

УДК 541.128

© 1991 г.

ПИРОЛИЗ МЕТАНА В ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУР 1000–1700 К*Арутюнов В. С., Веденеев В. И.*

Обобщены результаты исследований процесса пиролиза метана в практически наиболее важной области температур 1000–1700 К. Рассмотрено влияние на процесс гетерогенных факторов, давления, температуры, образующихся продуктов. Проанализирован состав продуктов. Обсуждается механизм процесса.

Библиография – 61 ссылка.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2663
II. Гетерогенные факторы в пиролизе метана	2665
III. Автокатализ начальной стадии пиролиза метана	2667
IV. Влияние углеводородов на пиролиз метана	2668
V. Влияние водорода на пиролиз метана	2670
VI. Зависимость процесса от концентрации метана и давления	2673
VII. Состав продуктов пиролиза метана	2674
VIII. Температурная зависимость пиролиза метана	2680
IX. Механизм пиролиза метана	2680

I. ВВЕДЕНИЕ

Повышение роли природного газа в топливно-энергетическом комплексе, а также в ряде технологических процессов вызвало новую волну интереса к фундаментальным проблемам переработки простейших углеводородов, в том числе к основным первичным процессам переработки метана — его окислению и пиролизу. Сложность проблемы и огромное разнообразие реальных условий, встречающихся в технологических процессах, не позволили до сих пор получить единого теоретического описания этих процессов. В зависимости от конкретной цели процесса пиролиз метана может проводиться в очень широком диапазоне температур. Этот диапазон температур можно условно разделить на три области: низкие (до 1000 К), средние (1000–1800 К) и высокие температуры (свыше 1800 К). Для низкотемпературного диапазона получены достаточно надежные кинетические данные, которые были обобщены в [1, 2]. Исследования в высокотемпературной области обязаны своим развитием широкому распространению экспериментального метода ударных волн [3, 4]. Однако в силу специфики метода при этом исследуются в основном начальные стадии процесса пиролиза. В настоящее время фактически наименее исследованной оказалась область средних температур, в которой реально проводится большая часть технологических процессов, например восстановление диксида серы метаном при температуре 1200–1500 К в отходящих газах цветной металлургии [5]. Пиролиз метана в этой температурной области является начальной и лимитирующей стадией всего процесса восстановления SO_2 [6]. За последние шестьдесят лет появилось много работ по пиролизу метана в среднетемпературной обла-

сти, но в основном это работы технологического плана. Их фрагментарность и привязанность к определенным конкретным условиям не позволяла надежно ответить на три основных вопроса: о скорости процесса пиролиза в этой области температур и его зависимости от внешних параметров, о концентрации основных газообразных продуктов пиролиза и о кинетическом механизме пиролиза в этих условиях. Цель обзора — обобщение имеющихся данных по этим вопросам.

Изучение пиролиза метана было начато в 1809 г. Дальтоном, показавшим возможность разложения метана на элементы под действием электрического разряда. Термическое же разложение метана впервые удалось осуществить Дэви с помощью нагреваемой электрическим током платиновой проволоки. Первая работа, посвященная изучению реакции термического распада метана, была выполнена Бертело [7, 8] в 1862 г. Он пропускал метан через нагретую фарфоровую трубку и наблюдал образование наряду с углем и водородом смеси различных углеводородов, прежде всего ацетилена и олефинов, а также следов более сложных углеводородов — бензола и нафталина. Он полагал, что первичной стадией процесса является бимолекулярная реакция

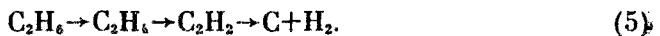


В 1908 г. Бон и Ковард [9], изучая кинетику распада CH_4 при температурах 773–1473 К, выдвинули предположение о промежуточном образовании осколочных частиц: CH_3 , CH_2 , CH . Экспериментальное доказательство образования углеводородных радикалов (метилена и метила) при пиролизе метана было получено в работах [10, 11] методом Панета (метод металлических зеркал). Майер и Альтмайер [12, 13], исследовавшие при атмосферном давлении и различных температурах равновесие



продемонстрировали обратимость распада метана на элементы.

Наиболее фундаментальной работой по кинетике пиролиза метана вплоть до 50-х годов оставалась работа Касселя [14]. Кассель проводил пиролиз в статических условиях в кварцевом реакторе в области температур 973–1123 К. Он пришел к выводу, что реакция является гомогенной и имеет первый порядок, хотя при некоторых условиях наблюдается период индукции неустановленной природы. Полученное им выражение для константы скорости пиролиза метана $k = 7,3 \cdot 10^{11} \exp(-79385/RT) \text{ с}^{-1}$ удовлетворительно описывает процесс вплоть до температур 1500 К. Обобщив результаты более ранних работ [15, 16] по влиянию водорода на процесс пиролиза метана, Кассель установил, что скорость пиролиза сильно падает в присутствии водорода, и вывел эмпирическую зависимость $W \sim [\text{CH}_4]^2 / [\text{H}_2]^3$. Большое значение для понимания механизма распада метана имели эксперименты Сторча [17], проводившего пиролиз метана на раскаленной угольной нити в колбе, поверхность которой охлаждалась до определенной низкой температуры, что позволяло стабилизировать и выделять первичные продукты реакции. При охлаждении жидким азотом (77 К) наблюдалось превращение метана на 95% в этан, при охлаждении жидким кислородом (91 К) в результате крекинга получали этан, этилен и ацетилен, а при охлаждении поверхности колбы до 203 и 273 К продуктами крекинга являлись углерод и водород. На основании этих данных была предложена следующая схема последовательной дегидрогенизации метана [14]:



Впоследствии Сторч [18] обработал данные о скорости термического распада метана, полученные в более ранних работах [16, 19–21 и др.]. Сделанные им выводы частично будут рассмотрены ниже.

Два важных фактора при изучении пиролиза метана были установлены Кобозевым с соавт. [22–24]. Во-первых, изменение характера поверхности не влияет на скорость распада самого метана, но может сильно влиять на скорость образования твердых углеродных продуктов [22, 23], во-вторых, пиролиз ускоряется добавками этана [24]. Впоследствии во многих работах было показано ускоряющее действие всех углеводородов состава C_2 – этана, этилена и ацетилена. В серии работ Жермена и Ванискотта [25–27 и др.] при температурах около 1273 К и атмосферном давлении были тщательно изучены периоды индукции в процессе пиролиза и установлена их зависимость от условий проведения процесса.

С конца 50-х годов для изучения ранних стадий пиролиза метана широко стал применяться метод ударных волн [28, 29], однако большая часть результатов, полученных этим методом, относится к высокотемпературной области. Краткий обзор работ этого периода дан в [1]. В это же время был выполнен ряд исследований [30–33], посвященных практическим вопросам получения ацетилена путем пиролиза метана.

II. ГЕТЕРОГЕННЫЕ ФАКТОРЫ В ПИРОЛИЗЕ МЕТАНА

Данные ранних работ о влиянии гетерогенных факторов на пиролиз метана достаточно противоречивы. Если в работах [14, 15] не зафиксировали влияния изменения отношения S/V на пиролиз метана в среднетемпературной области в кварцевых реакторах и реакторах, покрытых слоем образовавшегося при пиролизе углерода, даже при многократном (в 20 раз [14]) варьировании этого параметра, то в [20] утверждается, что пиролиз метана в кварцевом реакторе представляет в основном поверхностный процесс (отмечается также заметный каталитический эффект в присутствии железа). Работа [22] посвящена исследованию влияния характера поверхности (кварц или фарфор), а также известных каталитических ядов на процесс пиролиза метана при 1433 К. Было установлено, что скорость образования таких продуктов, как этилен и ацетилен, не зависит от изменения материала поверхности или присутствия каталитических ядов, но зато эти факторы сильно сказываются на скорости образования сажи на поверхности реактора. В [24] вывод о гомогенном характере реакции был подтвержден одинаковым выходом этилена и ацетилена при 1883 К в угольной и фарфоровой трубках.

В [25, 34] было показано, что при температурах около 1273 К увеличение отношения S/V уменьшает период индукции и несколько увеличивает максимальную скорость реакции. Отмечено также влияние состояния поверхности на протекание процесса в период индукции. Но при более высоких температурах (1373 и 1423 К) изменение S/V уже перестает влиять даже на начальную стадию пиролиза [35]. Утверждение о гетерогенном характере пиролиза метана, сделанное в работе Шанторовича и Павлова [36] на основании экспериментов в струевых условиях при низких давлениях, также относится к начальной стадии самоускорения реакции. В этой же работе было обнаружено увеличение скорости реакции по мере науглероживания поверхности фарфорового реактора, причем энергия активации пиролиза на поверхности, покрытой углеродом, составляла всего 60 ккал/моль по сравнению с 90 ккал/моль на фарфоровой поверхности.

В ряде исследований [35, 37–40] не было обнаружено зависимости процесса пиролиза метана от гетерогенных факторов. Независимость степени превращения метана и квазистационарной скорости пиролиза на

временах, превышающих период индукции, от величины поверхности реактора была показана в [35, 37] для смесей CH_4 (10–16%) с азотом и гелием при температурах около 1400 К (рис. 1). В [38] это было показано для более низких температур (995–1103 К). Авторы [39] в статическом реакторе наблюдали хорошее совпадение кинетики распада метана при 1200 К и кинетики наработки водорода при изменении S/V примерно в 2,2 раза. Там же отмечается, что практически не удается заметить разницы в кинетике процесса и составе продуктов при проведении пиролиза в чистом кварцевом реакторе, в реакторе, в котором уже было проведено большое число опытов, или в реакторе, многократно промытом после пиролиза кислородом при температуре 1200–1300 К. В [40] была показана независимость конечного состава продуктов пиролиза от диаметра струевого реактора из оксида алюминия.

