

УДК 541.1.13

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Е. В. ДЕНИСЕВИЧ, П. А. ТЕСНЕР

**КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ ПИРОУГЛЕРОДА
ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ МЕТАНА И ЭТАНА**

(Представлено академиком М. М. Дубининым 23 IV 1973)

Пиролизу этана посвящено большое число работ ⁽¹⁾. Однако работ по изучению процесса образования из этапа пироуглерода в литературе нет. Между тем этап является постоянным спутником метана в природном газе, и изучение кинетики образования пироуглерода из этапа и смесей метана и этапа имеет не только принципиальное, но и практическое значение.

Принятая в настоящей работе методика не отличалась от методики ⁽²⁾, в которой исследовалась кинетика образования пироуглерода из метана.

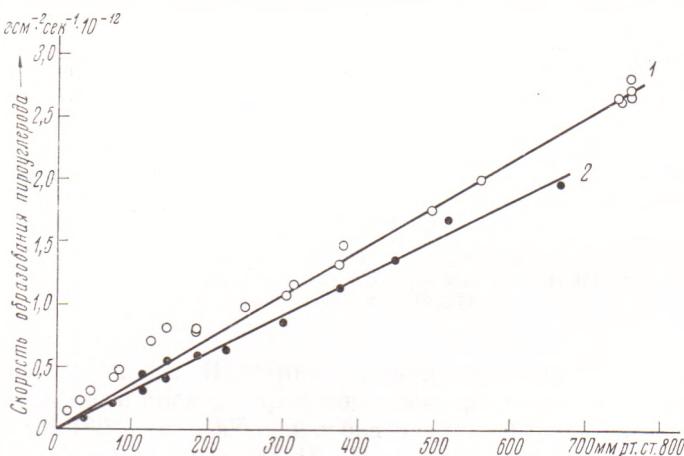


Рис. 1. Зависимость скорости образования пироуглерода от парциального давления этапа при 700° С: 1 — в смеси этап — азот; 2 — в смеси этап — водород, [H₂] = 10 об. %

Скорость образования пироуглерода измерялась весовым методом. Осадительной поверхностью служила гранулированная канальная сажа с удельной геометрической поверхностью 96 м²/г. Реакционная трубка имела внутренний диаметр 12 мм. Во время опытов в реакционное пространство вводилась лодочка с навеской 200 мг сажи. Степень объемного превращения этапа оценивалась по содержанию водорода в газе на выходе из незаполненного реактора. При максимальной температуре 700° С и расходе этапа 700 мл/мин (время контакта 0,11 сек.) содержание водорода составляло 2,5—2,8%.

На рис. 1 приведены результаты измерения скорости образования пироуглерода на поверхности сажевых частиц при температуре 700° и атмосферном давлении для смесей этап — азот и этап — водород при постоянной концентрации водорода, равной 10 об. %. Для смесей этап — азот — при давлении этапа выше 250 мм.рт.ст. наблюдается первый порядок реакции по давлению этапа. Константа скорости образования пироуглерода, определенная из прямолинейного участка, составила 2,7 · 10⁻¹² г · см⁻² ·

$\text{сек}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$. При давлении этана ниже 250 мм.рт.ст. первый порядок реакции нарушается и скорость образования пироуглерода оказывается выше, чем следует по реакции первого порядка. Для смесей этан — азот — водород первый порядок реакции сохраняется во всем диапазоне изменения парциального давления этана. На рис. 2 показана зависимость констант скорости от температуры в интервале 610—700°. Энергия активации процесса оказалась равной 64 ± 2 ккал/моль.

На рис. 3 показана зависимость скорости реакции при 700° от парциального давления водорода в смеси этан — водород и для сравнения та же зависимость для смеси метан — водород. На рис. 3 кривая рассчитана по

Рис. 2. Зависимость констант скорости образования пироуглерода от температуры: 1 — этан; 2 — метан, по данным (2)

Рис. 3. Влияние водорода на скорость образования пироуглерода из бинарных смесей: 1 — этан — водород при 700°; 2 — метан — водород при 800° С, по данным (2)

