CH_3 + CH_3$         | $10^{13}$            | 345  |        |
| 3c            | $C_2H_6 + OH \rightarrow C_2H_5 + H_2O$  | $3 \cdot 10^{-10}$   | 16,7 | [6]    |
| 4c            | $C_2H_6 + H \rightarrow C_2H_5 + H_2$    | $1,2 \cdot 10^{-10}$ | 40   | [7]    |
| 1e            | $CH_3 + CH_4 \rightarrow C_2H_5 + H_2$   | $10^{-11}$           | 87,5 |        |
| 2e            | $CH_3 + CH_3 \rightarrow C_2H_4 + H_2$   | $3,3 \cdot 10^{-8}$  | 160  | [5]    |
| 3e            | $CH_3 + CH_3 \rightarrow C_2H_4 + H + H$ | $10^{-10}$           | 41,6 | [5]    |
| 4e            | $C_2H_6 \rightarrow C_2H_5 + H$          | $10^{13}$            | 407  |        |
| 24c           | $C_2H_5 + OH \rightarrow C_2H_4 + H_2O$  | $10^{-11}$           | 0    |        |
| 25c           | $C_2H_5 + H \rightarrow C_2H_4 + H_2$    | $10^{-11}$           | 0    |        |
| 5e            | $C_2H_5 + H \rightarrow CH_3 + CH_3$     | $6,7 \cdot 10^{-11}$ | 0    | [8]    |
| 5в            | $C_2H_4 \rightarrow C_2H_2 + H_2$        | $2,6 \cdot 10^8$     | 167  | [9]    |
| 29c           | $C_2H_2 + H_2 \rightarrow C_2H_4$        | $4,8 \cdot 10^{-17}$ | 0    |        |
| 2в            | $C_2H_4 + OH \rightarrow CH_3 + H_2CO$   | $7,6 \cdot 10^{-12}$ | 3,8  | [10]   |
| 3в            | $C_2H_4 + H \rightarrow C_2H_3 + H_2$    | $10^{-11}$           | 50   |        |
| 7в            | $C_2H_3 + OH \rightarrow CH_3 + HCO$     | $10^{-11}$           | 0    |        |
| 8в            | $C_2H_3 + H \rightarrow C_2H_2 + H_2$    | $10^{-11}$           | 0    |        |
| 9в            | $C_2H_3 + O_2 \rightarrow C_2H_2 + HO_2$ | $10^{-11}$           | 41,6 |        |
| 6e            | $C_2H_2 + M \rightarrow C_2H + H + M$    | $10^{-11}$           | 400  |        |
| 26            | $C_2H_2 + OH \rightarrow CH_3 + CO$      | $7,6 \cdot 10^{-11}$ | 19,3 | [11]   |
| 36            | $CH_2 + O_2 \rightarrow CO + OH + H$     | $10^{-11}$           | 14,6 |        |
| 7e            | $C_2H_2 + H \rightarrow C_2H + H_2$      | $10^{-11}$           | 83,5 |        |
| 8e            | $C_2H + O_2 \rightarrow CO + HCO$        | $10^{-11}$           | 0    |        |

8e). Последние предлагались ранее разными авторами, и один из вариантов механизма наиболее подробно обсужден в [5]. Рассматриваемая здесь схема соответствует известному предположению о последовательности реакций при пиролизе  $CH_4 \rightarrow C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 \rightarrow C_2H_2$ .

В выборе схемы реакций и элементарных актов допущен некоторый произвол, особенно в случае малоизученных процессов, поэтому результаты расчетов следует рассматривать как предположительные, подлежащие проверке и уточнению. Аррениусовские параметры реакций — энергии активации  $E$  (кДж/моль) и предэкспоненты  $A$  (размерность концентрации — молек/см<sup>3</sup>, времени — с) — взяты из литературных источников или подобраны, или весьма приближенно оценены: предэкспоненты приняты равными  $10^{-11}$  см<sup>3</sup>/(молек·с) для бимолекулярных и  $10^{13}$  1/с — для мономолекулярных реакций. Энергии активации для бимолекулярных