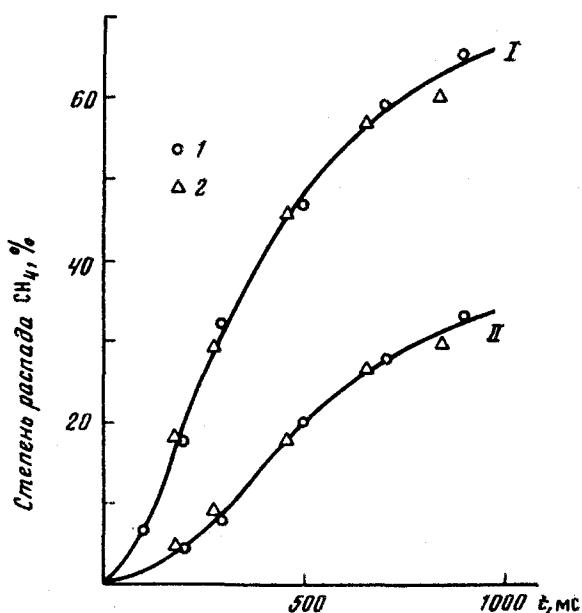


Рис. 1. Кинетика распада метана при соотношениях S/V , равных 2 (I) и 4 см^{-1} (II). I – начальная концентрация $\text{CH}_4 C_0 = 10\%$, $T = 1423 \text{ К}$; II – $C_0 = 16\%$ при $T = 1373 \text{ К}$. $P = 740 \text{ Торр}$ [35]

По-видимому, сильно влияет на процесс пиролиза метана образование сажи в объеме реактора. Так, в [35] было показано, что введение 1% паров нафтилина в реактор приводит к 30-кратному увеличению скорости распада метана. На основании этих экспериментов авторами был сделан вывод о гетерогенном характере начального автоускорения пиролиза на образующихся в объеме и на поверхности ядрах сажи.

Ряд авторов предполагает существование канала прямого распада метана на углерод и водород, минуя образование промежуточных углеводородов состава C_2 [33, 41, 42], происходящего на поверхности реактора [42], что могло бы объяснить низкие значения энергии активации процесса отложения углерода на поверхности реакторов из графита (36,0 ккал/моль [41]) и оксида алюминия (16,2 ккал/моль [33]). В [42] в графитовом трубчатом реакторе с высоким отношением $S/V = 10 \text{ см}^{-1}$ в диапазоне температур 1573–2473 К были получены близкие значения энергий активации (~ 25 ккал/моль) для процессов распада метана и образования

углеродистых отложений при значительно более сильной температурой зависимости выхода и констант скорости образования этилена и ацетилена. Это привело авторов работы [42] к выводу о недостаточности одной дегидрогенизационной схемы (5) для описания пиролиза метана в этих условиях.

Только при очень высоких соотношениях $S/V > 10^4 \text{ см}^{-1}$, полученных в [43] путем введения в реакционную зону струевого реактора из кварца и меди мелкодисперсных материалов (газовая сажа, порошок Al_2O_3), реакция становится полностью гетерогенной. По мнению авторов [43], это связано с тем, что скорость образования активных центров в единице объема в 10^4 раз выше, чем на единице поверхности. Поэтому уже при $S/V < 20 \text{ см}^{-1}$ снова наблюдается период индукции.

В целом, несмотря на наличие довольно заметных противоречий между результатами отдельных работ, можно сделать вывод, что в среднетемпературной области для обычных отношений S/V и материала реактора гетерогенные факторы заметно сказываются на процессе пиролиза метана только в начальном периоде автоускорения реакции, причем с ростом температуры это влияние постепенно ослабевает и при $T > 1400 \text{ К}$ практически незаметно. Значительно сильнее гетерогенные факторы влияют на процесс отложения твердого углерода на поверхности, но рассмотрение этих процессов выходит за рамки данной работы (см. [44]).

III. АВТОКАТАЛИЗ НАЧАЛЬНОЙ СТАДИИ ПИРОЛИЗА МЕТАНА

В подавляющем большинстве случаев процесс пиролиза метана рассматривается как реакция первого порядка и описывается соответствующим кинетическим уравнением. Однако уже в ранних работах было установлено наличие периода индукции в этой реакции. Кассель [14] отмечает, что наиболее ярко наличие периода индукции выражено при низких давлениях и в реакторах, еще не покрытых слоем углерода; в случае больших отношений S/V периоды индукции отсутствуют. Увеличение скорости пиролиза метана по мере увеличения степени пиролиза, т. е. наличие автокатализа, было показано в [34] для небольших степеней превращения (рис. 2). Подробно явление автокатализа и его зависимость от параметров процесса были исследованы Жерменом и Ванискоттом [25–27] при температурах около 1273 К . Согласно результатам их работ, довольно заметное, хотя и не очень сильное влияние на период индукции и скорость реакции в начальный период оказывает изменение отношения S/V реактора (рис. 3 и 4). Видно, что примерно десятикратное увеличение S/V приводит всего лишь к двукратному уменьшению периода индукции и увеличению максимальной скорости реакции. Примерно такой же эффект оказывают небольшие ($0,5\text{--}3\%$) добавки этана [27]. В [45] влияние добавок этана на начальный период пиролиза изучалось в более широком диапазоне температур: от 1323 до 1823 К . При 1323 К наличие уже $0,21\%$ этана качественно меняет характер кривой распада метана, приводя к исчезновению участка автоускорения реакции (рис. 5). Аналогичные изменения были получены и для кинетики выхода водорода в этом процессе. С ростом температуры автоускорение становится менее выраженным, и при $T > 1500 \text{ К}$ не наблюдается ни автоускорения (рис. 6), ни влияния добавок этана ($0,69\%$) на кинетику пиролиза [45]. Помимо температуры к исчезновению периода автоускорения реакции приводит также значительное увеличение отношения $S/V > 20 \text{ см}^{-1}$ [43].

В обзоре [2], посвященном пиролизу метана при температурах около 1000 К , на основании ряда экспериментальных работ было показано, что автокатализ в этой реакции не может объясняться образованием слоя углерода на поверхности реактора. Так, в статической системе при температуре около 1000 К наблюдали по поглощению света за образованием

углерода на поверхности реактора [46]. Чувствительность метода позволяла регистрировать менее монослоя образовавшегося углерода. Было обнаружено, что углерод начинает образовываться значительно позже начала автоускорения реакции (рис. 7). Более того, использование реактора, в котором уже провели начальную стадию пиролиза вплоть до начала автокатализа, а затем удалили все летучие продукты, не повлияло заметным образом на образование продуктов, т. е. эффект автоускорения нельзя приписать присутствию небольших нерегистрируемых количеств углерода на поверхности. Зондирование объема реактора лучом гелий-неонового лазера показало также отсутствие на этой стадии даже очень небольших углеродных частиц в объеме, которые могли бы быть ответственными за автокатализ, так как их присутствие должно было вызвать

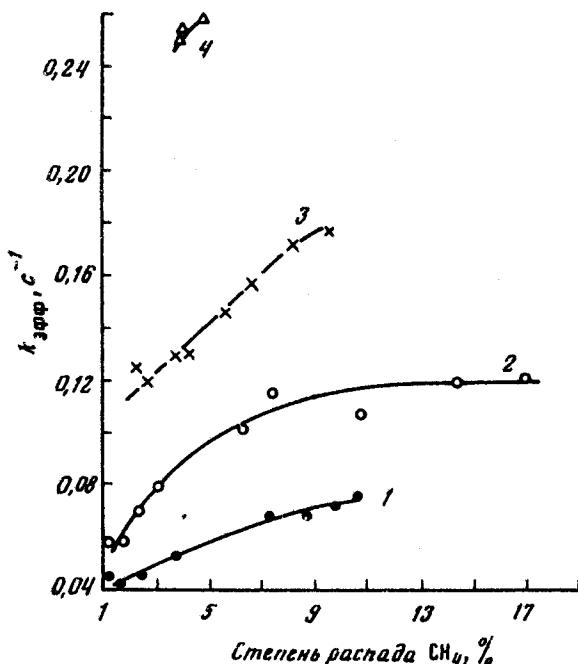


Рис. 2. Зависимость эффективной мономолекулярной константы скорости распада CH_4 ($k_{\text{эфф}}$) от степени превращения CH_4 при различных температурах (давление 1 атм): 1 – 1280, 2 – 1306, 3 – 1326, 4 – 1346 К [34]

соответствующее рассеяние лазерного луча [2]. Таким образом, следовало искать объяснение явления автокатализа в газофазных процессах, что и было сделано для этих условий ($T=1038$ К, $P=433$ Торр) в работах [47, 48]. При математическом моделировании процесса в [47] было найдено, что основными причинами автоускорения являются вторичное инициирование пиролиза углеводородными продуктами, более сложными, чем этан, и последующие цепные процессы с участием метильных радикалов. С повышением температуры роль высших углеводородов в процессе пиролиза метана уменьшается, что приводит к уменьшению автокаталитического эффекта вплоть до его полного исчезновения при $T>1500$ К.

IV. ВЛИЯНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ПИРОЛИЗ МЕТАНА

Ускорение пиролиза метана в присутствии добавок этана было обнаружено уже в [24]. В [34] при проведении пиролиза в струевых условиях при температурах в области 1273 К было показано, что добавка 0,72 %

ацетилена приводит к увеличению скорости пиролиза в 2–2,5 раза, причем сам ацетилен вначале интенсивно расходуется в реакции. Аналогичное по величине воздействие оказывает добавление 1% этилена к пиролизуемому метану, но в этом случае концентрация самого этилена не падает ниже 0,85%, и каталитическое действие было приписано только ацетилену, который образуется в реакции и обнаруживается в продуктах примерно в тех же количествах, что и при добавлении самого ацетилена.

