

Таблица 3

Термохимические и термодинамические характеристики некоторых реакций, протекающих при получении ацетилена из метана

$2\text{CH}_4 \xrightleftharpoons{K_1} \text{C}_2\text{H}_2 + 3\text{H}_2$		$\text{CH}_4 \xrightleftharpoons{K_2} \text{C} + 2\text{H}_2$	$\text{C}_2\text{H}_2 \xrightleftharpoons{K_3} 2\text{C} + \text{H}_2$
$(\Delta H_{298} = 91 \text{ ккал/моль};$ $\Delta G = 96\,290 - 64,7 T \text{ кал/моль};$ $\Delta G^\circ = 0 \text{ при } 1220^\circ\text{C})$		$(\Delta H_{298} = 20,4 \text{ ккал/моль};$ $\Delta G^\circ = -21470 + 26,0$ $T \text{ кал/моль}; \Delta G^\circ = 0 \text{ при}$ $552^\circ\text{C})$	$(\Delta H_{298} = -54 \text{ ккал/моль};$ $\Delta G^\circ = 53\,350 - 12,7$ $T \text{ кал/моль};$ $\Delta G^\circ = 0 \text{ при } 3923^\circ\text{C})$
темпера- тура $^\circ\text{C}$	степень конверсии CH_4 в C_2H_2 , %	равновесные концентрации, %	
		H_2	C_2H_2
500	0,00	100	0
1000	4,84	100	0
1500	66,00	99,98	0,02
2000	99,90	99,92	0,08
3000	99,99	94,80	5,20
5000	100	42,50	57,50

Как видно из табл. 3 в области рабочих температур существующих промышленных установок – 1500 – 1600⁰С, равновесными продуктами реакции пиролиза метана должны быть в основном углерод и водород. Практически они и являются основными продуктами реакции, если время ее достаточно для достижения равновесия. Однако относительные скорости реакции (1) и (2) при данных температурах таковы, что до достижения равновесия в реакционной смеси имеется в заметной концентрации ацетилен и соответствующее небольшое количество свободного углерода (сажи). В реальном процессе получения ацетилена необходимо быстро нагревать метан до высокой температуры, а полученную реакционную газовую смесь быстро охладить (закалка, замораживание), чтобы сохранить образовавшийся ацетилен и свести к минимуму образование сажи. На практике время пребывания метана в зоне реакции составляет величину порядка 0,01 сек при температуре реакции 1500 – 1600⁰С.

Механизм пиролиза метана. Общеизвестен свободнорадикальный механизм. В продуктах пиролиза метана были обнаружены свободные радикалы $\cdot\text{CH}_3$, $\cdot\text{CH}_2$ и $\cdot\text{CH}$.

Для объяснения того, как через свободные радикалы из метана образуется ацетилен, состоящий из двух атомов углерода, связанных тройной связью, было предложено много схем. Из них наиболее приняты два механизма, предполагающих первоначальное образование этана.