Таблица 2

| Коэффициенты диффузии, см <sup>2</sup> /с |          |                               |          |
|---|----------|-------------------------------|----------|
| Вещество                                  | $D_{i0}$ | Вещество                      | $D_{i0}$ |
| ОН  | 0,32     | CO <sub>2</sub>               | 0,24     |
| Н   | 1,06     | H <sub>2</sub> CO             | 0,23     |
| О   | 0,34     | C <sub>2</sub> H              | 0,25     |
| NO <sub>2</sub>                           | 0,22     | C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> | 0,24     |
| НСО                                       | 0,23     | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 0,23     |
| СН <sub>3</sub>                           | 0,35     | O <sub>2</sub>                | 0,27     |
| СН <sub>2</sub>                           | 0,36     | СН <sub>4</sub>               | 0,27     |
| H <sub>2</sub>                            | 0,79     | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | 0,22     |
| H <sub>2</sub> O                          | 0,40     | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | 0,20     |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>             | 0,22     | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | 0,21     |
| СО  | 0,26     |                               |          |

Таблица 3

| Концентрации в конце зоны горения, % |      |         |                  |      |      |
|--------------------------------------|------|---------|------------------|------|------|
| Вещество                             | Опыт |         | Варианты расчета |      |      |
|                                      | [14] | [15]    | 1                | 2    | 3    |
| H <sub>2</sub>                       | 42   | 40—40,5 | 40,3             | 42   | 44   |
| СО                                   | 26   | 19      | 20               | 25   | 23,1 |
| H <sub>2</sub> O                     | 20   | 28*     | 28               | 24   | 20   |
| CO <sub>2</sub>                      | 5,0  | 2—3     | 4,4              | 4,4  | 2,2  |
| СН <sub>4</sub>                      | 5,0  | 3—4     | 2,2              | 2,8  | 6,8  |
| C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>        | 3,3  | 5,4—5,9 | 4,8              | 2,0  | 3,9  |
| O <sub>2</sub>                       | <1   | <0,15   | <1               | <1   | 0,24 |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>        | <0,5 | 0,22    | 0,36             | 0,16 | 0,2  |

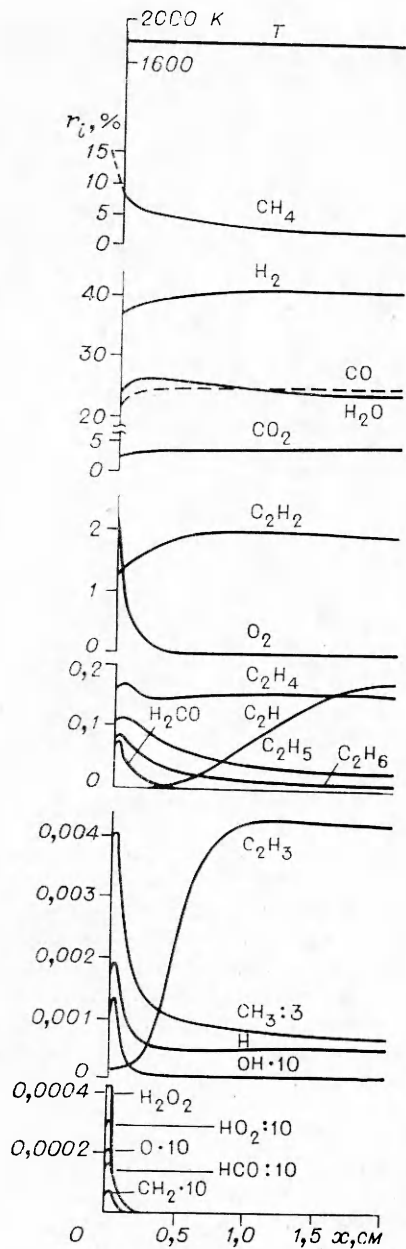
\* Пирогенетическая влага.

реакций вычислены по формуле Семенова [1] (для экзотермических реакций  $E=48-0,25h$  при  $h \leq 192$ , при  $h > 192$   $E=0$ ; для эндотермических реакций  $E=48+0,75h$ , где  $h$  — тепловой эффект реакции в кДж/моль). Для мономолекулярных реакций энергии активации приняты равными теплоте реакции ( $E \approx h$ ). Разумеется, полученные таким образом оценки весьма приблизительны.