Детальное изучение влияния небольших добавок этана на начальный этап пиролиза метана было проведено в работе [27] в струевых условиях при $T=1273\text{--}1373\text{ K}$. Было показано уменьшение периода индукции и увеличение максимальной скорости пиролиза при добавлении 0,5–3%

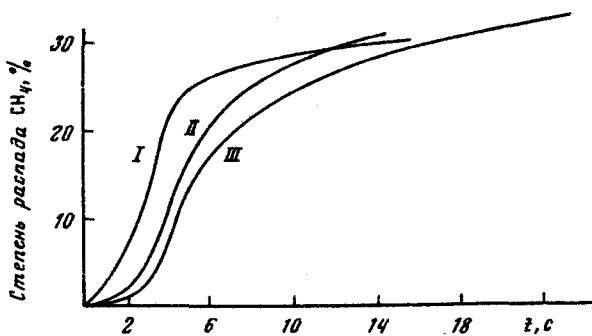


Рис. 3. Кинетика распада CH_4 при различных соотношениях S/V : I – 25,3; II – 5,0; III – 2,8 cm^{-1} . Температура – 1273 K, давление – 1 атм, концентрация CH_4 – 95% [25]

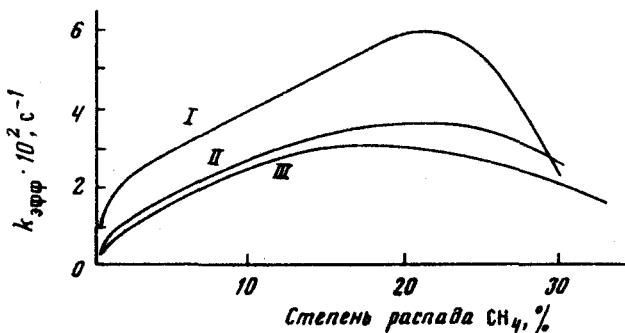


Рис. 4. Зависимость эффективной мономолекулярной константы скорости распада CH_4 ($k_{\text{эфф}}$) от степени превращения CH_4 при различных соотношениях C/V : I – 25,3, II – 5,0, III – 2,8 cm^{-1} [25]

этана, однако с увеличением концентрации этана относительная эффективность добавок падала. С ростом температуры в этом диапазоне влияние этана также снижается. Ускоряющее действие этана на пиролиз метана в струевых условиях наблюдалось и в области $T=1100\text{--}1200\text{ K}$ [37]. Влияние этана на начальный период процесса, проявляющееся в исчезновении периода индукции и участка автоускорения реакции [45], было рассмотрено в предыдущем разделе. Интересно, что независимо от начальной концентрации добавленного этана через некоторое время устанавливается концентрация, характерная для пиролиза чистого метана (рис. 8), т. е. ускоряющее действие углеводородных добавок проявляется на начальном периоде реакции.

С использованием радиохимического метода [49–51] проведено систематическое изучение влияния добавок 0,5–3% ацетилена, этилена и этана на пиролиз метана при $T=1293$ и 1343 К. Во всех случаях наблюдалось явное ускоряющее действие углеводородов состава C_2 , однако, как и в [27], эффективность добавок заметно падала по мере приближения их концентрации к 3%. Видимо, дальнейшее повышение концентрации добавок будет слабо сказываться на процессе пиролиза.

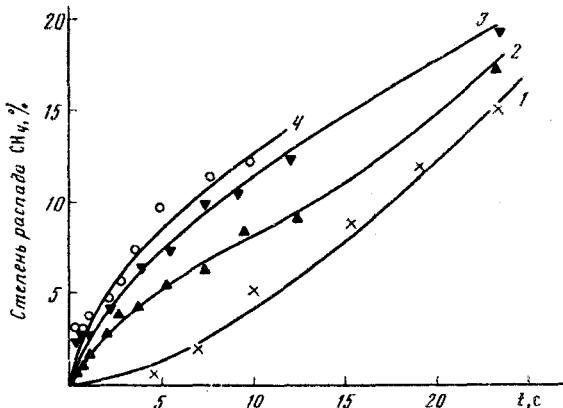


Рис. 5. Зависимость кинетики распада CH_4 от начальной концентрации (C_0) C_2H_6 ($T=1323$ К, $P=760$ Торр).
 C_0 , %: 1 – 0, 2 – 0,21, 3 – 1,02, 4 – 1,45 [45]

Наиболее сильное влияние добавки углеводородов оказывают на выход водорода при малых временах реакции, например при пиролизе метана при 1293 К в течение 1,96 с присутствие 1,5% C_2H_6 увеличивает выход водорода в ~10 раз [51]. Выход углеводородов состава C_2 также может при этом повышаться в несколько раз. При увеличении времени реакции (8–8,5 с) и особенно при более высокой температуре (1343 К) добавки углеводородов практически не сказываются на выходе водорода и углеводородов состава C_2 . Во всех трех случаях использование инициирующих добавок с радиоактивным изотопом ^{14}C приводит к тому, что уже на самых коротких временах наблюдения почти вся радиоактивность сосредотачивается на метане. Это хорошо согласуется с представлением о ведущей роли радикалов CH_3 в процессе пиролиза, более легкое образование которых при разложении углеводородов состава C_2 , видимо, и определяет их инициирующее действие на начальный период пиролиза метана.

V. ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА НА ПИРОЛИЗ МЕТАНА

Тормозящее действие водорода на пиролиз метана было установлено уже в [15, 20], где оно объяснялось образованием слоя адсорбированного водорода на поверхности реактора. По мнению авторов, этот слой не позволяет пройти до конца гетерогенному пиролизу метана, в результате чего устанавливается ложное равновесие в системе, далекой от термодинамического равновесия [20]. Кассель [14] на основании схемы последовательной дегидрогенизации метана [уравнения (3)–(5)] объяснял тормозящее действие водорода протеканием соответствующих обратных реакций гидрирования, что позволило ему в приближении квазистационарных концентраций получить зависимость для скорости реакции пиролиза $W \sim [\text{CH}_4]^2 / [\text{H}_2]^3$, удовлетворительно описывающую полученные им в статическом реакторе при $T=1033$ К экспериментальные результаты.

Единственная работа, в которой сообщалось об ускоряющем действии водорода, это [34]. В ней описан пиролиз метана при $T=1280$ К и $P=1$ атм в струевом фарфоровом реакторе. Было обнаружено, что добавление 2% H_2 увеличивает скорость начальной стадии разложения метана на 20–30% (степень распада CH_4 – 1,64–3,09%). Есть еще одна работа [52], в которой при исследовании распада метана методом ударных волн в более высокотемпературном диапазоне 1656–1965 К не было обнаружено ингибирующего действия водорода. Возможно, это объясняется тем, что действие водорода связано с более поздними стадиями реакции, которые не успевают проявиться на малых временах, характерных для процессов в ударных волнах.

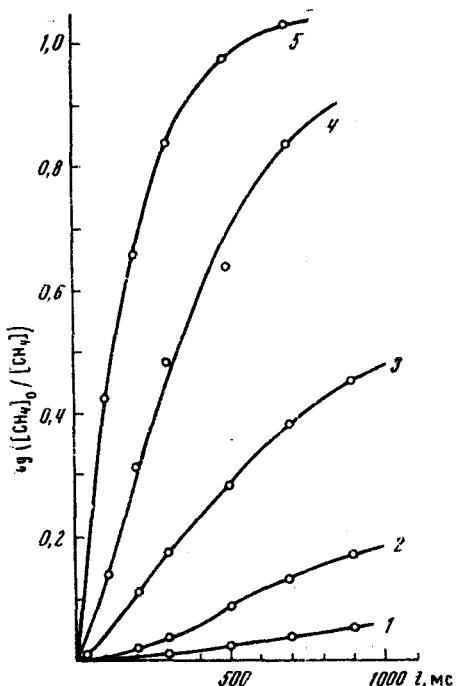


Рис. 6

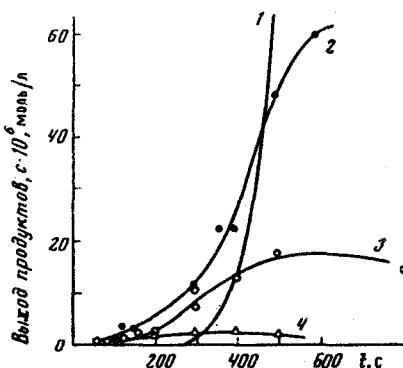


Рис. 7

Рис. 6. Влияние температуры на кинетику начального периода распада CH_4 . Давление – 740 Торр, концентрация CH_4 – 10% [35].
 T , К: 1 – 1323, 2 – 1373, 3 – 1423, 4 – 1473, 5 – 1523

Рис. 7. Выход некоторых продуктов пиролиза CH_4 при $T=1118$ К и $P=307$ Торр [2].
Продукты: 1 – углерод, 2 – C_2H_6 , 3 – C_2H_2 , 4 – C_4H_6

В работе [53] при $T=1123$ К, $P=150$ Торр и степенях разложения метана, не превышающих 1%, была показана идентичность ингибирующего действия водорода, образующегося по ходу реакции и специально добавляемого в начальную смесь (рис. 9).

