

УДК 541.124-13

ХИМИЯ

М. Д. ГОРДОН, член-корреспондент АН СССР К. П. ЛАВРОВСКИЙ,
А. Н. РУМЯНЦЕВ

ОБРАЗОВАНИЕ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ МЕТАНА В АТМОСФЕРЕ ВОДОРОДА

В настоящей работе мы излагаем результаты изучения образования сажи и пироуглерода при пиролизе метана в смеси с водородом. Пиролиз проводился в проточном реакторе из окиси алюминия, который нагревали до 1400—1800° при помощи графитового сопротивления током до 500 а.

По выходе из реактора продукты пиролиза подвергались закалке в тонкой стальной трубке, охлаждаемой снаружи водой. Анализ газообразных продуктов проводили хроматографически. Количество твердого углерода, отлагающегося на стенках реактора, определяли последующим выжиганием.

На рис. 1 показаны состав газа пиролиза и скорость отложения углерода на стенке реактора в зависимости от скорости подачи сырья. Аналогичные зависимости были получены и при других температурах (в интервале 1400—1800°), на трубках других диаметров и на смесях другого состава. Как видно из рис. 1, при уменьшении скорости подачи сырья до определенного значения состав газа и скорость отложения углерода становятся постоянными. (Заметим, что образование углерода происходит относительно медленно и мало влияет на состав газовой фазы.) Из рис. 1 видно, что скорость образования углерода при большой скорости подачи сырья мала и по мере уменьшения последней возрастает и стремится к пределу. Аналогична зависимость от скорости подачи концентрации ацетилена, а так же винилацетилена и диацетилена. Поскольку основным компонентом газовой фазы является ацетилен, можно

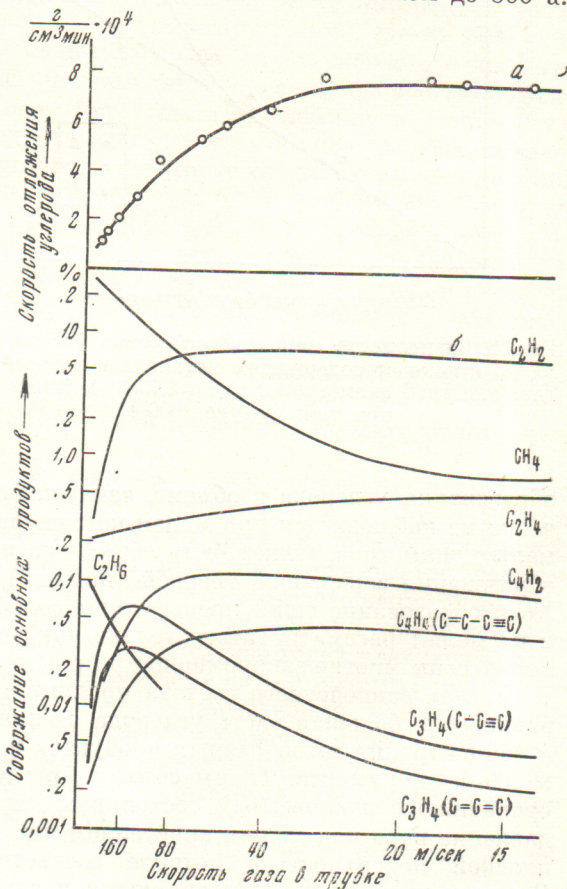


Рис. 1. Зависимость скорости отложения углерода на стенке реактора (а) и состава газа пиролиза (б) от скорости газового потока при 1600° С. Диаметр реакционной трубки 2,7 мм

предположить, что углерод образуется непосредственно из него или из промежуточных или стабильных продуктов его превращения.

На рис. 2 показана зависимость предельной (т. е. не зависящей от расхода) скорости отложения углерода на стенке от концентрации метана на входе для реакторов разных диаметров *. Как видно из рис. 2, скорость отложения углерода, отнесенная к единице поверхности, для трубок диаметром 1,1, 2,7, а при малых концентрациях — и 5,0 мм не зависит от диаметра, что указывает на чисто гетерогенный характер реакции образования

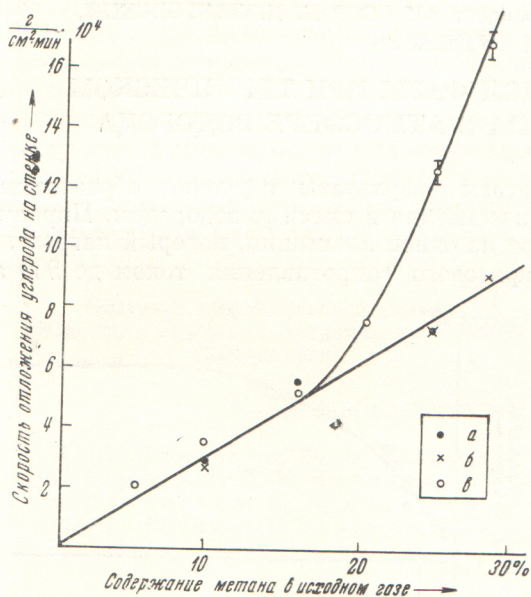


Рис. 2. Зависимость скорости отложения углерода на стенке от содержания метана в исходном газе для труб диаметром 1,1 (а), 2,7 (б) и 5,0 мм (в) при температуре 1600° С

углерода в объеме, заключающаяся в том, что она практически не наблюдается при малой концентрации углеводородов и в трубках малых диаметров, может быть объяснена исходя из представлений теории образования зародышей твердой (жидкой) фазы из пересыщенного пара. Хотя образование сажи представляет собой сложный химический процесс и не может рассматриваться только как конденсация, на него могут быть перенесены многие закономерности процесса конденсации.