Расчеты образования ацетилена при горении богатых метано-кислородных пламен проводились для системы из 21 уравнения ( $i=OH, H, O, NO_2, HCO, CH_3, CH_2, H_2, H_2O, H_2O_2, CO, CO_2, H_2CO, C_2H, C_2H_3, C_2H_5, O_2, CH_4, C_2H_2, C_2H_6, C_2H_4$ ). Значения коэффициентов диффузии  $D_{i0}$  были приняты по приближенным оценкам (табл. 2). При горении состав смеси сильно меняется, поэтому трудно точно учесть действительную скорость диффузии всех компонентов. Средний молекулярный вес продуктов реакции при горении богатых метано-кислородных смесей приблизительно соответствует молекулярному весу паров воды. Поэтому принятые значения коэффициентов диффузии примерно соответствуют скорости бинарной диффузии «вещество — пары воды». Для стабильных продуктов вычисления проводились по упрощенным формулам [12] с газокинетическими сечениями, взятыми из [13]. На зависимость вычисленных таким путем коэффициентов диффузии  $D_{i0}$  от молекулярного веса диффундирующего вещества обычно укладываются известные значения  $D_{i0}$  для атомов и радикалов (O, H, OH). Поэтому эта же зависимость использовалась для оценки коэффициентов диффузии остальных радикалов, сечения которых неизвестны.

Кинетика рассчитывалась для условий опытов [14], в которых получены подробные данные по анализу продуктов в плоском пламени. В опытах начальная концентрация  $CH_4$  и  $O_2$  составляла соответственно 56 и 44%;  $p=10^5$  Па,  $T=1700$  К,  $u=7,4$  см/с,  $l=2$  см. В табл. 3 (вариант 1) сопоставлены опытные и расчетные концентрации основных стабильных продуктов в конце зоны горения. Между ними наблюдается удовлетворительное соответствие.

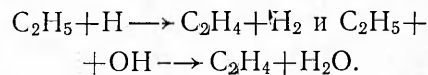
Как показывает анализ расчета, в условиях окислительного пиролиза заметную роль, особенно в начале процесса, могут играть реакции гидроксила и молекулярного кислорода: концентрация OH лишь на порядок меньше концентрации H и концентрация  $O_2$  спадает не очень быстро. Поэтому в дальнейших расчетах были учтены некоторые из их возможных реакций (см. табл. 1). Концентрации основных стабильных продуктов в конце зоны горения, представленные в табл. 3 (вариант 2), также удовлетворительно согласуются с опытными значе-



ниями, хотя расчетные концентрации по этому варианту отличаются от предыдущего.

Результаты расчетов, представляющие концентрации ( $r_i$ ) всех продуктов по зоне реакции, приведены на рисунке. Здесь указан также принятый ход температуры ( $T$ ) и намечен профиль концентрации метана при  $x < 0$ . Результаты проведенного расчета позволяют проанализировать важность отдельных реакций процесса образования ацетилена. Разумеется, выводы, вытекающие из такого анализа, в большой степени зависят от выбранных реакций и констант скоростей. Однако и в этом случае они представляют интерес.

Вклад отдельных элементарных процессов будем оценивать по величине интеграла  $I = \int W_i dx$ , представляющего количество продукта, произведенного или израсходованного в данной реакции на расчетной ширине зоны реакции  $l$ . Назовем реакции, дающие наибольший относительный вклад. Углеродная связь C—C образуется в двух параллельных процессах  $2\text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3$  и  $\text{CH}_3 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2$ . Этан в реакциях  $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2$  и  $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$  образует радикал этил. Главные реакции этила — с H и OH:



Распад получающегося в них этилена ( $\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$ ) — основной путь появления в схеме ацетилена, причем обратная реакция оказывается важной в поддержании соотношения между концентрациями  $\text{C}_2\text{H}_4$  и  $\text{C}_2\text{H}_2$ . Ацетилен расходуется в последней реакции, а также при взаимодействии с гидроксидом:  $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CO}$ . Названные здесь

реакции выделены полужирным шрифтом в табл. 1. Вклад остальных конкурирующих реакций в данных условиях по этому механизму по крайней мере на порядок меньше. Образование радикалов  $\text{C}_2\text{H}_3$  и  $\text{C}_2\text{H}$  — сопутствующие процессы.