Влияние 50%-ных добавок водорода на пиролиз метана при 1273–1373 К исследовали в [26]. В отличие от азота, добавки которого слабо сказывались на процессе пиролиза, разбавление смеси водородом в отношении 1 : 1 приводило к заметному увеличению периода индукции и примерно к 5-кратному падению максимальной скорости процесса (рис. 10). Однако такое значительное разбавление водородом и азотом никак не сказалось на энергии активации процесса (87 ккал/моль) [26]. Эти ре-

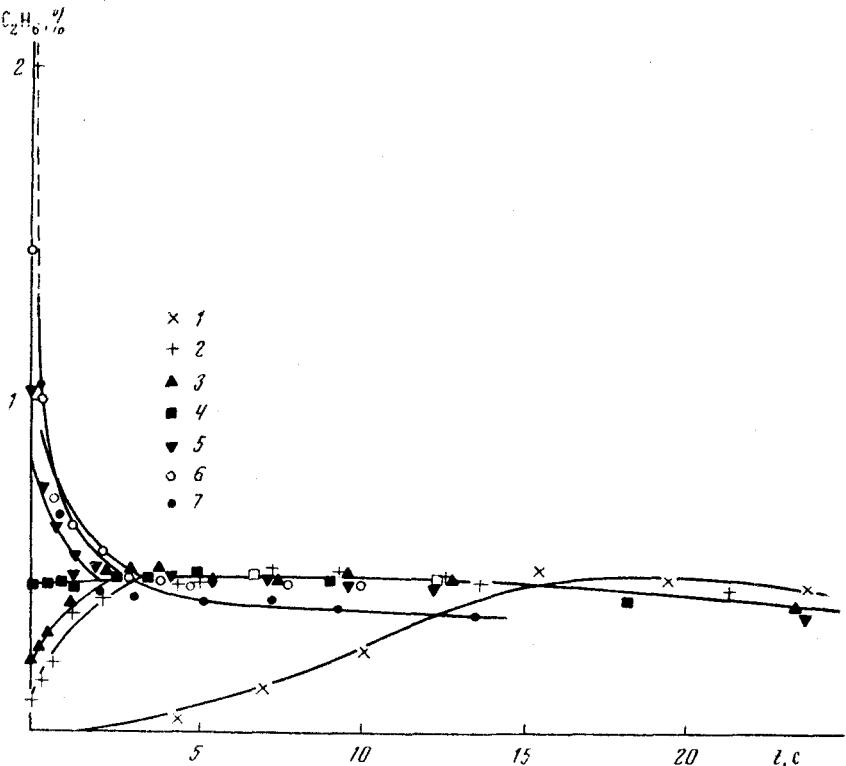


Рис. 8. Кинетика образования и распада C_2H_6 при пиролизе CH_4 при различных начальных концентрациях C_2H_6 ($T=1323$ К, $P=760$ Торр) [45].
 C_2H_6 , %: 1 – 0, 2 – 0,09; 3 – 0,21; 4 – 0,45; 5 – 1,02; 6 – 1,45; 7 – 4,56

зультаты были подтверждены в [37] в струевом реакторе при 1458 К для смесей, содержащих 15% CH_4 в азоте при соотношении H_2/CH_4 от 0,1 до 2. В [39] в статическом реакторе при 1200 К и давлении 400–450 Торр было показано, что разбавление метана водородом в соотношении 1:3 приводит к уменьшению максимальной по ходу реакции концентрации этилена в 10–15 раз при 2–3-кратном падении общей скорости пиролиза. Образование этана и ацетилена в этих условиях вообще не удалось зарегистрировать (объемная концентрация <0,01%).

В ряде работ, посвященных практическим аспектам пиролиза метана, изучалось влияние разбавления реакционной смеси водородом на выход ацетилена в этой реакции. В [30] процесс проводили в струевом кварцевом реакторе, заполненном кусочками кварца, в диапазоне температур 1373–1673 К. Зависимость выхода ацетилена от разбавления метана водородом показана на рис. 11. Видно, что выход ацетилена повышается с ростом отношения водород/метан и достигает максимума при величине этого отношения, равного ~2,5 при 1473 К и ~3,5 при 1573 и 1673 К. С повышением отношения водород/метан растет также время, необходимое для достижения максимума выхода ацетилена. Повышение выхода ацетилена при разбавлении водородом, явно уменьшающим скорость пиролиза, связано с тем, что он еще в большей степени подавляет скорость образования углеродных продуктов из ацетилена. Возможно, последний процесс является гетерогенным и протекает при взаимодействии водорода с сажевыми отложениями в системе [33].

К выводу о том, что водород ингибитирует некоторые гетерогенные процессы, связанные с пиролизом метана, пришли и авторы работы [42], изучавшие пиролиз метана в струевом графитовом реакторе при высоком разбавлении водородом (H_2/CH_4 до 21) и высоких температурах (2003–2173 К). В этих условиях разбавление водородом снижало образование углеродистых отложений в реакторе и уменьшало концентрацию непредельных углеводородов C_3-C_4 в продуктах реакции, увеличивая одновременно выход ацетилена. Однако уменьшение выхода углеродистых отложений при разбавлении метана водородом в [42] связывают прежде всего с избирательным ингибирированием прямого гетерогенного распада метана непосредственно на углерод и водород.

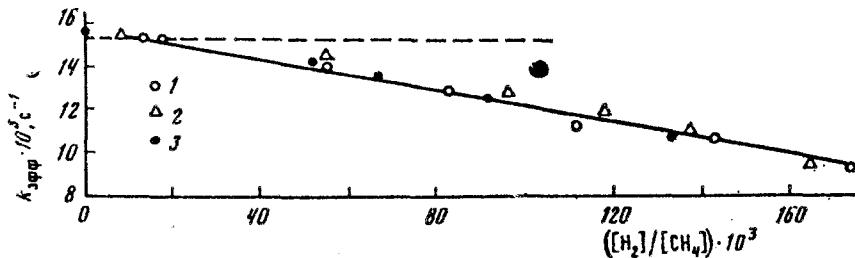


Рис. 9. Зависимость эффективной мономолекулярной константы скорости распада CH_4 ($k_{\text{эфф}}$) при 1123 К от накопления H_2 в реагирующем газе [53].

1 – $P=150-162$ Торр, добавление H_2 в исходную смесь; 2 – $P=101,0$ Торр; 3 – $P=158,3$ Торр, накопление H_2 в реагирующем газе

Сильное влияние водорода на гетерогенное разложение метана при 1088–1373 К обнаружено в [43] в реакторе с высоким соотношением S/V (до 10^5 см $^{-1}$). Но с увеличением температуры эффект падает. Так, при 1073 К 10%-ная добавка H_2 уменьшает скорость образования пироуглерода в 140 раз, а при 1573 К – только в 5 раз. Согласно сделанному в [43] предположению, значительно более сильное ингибирующее действие водорода в условиях чисто гетерогенного пиролиза связано с тем, что в этих условиях ингибирирование осуществляется атомарным водородом, в то время как при гомогенном пиролизе – молекулярным.

VI. ЗАВИСИМОСТЬ ПРОЦЕССА ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ МЕТАНА И ДАВЛЕНИЯ

Данные о влиянии концентрации метана на процесс его пиролиза были получены в ряде работ. В [34] при $P=1$ атм и 1280 К не было обнаружено заметного влияния 50%-ного разбавления метана азотом или водяным паром на скорость пиролиза. Аналогичное разбавление метана азотом в отношении 1 : 1 и 1 : 2 при 1273–1373 К приводило к небольшому увеличению степени распада метана (см. рис. 10) [26]. Обратный эффект наблюдался в [37], где в струевом реакторе повышение концентрации метана в азоте от 15 до 25% ($T=1373$ К, $P=1$ атм) приводило к небольшому (~10%) увеличению степени его распада при фиксированном времени наблюдения. В то же время в [35] при изменении концентрации метана в гелии от 1 до 10% степень его разложения в струевом фарфоровом реакторе при $T=1473$ К и $P=740$ Торр оставалась практически постоянной, лишь на малых временах реакции наблюдалось столь небольшое увеличение степени распада с ростом концентрации метана, что сами авторы выражают сомнение в достоверности эффекта. Противоречивость приведенных данных при неизначительной величине эффекта там, где он наблюдался, видимо, означает, что разбавление инертными

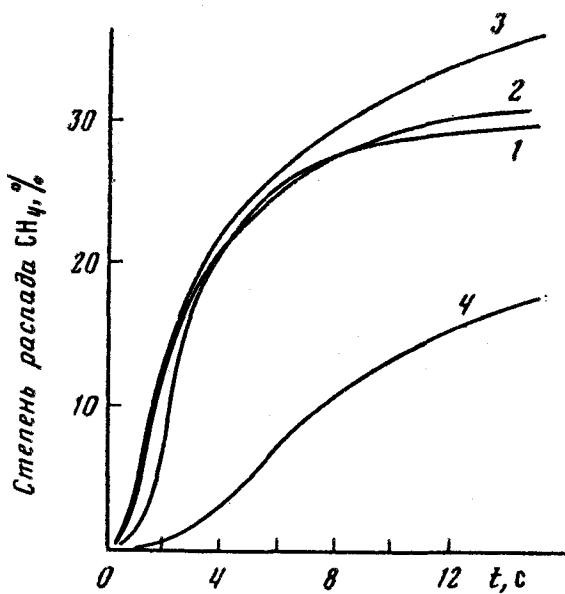


Рис. 10. Кинетика распада CH_4 при разбавлении смеси N_2 и H_2 ($T=1273$ К, $P=1$ атм) [26].
1 - $CH_4=100\%$, 2 - $CH_4/N_2=50/50$; 3 - $CH_4/N_2=33/66$, 4 - $CH_4/H_2=50/50$

газами в этой температурной области при атмосферном давлении практически не оказывается на процессе пиролиза метана.

Зависимость скорости пиролиза метана от давления связана прежде всего с зависимостью от давления константы скорости реакции [38, 54]



Как установлено в [55], такая переходная область давлений в этом диапазоне температур простирается почти до 500 атм. На рис. 12 показан наблюдавшийся в [39] в диапазоне 115–700 Торр при $T=1100$ и 1200 К рост мономолекулярной константы скорости пиролиза метана с давлением. Хотя в некоторых ранних работах, например в [14] (диапазон давлений 13,0–296,4 Торр, температура 1008 К) и [53] (малые степени превращения, не превышающие 2–2,5 %, диапазон давлений метана 28,7–232,0 Торр, температура 1123 К), не было обнаружено зависимости скорости пиролиза от давления, такая зависимость, несомненно, существует.