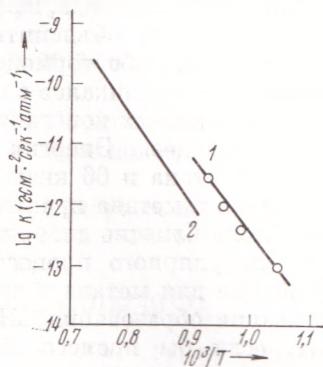


Рис. 2

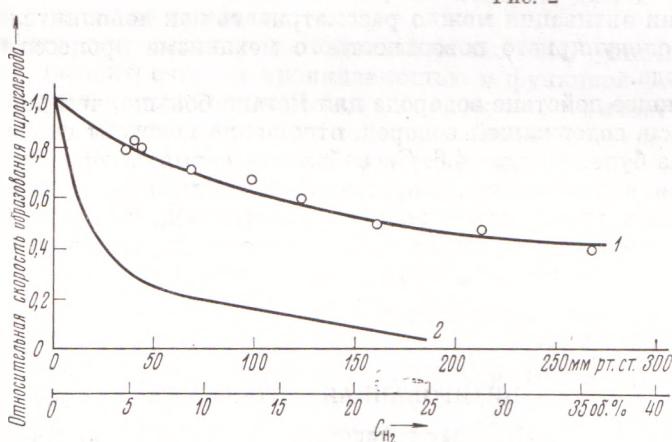


Рис. 3

уравнению, учитывающему адсорбцию водорода по Лэнгмюру. С учетом водородного торможения скорость реакции ($\text{г} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$) описывается уравнением

$$w = 480 p_{C_2H_6} \left(1 - k \frac{bp_{H_2}}{1 + bp_{H_2}} \right) e^{-64000/RT},$$

где $p_{C_2H_6}$, p_{H_2} — парциальное давление этана и водорода, атм.; b , k — константы при 700° С $b=7,8$; $k=0,73$.

Специальные опыты для смеси, содержащей 40% C_2H_6 и 60% CH_4 , показали, что скорость образования пироуглерода близка к аддитивной. В этих опытах обнаружено, что начальная скорость образования пироуглерода из метана на поверхности пироуглерода, полученного из этана, в 2 раза выше стационарной. Наоборот, начальная скорость образования пироуглерода из этана на поверхности пироуглерода, полученного из метана,

примерно в 2 раза ниже стационарной. В том и другом случае скорость достигает стационарного значения при толщине пленки пироуглерода не менее 10 Å.

Полученные результаты показывают, что образование пироуглерода из этана подчиняется точно тем же закономерностям, которые наблюдались для метана⁽²⁾. Реакция имеет первый порядок, и отклонение от первого порядка в области низких парциальных давлений этана объясняется образованием пироуглерода из радикалов, которые образуются из молекул этана на углеродной поверхности. Для этана, в отличие от метана, можно определенно утверждать, что такими радикалами являются CH₃. Для смесей, содержащих 10% водорода, эффект отклонения от первого порядка не наблюдается. Это можно объяснить либо взаимодействием радикалов с молекулами водорода, либо торможением адсорбированным водородом реакции взаимодействия радикалов с поверхностью.

Сравнение полученных констант для этана и для метана по работе⁽²⁾ показывает следующее. Энергия активации практически одинакова: 64 ккал/моль для этана и 66 ккал/моль для метана. Отношение констант скорости для этана и метана практически не зависит от температуры и составляет 4,6. Столь близкие значения констант можно объяснить только спецификой молекулярного процесса, идущего на поверхности, так как процессы в объеме для метана и этана совершенно различны. Например, энергия активации образования CH₃ из метана 100 ккал/моль, а из этана 86. Поэтому, если бы процесс лимитировался стадией пиролиза, идущей в объеме, то скорость для этана была бы выше, а энергия активации ниже, чем для метана. Таким образом, близкие значения констант скорости и энергии активации можно рассматривать как дополнительное доказательство молекулярного поверхностного механизма процесса образования пироуглерода.

Тормозящее действие водорода для метана больше, чем для этана. Поэтому в смеси, содержащей водород, отношение констант скорости для этана и метана будет больше 4,6. Своеобразная «память» процесса, выражющаяся в том, что начальная скорость образования пироуглерода зависит от того, из какого углеводорода получен пироуглерод, на котором идет осаждение, можно объяснить только различием структуры пироуглерода, прежде всего, размером кристаллитов L_a⁽³⁾.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт природных газов

Поступило
13 IV 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Р. З. Магарил, Механизм и кинетика гомогенных термических превращений углеводородов, М., 1970. ² П. А. Теснер, М. М. Полякова, С. С. Михеева, ДАН, 203, № 2, 402 (1972). ³ П. А. Теснер, А. Е. Городецкий и др., ДАН, 210, № 6 (1973).