Реакции горения метана 81a—29a здесь не обсуждаются (см. [4]). Можно лишь отметить, что для рассматриваемых условий образования ацетилена при горении использованная схема, по-видимому, может быть упрощена и, в частности, за счет реакции  $\text{H}_2\text{O}_2$ , вклад которой в механизм горения при температурах  $1000^\circ\text{C}$  не существен. Отсутствие опытных данных по концентрациям нестабильных продуктов в условиях описываемых экспериментов не позволяет провести более полное сравнение расчета и опытов, столь необходимое для оценки достоверности рассматриваемого механизма. По-видимому, концентрация  $\text{C}_2\text{H}_5$  не должна

быть больше концентрации  $\text{C}_2\text{H}_3$ , как это следует из расчета. Отмеченное обстоятельство, вероятно, связано с тем, что в механизме нет процесса  $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{O}_2$ , а реакция  $\text{C}_2\text{H}_5 (+\text{M}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}$ , согласно [5], учтена лишь как вторая стадия сложной реакции (4с). Можно предположить, что накопление по зоне реакции углеводородных продуктов с малым содержанием водорода ( $\text{C}_2\text{H}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3$ ) — сопутствующие процессы, в какой-то степени отражающие некоторые стороны сажеобразования, в общем гораздо более сложного и включающего, в частности, коалесценцию, реакции на поверхности сажевых частиц и т. д.

Условия производства ацетилена в химической промышленности, обычно совмещаемого с производством синтез-газа, сильно отличаются от условий горения в плоском пламени: предусматривается начальный подогрев газов и стабилизация зоны реакции дежурным пламенем, время процесса за счет быстрого охлаждения продуктов мало, а скорости потоков велики, поле течения неоднородно, режим течения турбулентный. Поэтому расчет системы (1) в принципе может претендовать только на самое общее описание качественной картины явления.

С этими оговорками и был сделан расчет для типичных условий производства ацетилена [15]: начальная концентрация метана и кислорода 62,5 и 37,5% соответственно,  $p = 10^5$  Па,  $T = 1823$  К. В этом расчете скорость условно принята той же, что и в предыдущем случае (иначе нельзя провести расчет, так как при отсутствии стабилизации и больших скоростях потока пламя сносится), а длина зоны  $l = 0,074$  см принята соответствующей технологическому времени реакции  $10^{-2}$  с. Результаты расчета и опытные данные, относящиеся к концу реакции, сведены в табл. 3 (вариант 3).

Из общего качественного соответствия расчетных и опытных данных следует, что гидродинамический режим существенно не сказывается на выходе продуктов реакции, хотя физические условия протекания реакции в общих случаях резко различаются. При более строгом рассмотрении процессов горения, в том числе и включая случай окислительного пиролиза, необходим учет всех обратных процессов. Это делает задачу более громоздкой, но распределение конечных продуктов при достаточно большом времени реакции будет получаться более правильным. Так, в частности, следует решать задачу о выбросе вредных продуктов в атмосферу при горении как богатых, так и бедных смесей. В дальнейшем необходима проверка рассматриваемого механизма, уточнение отдельных стадий и констант скоростей.

Анализируя результаты проведенных опытов в целом и сопоставляя с ранее проведенными кинетическими расчетами пламени метана [2—4], ацетилена [16] и этилена [17], по-видимому, можно сделать заключение о большой общности механизмов горения различных углеводородов, близости характеров элементарных процессов и продуктов, которые в них получают.

Авторы выражают свою признательность В. С. Посвянскому за предоставление программы, консультации и помощь при проведении расчетов на ЭВМ.