VII. СОСТАВ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА МЕТАНА

Термодинамический расчет равновесного состава газофазных продуктов пиролиза (газофазной системы С/Н), учитывающий наличие более 70 отдельных компонент, был проведен в [56] для соотношений С/Н от 1/10 до 3, температур 500–5000 К и давлений 0,1; 1,0 и 10 атм. Отдельно были проведены расчеты, учитывающие образование твердого углерода. Во всех случаях в интересующей нас области температур основным газофазным продуктом является H_2 (до 70 %) (рис. 13). Именно в этом диапазоне температур стабильные малоатомные углеводороды достигают своих максимальных концентраций, после чего их концентрации monotонно падают с ростом температуры. При $T > 1400$ К доминирующим углеводородом является ацетилен (рис. 13), концентрация которого достигает 25 % от общего объема газовой фазы. Концентрации остальных стабильных углеводородов значительно ниже, и даже для этилена макси-

мальная концентрация не достигает 1%. В этом диапазоне температур при термодинамическом равновесии в газовой фазе содержится заметное количество метана. Равновесные концентрации атомов и радикалов при таких температурах крайне низки. При не очень значительном изменении соотношения С/Н и давления в системе ситуация не меняется существенным образом.

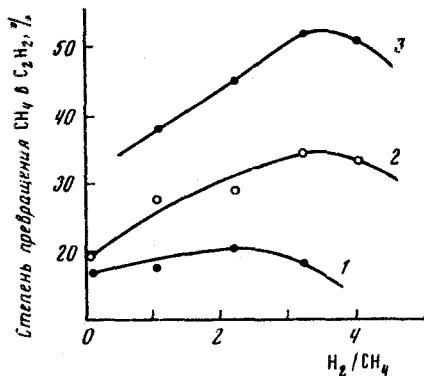


Рис. 11. Зависимость степени превращения CH_4 в C_2H_2 от соотношения H_2/CH_4 при различных температурах [30].

T, K: 1 – 1473, 2 – 1573, 3 – 1673

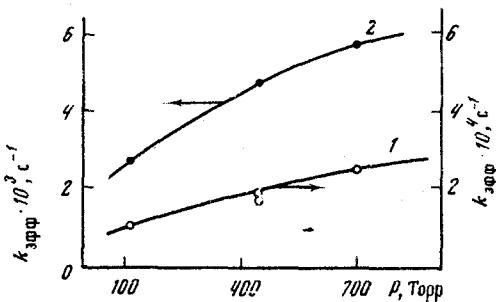


Рис. 12. Зависимость эффективной мономолекулярной константы скорости распада CH_4 ($k_{\text{эфф}}$) от давления при $T = 1100$ (1) и 1200 K (2) [39]

Картина резко меняется при учете образования твердой углеродной фазы. В этом случае в диапазоне температур от 1000 до 3000 K газовая фаза представлена почти исключительно водородом (~100%). Резко падают равновесная концентрация метана (<1% при $T > 1200$ K) и концентрации всех остальных углеводородов. Поскольку трудно говорить об адекватности учета в этих расчетах твердой фазы (для состава твердой фазы брали одно из двух соотношений С/Н – $10^3/1$ или $10/1$), практическое значение результатов этих расчетов заключается прежде всего в качественных тенденциях, связанных с наличием твердой фазы. Однако реальное образование твердой фазы делает невозможным прямое сопоставление результатов термодинамических расчетов однофазной системы с экспериментом, хотя, возможно, такое однофазное описание до определенной степени отражает соотношение газофазных продуктов начальной стадии пиролиза. Таким образом, неопределенность результатов термодинамических расчетов, связанная с неадекватностью учета образования твердой фазы в процессе пиролиза, делает необходимым анализ имеющихся экспериментальных результатов по выходу конечных продуктов пиролиза метана.

Кинетику образования и конечный состав газофазных продуктов пиролиза метана в среднетемпературной области исследовали во многих работах. В [25] при 1273 K и атмосферном давлении в кварцевых реакторах с отношением S/V от 2,8 до 25,3 изучали образование углеводородов состава C_2 . При этих условиях концентрация метана в конце эксперимента составляла около 50% объема газовой фазы, концентрация этилена – менее 1%, и примерно на порядок меньшие концентрации имели этан и ацетилен (медленное превращение метана и остальных продуктов продолжалось и при максимальном времени наблюдения, в данной работе – 20 с). Концентрации всех углеводородов состава C_2 проходили через максимум, время достижения которого уменьшалось с ростом S/V, но ни величина максимумов (для этилена ~1,5% объема газовой фазы), ни степень распада метана практически не зависели от этого соотношения.

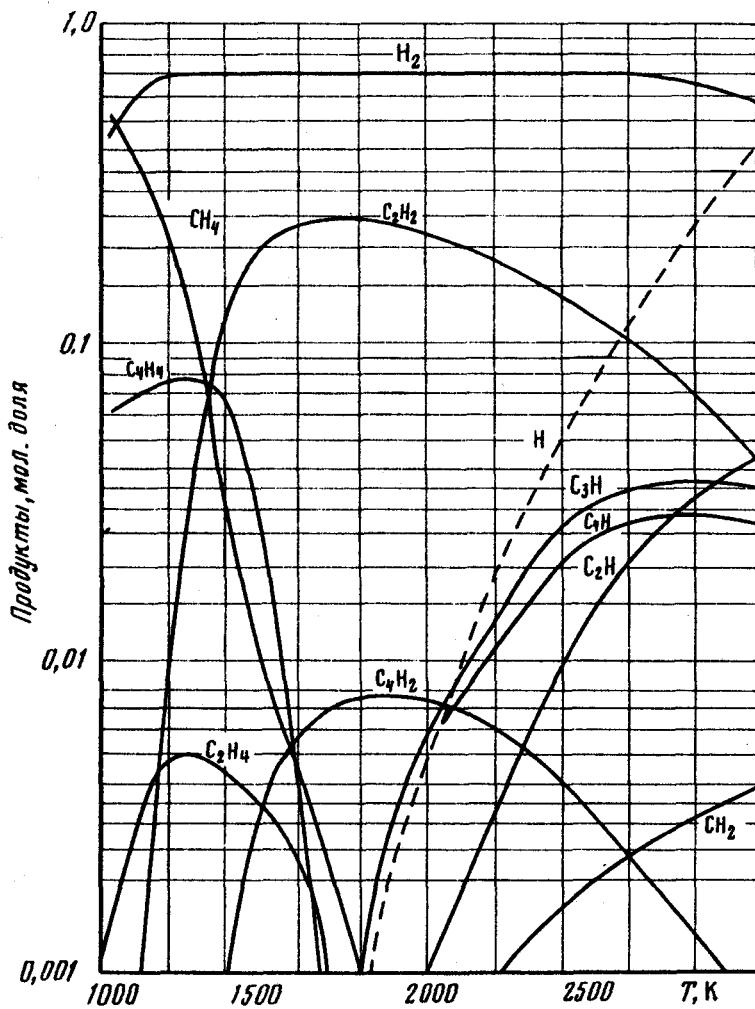


Рис. 13. Результаты термодинамического расчета равновесной системы С/Н при температурах 1000–3000 К без учета образования твердой фазы.
 $P=0,1$ атм, С/Н=1/4 (метан) [33, 56]

Близкие результаты были получены в [45] (температурная область 1323–1823 К). С ростом температуры наблюдается рост максимальных значений концентраций этилена и ацетилена (при 1833 К $[C_2H_2]_{\max} \sim 10\%$, а при 1323 К $\sim 1\%$). Небольшие добавки этапа (до 4,5%) действуют аналогично увеличению S/V , уменьшая время достижения максимальной концентрации углеводородов состава C_2 , но не влияя на ее величину [45].

Кинетику превращения метана и образования основных газофазных продуктов в области температур 1100–1400 К в статическом реакторе при давлении 440 Торр изучали в [39]. Кинетические кривые для $T = 1200$ К представлены на рис. 14, а. При этой температуре пиролиз практически заканчивается за 5 мин, а копечная степень превращения метана составляет около 50%. Прямое измерение конечного давления и уменьшение относительной концентрации добавленного в смесь в качестве постоянного реагента азота ($\sim 10\%$) показывают рост давления на $\sim 22\%$ (рис. 14, б). Такое изменение давления при незначительном содержании углеводородов состава C_2 в продуктах пиролиза приводит к формуле СН

