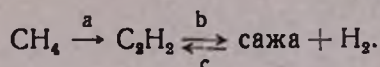


ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 542.921+547.211

«КРЕКИНГ МЕТАНА В ПРИСУТСТВИИ ВОДОРОДА
В НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ»

В работе [1] была выдвинута гипотеза о возможности синтеза ацетилена из сажи и водорода, образующихся при крекинге метана, и для широкого интервала температур была предложена следующая брутто схема крекинга метана



Экспериментальные данные по крекингу метана, полученные в работе [1] на установке адиабатического сжатия конструкции Рябинина [2], подтверждают выдвинутую гипотезу. Из этих данных, в согласии с термодинамическими расчетами следует, что образование ацетилена по стадии (с) протекает заметно при температурах выше 3000—4000°K. Результаты решения кинетических уравнений, составленных на основании приведенной брутто схемы, в условиях адиабатического сжатия (решение производилось методом численного интегрирования на электронной вычислительной машине „Раздан-3“) [3], хорошо согласуются с экспериментальными данными и также подтверждают выдвинутую гипотезу.

Из брутто схемы следует, что добавки молекулярного водорода при крекинге метана должны ускорять стадию (с). В настоящем сообщении приводятся результаты опытов по крекингу метана с добавками водорода, полученные на установке адиабатического сжатия. Как видно из данных, представленных на рисунке 1, при крекинге метана без добавок водорода, в полном соответствии с работой [1], выход ацетилена с повышением степени сжатия (степень сжатия пропорциональна температуре, согласно уравнению адиабаты), сначала растет, достигая максимума (кривая (1')), затем падает (из-за заметного распада ацетилена на сажу и водород) и, достигая некоторого минимального значения, снова растет из-за того, что в этих условиях сажа и водород реагируют с образованием ацетилена по стадии (с). При наличии же водорода в исходной смеси выход ацетилена с повышением степени сжатия растет как и прежде, достигая максимального значения, и далее практически остается неизменным (кривая (2') и (3')). Как видно, минимумы на кривых накопления ацетилена в

этих случаях отсутствуют. Этот факт также подтверждает гипотезу о протекании стадии (с). Иначе говоря, в присутствии водорода образовавшаяся сажа по стадии (b) реагирует с образованием ацетилена с достаточно большой скоростью, т. к. концентрация водорода в реагирующей смеси теперь гораздо больше, чем при крекинге метана без добавок водорода. Отсутствие заметной температурной зависимости

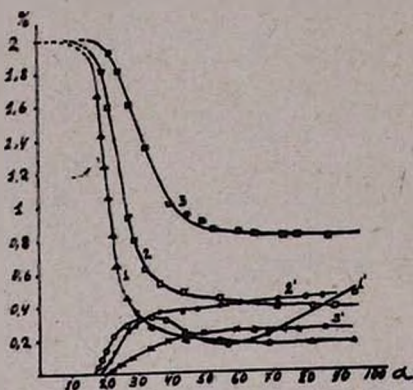


Рис. 1. Зависимость расходования метана и выхода ацетилена от максимальной степени сжатия. Кривые 1 и 1' соответственно для смеси $\text{CH}_4 - 2\%$, $\text{Ar} - 98\%$. 2 и 2' для смеси $\text{CH}_4 - 2\%$, $\text{Ar} - 93\%$, $\text{H}_2 - 5\%$. 3 и 3' для смеси $\text{CH}_4 - 2\%$, $\text{Ar} - 88\%$, $\text{H}_2 - 10\%$.

накопления ацетилена после достижения максимума, может быть связано как со степенью неизотермичности $\left[\frac{dT}{dt} \right]$ процесса [1], так и природой элементарного акта (с).

Сопоставление кривых накопления ацетилена при различных добавках водорода показывает, что при содержании водорода в исходной смеси 10% выход ацетилена ниже (кривая (3')), чем при содержании 5% (кривая (2')). Кроме того, после достижения максимума выхода ацетилена не наблюдается заметного расходования метана (кривые (2) и (3) соответственно).

При этом, остаточное количество метана тем выше, чем выше содержание водорода в исходной

Лаборатория химической физики
АН АрмССР

Поступило 29 III 1968

В. К. САРКИСЯН
А. А. МАНТАШЯН
А. Б. НАЛБАНДЯН

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Манташян, В. К. Саркисян, ДАН АрмССР, 41, 147 (1965).
2. Ю. Н. Рябинин, Газы при больших плотностях и высоких температурах, Физматгиз, Москва, 1959. Ю. Н. Рябинин, Докторская диссертация, ИХФ АН СССР, 1950.
3. Б. А. Костандян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, В. К. Саркисян, Арм. хим. ж., 20, 942, 1967.