*Поступила в редакцию 8/VI 1976,  
после доработки — 31/VIII 1976*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Семенов. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1958.
2. В. Я. Басевич, С. М. Когарко, Г. А. Фурман. Второй всесоюзный симпозиум по горению и взрыву. М., изд. ИХФ АН СССР, 1969, 92; Изв. АН СССР, серия химич., 1971, 1406, 2109; 1972, 2139.
3. В. Я. Басевич, С. М. Когарко, В. С. Посвянский. ФГВ, 1975, 11, 242.

4. В. Я. Басевич, С. М. Когарко, М. Г. Нейгауз. Изв. АН СССР, серия химич., 1976, 42.
5. W. C. Gardiner, J. H. Owen e. a. 15-th Symposium (Int.) on Combustion. Comb. Inst., N. Y., 1976
6. T. P. J. Jzod. J. Chem. Phys., 1971, 55, 4425.
7. В. В. Азатян, Л. Б. Романович. Изв. АН СССР, серия химич., 1971, 941.
8. G. Pratt, J. Valiman. J. Chem. Soc., Faraday Tr., 1974, 70, 1841.
9. Г. И. Козлов, В. Г. Кнорре. Кинетика и катализ, 1963, 4, 189.
10. N. R. Greiner. J. Chem. Phys., 1970, 53, 1284.
11. В. Н. Кондратьев. Константы скорости газофазных реакций. М., «Наука», 1970.
12. Д. Гиршфельдер, Ч. Кертисс, Э. Берд. Молекулярная теория газа и жидкостей. М., ИЛ, 1961.
13. Р. Рид, Т. Шервуд. Свойства газов и жидкостей. М., Гостоптехиздат, 1964.
14. A. D'aleccio, A. DiLorenzo a. o. 14-th Symposium (Int.) on Combustion. Comb. Inst., N. Y., 1974.
15. В. Н. Антонов, А. С. Лapidус. Производство ацетилена. М., «Химия», 1970.
16. В. Я. Басевич, С. М. Когарко, В. С. Посвянский. ФГВ, 1976, 12, 2, 217.
17. В. Я. Басевич, С. М. Когарко, В. С. Посвянский. ФГВ, 1977, 13, 2.

## О ТЕПЛОВОЙ НЕУСТОЙЧИВОСТИ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВОЗБУЖДЕННОГО МОЛЕКУЛЯРНОГО ГАЗА

А. Д. Марголин, В. М. Шмелев

(Москва)

В системе, обладающей большим запасом неравновесной колебательной энергии, которая релаксирует со скоростью, сильно зависящей от температуры, возможен целый ряд тепловых неустойчивостей. В работе [1] получен критерий тепловой неустойчивости типа теплового взрыва среды в электроразрядном лазере в приближении теории со сосредоточенными параметрами. В настоящей работе методами теории горения проанализированы неустойчивости типа теплового взрыва (в приближении теории с распределенными и сосредоточенными параметрами), адиабатического взрыва, зажигания, горения и детонации.

### Нестационарная теория тепловой неустойчивости релаксирующего газа типа адиабатического и теплового взрыва

В рамках нестационарной теории теплового взрыва [2] рассмотрим баланс тепла и колебательной энергии релаксирующей системы для усредненных по объему величин.

Пусть молекулярный газ, колебательно-возбуждаемый источником накачки (например, потоком резонансных квантов, электрическим разрядом) со скоростью  $q$ , имеет запас неравновесной колебательной энергии единицы массы  $\varepsilon$  и релаксирует к равновесному состоянию (энергия  $\bar{\varepsilon}$ ) с характерным временем  $\tau_p$ , определяемым зависимостью типа Ландау — Теллера:

$$\tau_p^{-1} = A \exp\left(-\frac{B}{T^{1/3}}\right), \quad (1)$$

где  $A$  — предэкспоненциальный множитель, слабо зависящий от температуры;  $B$  — коэффициент, имеющий типичное значение в диапазоне  $10-200 \text{ K}^{-1/3}$ .

Процесс релаксации происходит в объеме  $V$ , ограниченном поверхностью  $S$ . Тогда уравнение теплового баланса имеет вид

$$V \cdot dT/dt = V \cdot (\varepsilon - \bar{\varepsilon})/\tau_p - \alpha S(T - T_0)/\rho c, \quad (2)$$