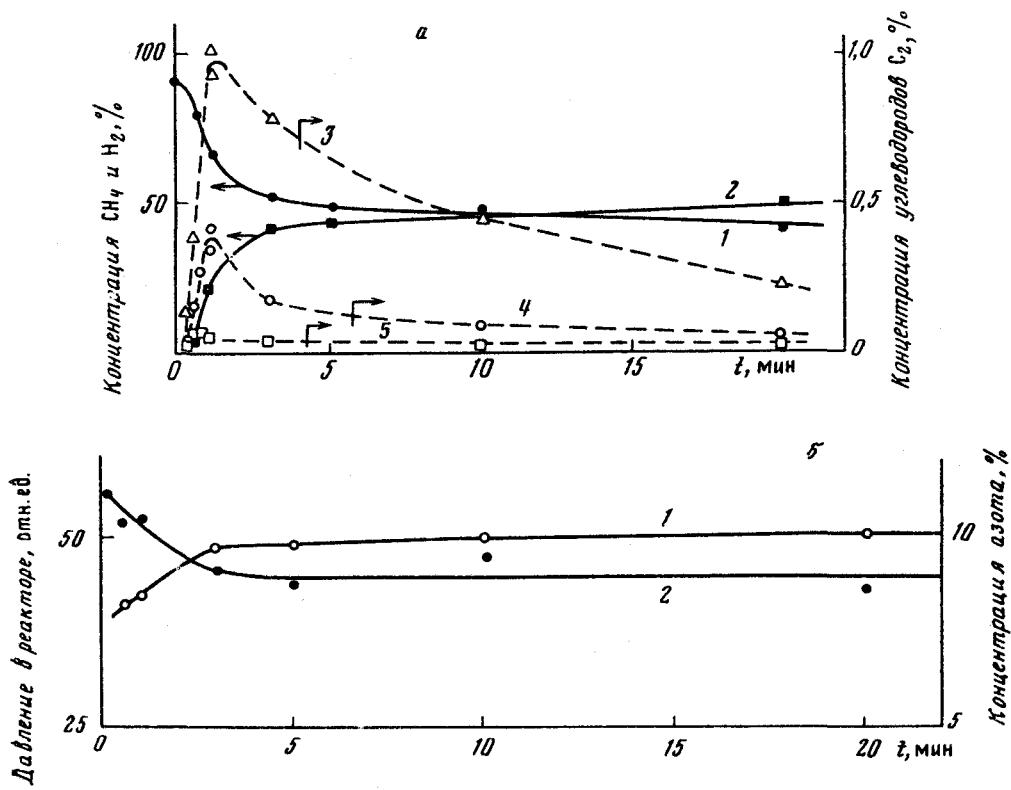


Рис. 14. Кинетика изменения концентраций основных газофазных продуктов (а) и изменение давления и концентрации азота при пиролизе CH_4 (б). Исходная смесь CH_4 (90%) + N_2 (10%), $T=1200$ К, $P=438$ Торр [39].

а) 1 – CH_4 , 2 – H_2 , 3 – C_2H_4 , 4 – C_2H_2 , 5 – C_2H_6
б) 1 – изменение давления, 2 – изменение концентрации N_2

для твердого продукта, остающегося на стенах реактора и частично осаждающегося на холодных коммуникациях при его откачке. Основным газофазным углеводородным продуктом пиролиза в этом диапазоне температур является этилен, однако если при температуре 1100 К его концентрация примерно в 10 раз превышает концентрацию следующих по значению углеводородов – ацетилена и этана, то при 1300 К концентрации этилена и ацетилена практически сравниваются. Тем не менее даже при 1300 К максимальные концентрации этих продуктов остаются на уровне 1% от общего объема смеси. Максимальная концентрация этана хотя и несколько возрастает при увеличении температуры до 1300 К по сравнению со значением при $T=1100$ К, но по-прежнему почти на порядок ниже максимальной концентрации этилена.

При 1300 К максимальные концентрации этилена и ацетилена достигаются практически одновременно, но позже, чем достигается максимум концентрации этана, что соответствует данным [34]. При 1200 К максимальные концентрации всех трех углеводородов состава C_2 достигаются почти одновременно (рис. 14, а). Видимо, дегидрогенизационная схема последовательного преобразования метана в процессе пиролиза [14], хорошо описывающая кинетику в области низких температур ($T < 1000$ К) [2], с повышением температуры становится менее пригодной. Увеличение температуры приводит к резкому сокращению времени достижения максимальных концентраций этилена и ацетилена – с 60 с при 1200 К до 5 с

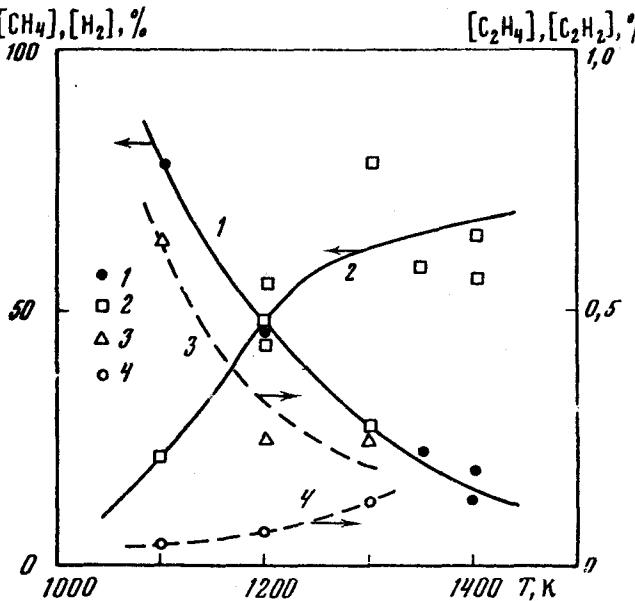


Рис. 15. Температурная зависимость выхода основных газофазовых продуктов пиролиза CH_4 [39].
1 – CH_4 , 2 – H_2 , 3 – C_2H_4 , 4 – C_2H_2 .

при 1300 К. При 1100 К профили концентраций этана и этилена имеют очень пологие максимумы, практически переходящие в квазистационарные концентрации, достигающиеся за 7–15 мин и сохраняющиеся до времен, превышающих 30 мин. Только концентрация ацетилена проходит через максимум при $t=7$ мин и затем резко падает так, что при $t>15$ мин ацетилен вообще не удается наблюдать [39]. Время достижения максимума концентрации этана совпадает со временем достижения максимальной скорости спада метана (периодом индукции) (рис. 14). Это хорошо видно и при сравнении соответствующих кинетических кривых, полученных в струевых условиях для более высокой температуры (1373 К) [35].

Температурная зависимость выхода основных конечных газофазовых продуктов пиролиза метана приведена на рис. 15. Полученные результаты можно сравнить с результатами термодинамических расчетов [56] (рис. 13), хотя система, видимо, еще достаточно далека от термодинамического равновесия. Если конечные концентрации метана и водорода практически соответствуют расчетным, полученным без учета твердой фазы, то конечные количества углеводородов состава C_2 в несколько раз ниже расчетных. Результаты расчетов равновесных составов с учетом твердой фазы [56] показывают, что в изучаемой в [39] области температур (1100–1400 К) практически единственным газофазным продуктом должен быть водород, так как расчетная остаточная концентрация даже метана составляет менее 1%, а для остальных углеводородов она на несколько порядков ниже. Причиной столь значительного расхождения может быть либо неадекватность учета состава твердой фазы при расчете, либо значительно более длительные времена достижения равновесия в гетерофазной системе.

В [42] приведена температурная зависимость выхода метана, этилена и ацетилена, полученная в струевом реакторе при давлении 5–10 атм в очень широком температурном диапазоне 1573–2473 К. В этой же работе указывается на обнаружение небольших количеств продуктов состава C_3 – C_4 – пропилена, аллена, метилацетилена, дивинила и винилацети-

лена, которые являются продуктами термического превращения этилена и ацетилена при высоких температурах. При более низких температурах также наблюдается большой спектр высокомолекулярных продуктов.

В [46] при 1118 К и 307 Торр наблюдали кинетику образования продуктов пиролиза от этилена до флуорантена, причем максимальная концентрация последнего достигала $\sim 1,5 \cdot 10^{-6}$ моль/л, что всего на порядок ниже максимальной концентрации ацетилена при этих условиях. Образование твердого углерода следовало непосредственно за образованием самого сложного наблюдавшегося ароматического соединения — флуорантена. Так как из всего количества ароматических соединений, образующихся при пиролизе метана на силикагеле, на молекулы с четным числом атомов углерода приходится 97% [57], был сделан вывод о том, что они образуются из углеводородов состава C_2 . Видимо, механизм образования многоатомных углеводородов включает и радикальные, и молекулярные процессы, причем их относительная роль в образовании любого реагента зависит от температуры и давления процесса. Продукты с малым молекулярным весом образуются в основном в радикальных реакциях. Скорость образования больших многоатомных молекул может определяться процессами присоединения типа реакции Дильса — Альдера [2]. Мы не будем останавливаться на подробном рассмотрении механизмов и кинетики образования высокомолекулярных продуктов пиролиза и твердого углерода, так как эти вопросы выходят за рамки настоящего обзора.

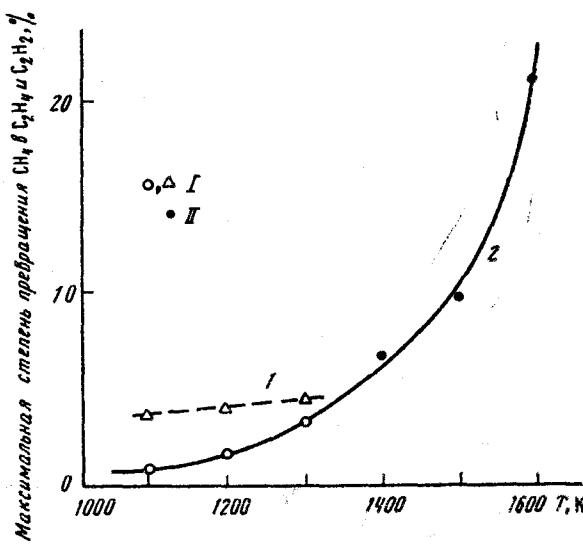


Рис. 16. Максимальные степени превращения CH_4 ($C_{\max} / \Delta [CH_4]_{t_{\max}}$) в C_2H_4 (1) и C_2H_2 (2) при $P=440$ Торр
I — по данным [39], II — по данным [30]

Поскольку в ходе пиролиза метана концентрации углеводородов состава C_2 проходят через максимум (см. рис. 14, а), то в принципе существует возможность получать их в количествах, значительно превышающих термодинамически равновесные значения. На рис. 16 приведены полученные в [39] максимальные степени превращения метана в этилен и ацетилен ($C_{\max} / \Delta [CH_4]_{t_{\max}}$). Здесь же представлены результаты более высокотемпературных экспериментов [30]. При температуре 2100 К максимальные концентрации этилена и ацетилена достигают соответственно ~ 35 и ~ 65 % [58], т. е. в области 2000 К максимальные значения C_{\max} достигают наибольшей величины.