Расчет равновесного состава продуктов пиролиза показывает, что при равновесии большая часть углерода должна переходить в твердую фазу, а концентрация газообразных продуктов на 1—2 порядка ниже наблюдаемой в эксперименте. Таким образом, мы имеем дело с пересыщенным по сравнению с равновесным состоянием газом. Известно, что равновесное давление пара над малым кристаллом или каплей выше, чем давление над плоской поверхностью, которое соответствует истинному равновесию. В пересыщенном паре устойчивыми и способными к дальнейшему росту будут лишь частицы, превышающие некоторый критический размер, частицы же меньшей величины неустойчивы и с большой вероятностью распадаются. Конденсация пересыщенного пара при малых степенях пересы-

* В условиях эксперимента углерод практически не образуется из метана (см. рис. 1). Концентрацию метана в исходном газе мы использовали лишь как удобную величину, примерно пропорциональную суммарной концентрации углеводородов в газовой фазе.

щения затруднена тем, что образование зародышей достаточно большого размера связано с большим увеличением свободной энергии и поэтому маловероятно. По мере увеличения пересыщения критическая величина частиц становится меньше, соответственно уменьшается связанное с их образованием изменение свободной энергии и увеличивается вероятность образования частиц критического размера. Расчет показывает (1), что количество частиц, способных к дальнейшему росту, образующихся в единице объема за единицу времени, пропорционально множителю $\exp[-\alpha(\sigma/T)^3(1/\ln^2 \tau)]$, где σ — удельная поверхностная энергия, T — абсолютная температура, τ — степень пересыщения, а α — константа. Зависимость этого множителя от степени пересыщения очень резкая. Так для водяного пара при 300° К при изменении τ от 2,7 до 7,4 этот множитель увеличивается на 50 порядков, что соответствует переходу от совершенно устойчивого пара к мгновенной конденсации (2). Таким образом, существование новой фазы практически не наблюдается и выше которой этот процесс идет очень быстро. В нашем случае эта концентрация, по-видимому, создается при содержании метана в исходном сырье не ниже 16—18%. Образовавшиеся зародыши критического размера могут интенсивно расти в газовой фазе до тех пор, пока они не достигнут стенки, где их рост прекращается. Тот факт, что при малых расходах сырья скорость отложения углерода не зависит от расхода, показывает, что между скоростью образования и роста частиц в объеме и скоростью их диффузии к стенке устанавливается равновесие. Исходя из этого, можно объяснить резкую зависимость скорости отложения углерода на стенке от диаметра реакционной трубки. В самом деле, число частиц, образующихся в объеме трубки, отнесенное к ее поверхности, пропорционально диаметру. Среднее время диффузии (и, следовательно, время роста) частицы пропорционально квадрату диаметра трубки. Если предположить, что скорость увеличения массы частицы пропорциональна ее поверхности, то можно показать, что масса увеличивается пропорционально кубу времени и, следовательно, пятой степени диаметра, а общее количество углерода, отлагающееся в единицу времени на единице площади трубки, пропорционально шестой степени диаметра. Именно поэтому роль объемной реакции в трубках малого диаметра весьма мала.

Приведенные соображения позволяют по новому объяснить результаты некоторых экспериментов, описанных в литературе. Так, в работе (3) при термическом разложении углеводородов наблюдался период индукции, после которого процесс образования сажи проходил очень быстро, лавинообразно, а затем так же быстро прекращался, хотя содержание исходных веществ при этом уменьшалось всего в 2—3 раза. Можно предположить, что во время наблюдаемого периода индукции происходит увеличение концентрации пересыщенного пара по какому-либо из компонентов системы до значения, при котором начинается процесс образования частиц твердой фазы, затем, в силу очень резкой зависимости скорости этого процесса от концентрации, происходит очень быстрое образование частиц сажи, и, наконец, по той же причине, этот процесс обрывается, хотя концентрация веществ снизилась всего в несколько раз.

Авторы приносят благодарность Ю. П. Ямпольскому за полезное обсуждение результатов.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева
Академии наук СССР
Москва

Поступило
17 XII 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ M. Volmer, *Kinetic der Phasenbildung*, Dresden and Leipzig, 1939. ² Я. И. Френкель, *Кинетическая теория жидкостей*, Собр. ученых тр., 3, Изд. АН СССР, 1959. ³ В. Ф. Суrowsкий, П. А. Теснер, *Газовая промышлен.*, № 5 (1965).