VIII. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПИРОЛИЗА МЕТАНА

Температурная зависимость эффективной мономолекулярной константы скорости пиролиза метана определялась во многих работах, причем полученные величины энергии активации варьируются от 63 до 104 ккал/моль. Большое число работ по определению константы скорости и энергии активации начальной стадии процесса пиролиза (реакция (6)) в области температур от 1700 до почти 3000 К было выполнено методом ударных волн [59]. В работе [38] определена константа скорости реакции (6) для области 1000 К. Почти все эти результаты относятся к переходной области давлений, что позволяет определить также зависимость константы скорости реакции (6) от давления. Рекомендованные значения этой константы для температур от 300 до 2500 К приведены в [59], причем рекомендованная величина энергии активации составляет 104,4 ккал/моль. В области средних температур 1100–1700 К экспериментальные значения энергии активации процесса пиролиза метана отличаются от энергии активации реакции (6) и близки к 80–85 ккал/моль. Ниже приведены некоторые значения энергии активации, полученные для этого процесса в среднемпературной области (в ккал/моль): 79,4 [14], 85 [53], 87 [26], 87,3 [45], 83,2 [42]. На рис. 17 приведена температурная зависимость эффективной мономолекулярной константы скорости распада CH_4 , полученная в [39]. Видно, что, хотя скорость пиролиза зависит от давления, энергия активации остается постоянной и составляет 82 ± 3 ккал/моль. Полученное в [39] выражение для эффективной мономолекулярной константы скорости пиролиза метана

$$k_{\text{эфф}} = (3,0 \pm 1,0) \cdot 10^{12} \exp[-(82\,000 \pm 3000)/RT], \text{ с}^{-1}$$

хорошо описывает большинство экспериментальных результатов для области температур 1100–1700 К.

На рис. 18 приведены литературные данные по скорости пиролиза метана при различных условиях в области температур 1100–1700 К. Математическая обработка этих результатов по методу наименьших квадратов дает значение энергии активации процесса пиролиза 82 ккал/моль, совпадающее с величиной, полученной в [39]. Хорошо видно, что, за исключением нескольких, явно выпадающих результатов, вся совокупность экспериментальных данных хорошо описывается приведенным выше выражением, которое может быть рекомендовано для этих условий.

IX. МЕХАНИЗМ ПИРОЛИЗА МЕТАНА

В настоящее время не существует общепринятой детальной схемы процесса пиролиза метана вплоть до стадии образования углерода. Задача построения такой схемы крайне сложна, так как необходимо учитывать большое количество одновременно протекающих в этой сложной системе параллельных процессов, относительная роль которых сильно меняется с изменением внешних условий. При умеренных температурах начальные стадии процесса пиролиза метана, видимо, достаточно хорошо описываются простой схемой, учитывающей параллельное протекание цепных реакций дегидрирования и метилирования, которая объясняет и описывает образование как простых углеводородов (C_2), так и высших ненасыщенных углеводородов с нарастающим молекулярным весом и уменьшающимся содержанием водорода вплоть до образования углерода [2]. Ключевые предположения, на которых базируется данная схема (1) превалирующая роль метильных радикалов, цепная реакция с которыми является основным каналом для увода всех углеводородных продуктов, 2) незначительная роль термической диссоциации вторичных углеводо-

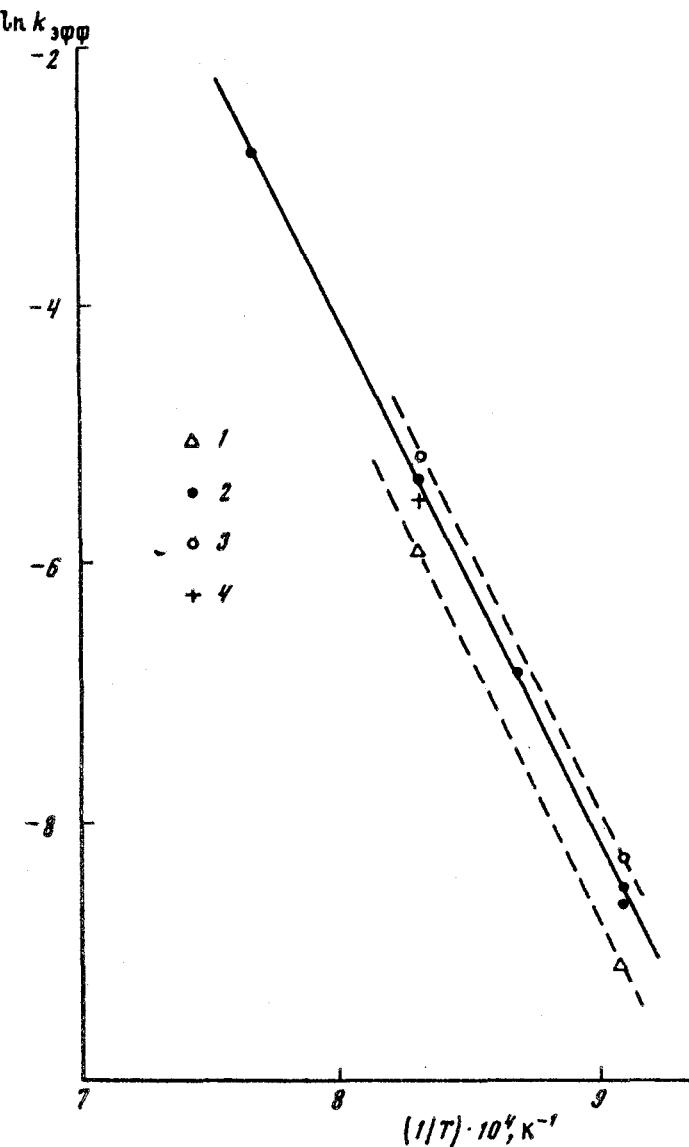


Рис. 17. Температурная зависимость эффективной мономолекулярной константы скорости распада CH_4 в реакторах диаметром 46 (1-3) и 21 мм (4) при разных давлениях [39].

P , Торр: 1 – 115, 2 – 440, 3 – 700, 4 – 435

родных продуктов и преимущественно термический распад высших углеводородных радикалов, 3) увод практически всех образующихся атомов Н в реакцию с молекулами метана), представляются вполне реальными для температур в области 1000 К и несколько выше.

Проведенное в [47] на основе данной схемы математическое моделирование процесса цирролиза для $T=1038$ К и $P=433$ Торр позволило объяснить явление автокатализа в образовании этана, наблюдавшееся экспериментально в [38]. Расчеты подтвердили предположение [2], что наиболее важными причинами автокатализа являются вторичное инициирование и последовательное метилирование, распространяющееся путем

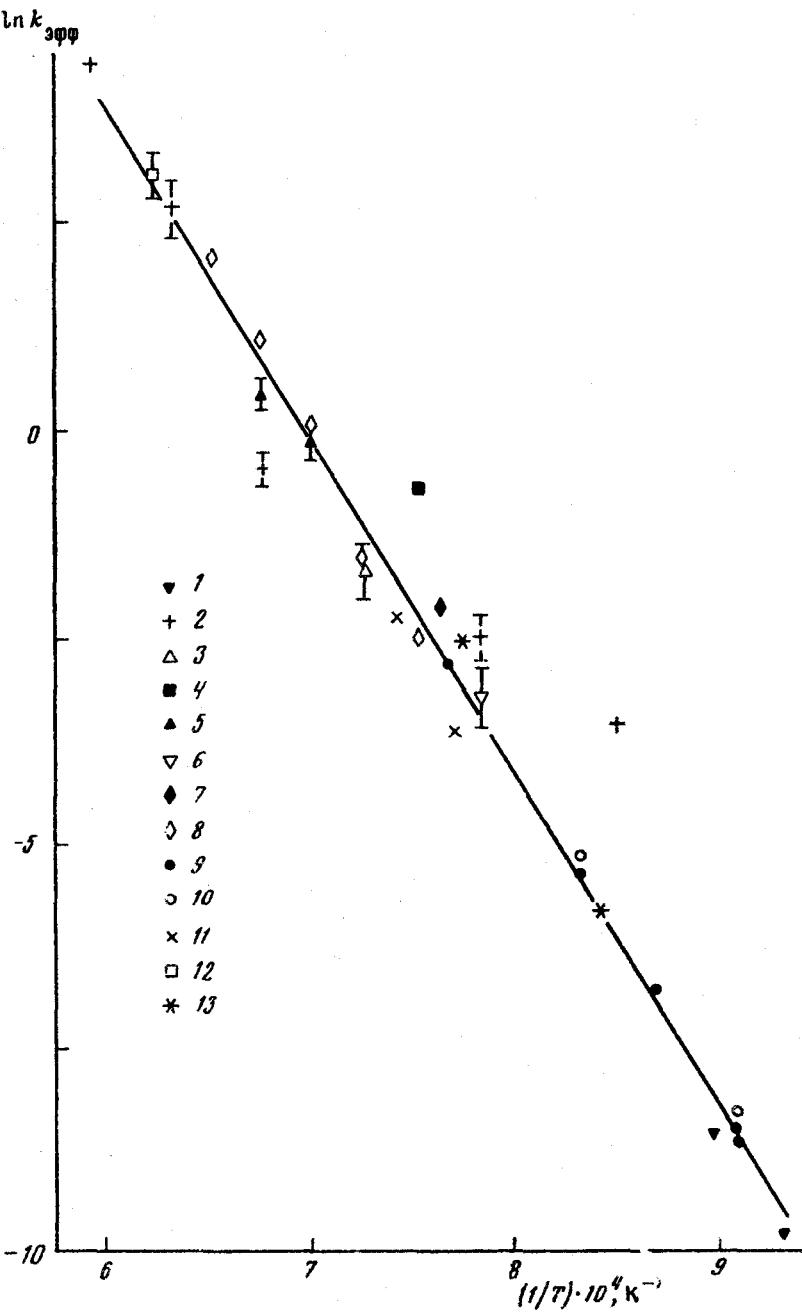


Рис. 18. Температурная зависимость эффективной мономолекулярной константы скорости распада CH_4 в области температур 1100–1700 К, построенная на основе совокупности литературных данных: 1 – [14], 2 – [16], 3 – [19], 4 – [20], 5 – [21], 6 – [25], 7 – [34], 8 – [35], 9 – [39] ($P=440$ Торр), 10 – [39] ($P=700$ Торр), 11 – [43], 12 – [60], 13 – [61].

присоединения метильных радикалов к олефинам. Эта же модель позволяет удовлетворительно описать экспериментальные профили образования этана, этилена, ацетилена и пропилена в диапазоне давлений $5 < P < 50$ атм и температур $1073 < T < 1148$ К на начальной стадии реакции (вплоть до начала автокатализа) [55]. Согласно результатам [55], основной причиной автокатализа в данных условиях является вторичное инициирование, главным образом по реакции



Однако предложенная в [47] модель была подвергнута в [48] критике из-за несогласования в ряде случаев принятых констант скорости прямых и обратных реакций. После проведения такого согласования для обратных реакций результаты существенным образом изменились, и явление автокатализа в модели исчезло. В [48] был предложен новый механизм пиролиза, согласно которому ускорение реакции осуществляется за счет диссоциации цикlopентадиена, образующегося в больших количествах даже при очень низких степенях конверсии метана ($\sim 0,1\%$). Однако если такой механизм и является реальной причиной автокатализа при 1000 К, трудно сказать, насколько он справедлив при более высоких температурах, особенно превышающих 1500 К.

Имеется ряд моделей¹ для описания высокотемпературного пиролиза в условиях ударных волн. Но вопрос о моделировании пиролиза в среднетемпературной области остается, по существу, открытым.

* * *

Рассмотренный в данном обзоре материал посвящен изучению пиролиза метана в практически наиболее важной среднетемпературной области. Основное внимание было уделено кинетике процесса, составу продуктов и их влиянию на ход процесса, роли внешних факторов (давления, температуры) и поверхности реактора. Ограниченный объем обзора не позволил рассмотреть ряд практически важных аспектов пиролиза метана, в частности вопросы промотирования, например, соединениями галогенов. Вне рамок данного обзора остались все технологические аспекты процесса. Видимо, этим вопросам было бы целесообразно посвятить отдельный обзор. В плане дальнейших исследований особое внимание, по нашему мнению, следует уделить построению количественной кинетической модели пиролиза метана в среднетемпературной области, учитывающей все надежно установленные факты, включая наличие автокатализа, ускорение углеводородными добавками, влияние водорода на выход углеводородов и скорость процесса, состав по крайней мере основных продуктов пиролиза. Наличие такой модели позволило бы надежно прогнозировать ход высокотемпературных процессов с участием метана, что крайне важно, учитывая быстрое расширение области и масштабов промышленного применения природного газа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Khan M. S., Crynes B. L. // Ind. Eng. Chem. 1970. V. 62. P. 54.
2. Back M. H., Back R. A. // Pyrolysis: Theory and Industrial Practice / Eds L. F. Albright et al. N. Y.: Acad. Press, 1983. P. 1–24.
3. Tobayashi K., Bauer S. H. // Comb. Flame. 1979. V. 34. P. 63.
4. Roth P., Just Th. // 20th Intern. Symposium on Combustion. Pittsburgh: Combustion Institute, 1984. P. 807.
5. Менковский М. А., Яворский В. Т. Технология серы. М.: Химия, 1985. 327 с.
6. Арутюнов В. С., Веденеев В. И., Ушаков В. А., Шумова В. В. // Кинетика и катализ. 1990. Т. 31. С. 13.

¹ См., например, одну из последних работ [3].

7. Berthelot D. // Compt. rend. 1862. V. 59. P. 515.
8. Berthelot D. // Ibid. 1868. V. 67. P. 1188.
9. Bone W. A., Coward H. F. // J. Chem. Soc. 2. 1908. V. 93. P. 1197.
10. Belchett L. // Trans Faraday Soc. 1934. V. 30. P. 170.
11. Rice F. O., Douley M. D. // J. Amer. Chem. Soc. 1934. V. 56. P. 2747.
12. Mayer M., Altmaier V. // Berichte. 1907. B. 10. S. 2134.
13. Mayer M., Altmaier V. // J. Gasbeleucht. 1909. V. 52. P. 238.
14. Kassel L. S. // J. Amer. Chem. Soc. 1932. V. 54. P. 3949.
15. Holliday G. C., Exell H. C. // J. Chem. Soc. 1929. P. 1066.
16. Rudder D., Biederman H. // Bull. Soc. chim. France. 1930. T. 47. P. 710.
17. Storch H. H. // J. Amer. Chem. Soc. 1932. V. 54. P. 4188.
18. Storch H. H. // Ind. Eng. Chem. 1934. V. 26. P. 56.
19. Stanley N. M., Nash A. W. // J. Soc. Chem. Ind. 1929. V. 48. P. 1T.
20. Wheeler R. V., Wood W. L. // Fuel. 1930. V. 9. P. 567.
21. Smith H. M., Grandone P., Rall H. T. // Bur. Mines. Rept. Investigations. 1931. № 3143.
22. Кобозеев Н. И., Кащенов Л. И., Кобрин С. М. // Журн. общ. химии. 1935. Т. 5. № 1. С. 143.
23. Кобозеев Н. И., Кащенов Л. И. // Докл. АН СССР. 1941. Т. 33. С. 29.
24. Кобозеев Н. И., Шнеерсон А. Л. // Там же. 1941. Т. 33. С. 217.
25. Germain J. E., Vaniscotte C. // Bull. Soc. chim. France. 1957. № 4. P. 692.
26. Germain J. E., Vaniscotte C. // Ibid. 1958. № 3. P. 319.
27. Germain J. E., Vaniscotte C. // Ibid. 1958. № 7. P. 964.
28. Skinner G. B., Ruehrwein R. A. // J. Phys. Chem. 1959. V. 63. P. 1736.
29. Glick H. S. // 7th Intern. Symposium on Combustion. Pittsburgh.: Combustion Institute, 1959. P. 98.
30. Kunugi T., Tamura T., Naito T. // Chem. Eng. Progr. 1961. V. 57. P. 43.
31. Leroux P. J., Mathieu P. M. // Ibid. 1961. V. 57. P. 54.
32. Howard W. B., Wood B. H., Kaltenbacher E. J. // Ibid. 1961. V. 57. P. 50.
33. Happel J., Kramer L. // Ind. Eng. Chem. 1967. V. 59. P. 39.
34. Gordon A. S. // J. Amer. Chem. Soc. 1948. V. 70. P. 395.
35. Palmer H. B., Lahaye J., Hou K. C. // J. Phys. Chem. 1968. V. 72. P. 348.
36. Шакирович П. С., Паэлов Б. В. // Журн. физ. химии. 1960. Т. 34. С. 960.
37. Eisenberg B., Bliss H. // Chem. Eng. Prog. Symp. Ser. 1967. № 72. P. 3.
38. Chen C.-J., Back M. H., Back R. A. // Can. J. Chem. 1975. V. 53. P. 3580.
39. Арутюнов В. С., Веденеев В. И., Мошкина Р. И., Ушаков В. А. // Кинетика и катализ. 1991. Т. 32. С. 267.
40. Гордон М. Д., Румянцев А. Н., Лавровский К. П. // Нефтехимия. 1972. Т. 12. С. 37.
41. Tesner P. A., Mar'yasin I. I. // Intern. Chem. Ing. 1962. V. 2. P. 415.
42. Янпольский Ю. П., Гордон М. Д., Лавровский К. П. // Нефтехимия. 1968. Т. 8. С. 198.
43. Makarov K. I., Pechik V. K. // Carbon. 1974. V. 12. P. 391.
44. Теснер П. А. // Кинетика и катализ. М.: ВИНИТИ, 1987 (Итоги науки и техники).
45. Schneider I. A. // Z. Phys. Chem. 1963. B. 223. S. 234.
46. Chen C.-J., Back M. H. // Carbon. 1979. V. 17. P. 175.
47. Roscoe J. M., Thompson M. J. // Intern. J. Chem. Kinet. 1985. V. 17. P. 967.
48. Dean A. M. // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 1432.
49. Kaminski A. M., Sobkowski J. // Roczn. Chem. 1975. V. 49. P. 1367.
50. Kaminski A. M., Sobkowski J. // Ibid. 1977. V. 51. P. 779.
51. Kaminski A. M., Sobkowski J. // Ibid. 1977. V. 51. P. 1183.
52. Kevorkian V., Heath C. E., Boudart M. // J. Phys. Chem. 1960. V. 64. P. 964.
53. Шакирович П. С., Паэлов Б. В. // Журн. физ. химии. 1956. Т. 30. С. 811.
54. Stewart P. H., Smith G. P., Golden D. M. // Intern. J. Chem. Kinet. 1989. V. 21. P. 923.
55. Barnes R. W., Pratt G. L. // 10th Intern. Symposium on Gas Kinetics: Abstr. Swansea, 1988. B-21.
56. Duff R. E., Bauer S. H. // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. P. 1754.
57. Oro J., Han J. // Science. 1966. V. 153. P. 1393.
58. Holman A., Rokstad O. A., Solbakken A. // Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 1976. V. 15. P. 439.
59. Tsang W., Hampson R. F. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1986. V. 15. P. 1087.
60. Лавровский К. П., Бродский А. М. // Тр. Ин-та нефти АН СССР. 1954. Т. 4. С. 191.
61. Holliday G. C., Gooderham W. J. // J. Chem. Soc. 1931. P. 1594.

Институт химической физики АН СССР, Москва