

**Богомоллов В.А.**, канд. техн. наук, **Кожан А.П.**, канд. техн. наук,  
**Бондаренко О.Б.**, **Ховавко А.И.**, канд. техн. наук,  
**Семейко К.В.**, аспирант

**Институт газа НАН Украины, Киев**

ул. Дегтяревская, 39, 03113 Киев, Украина, e-mail: kossims@mail.ru

## Механизм пиролиза метана (Обзор)

Вопрос рационального и эффективного использования углеводородного сырья давно является предметом интенсивных и разноплановых исследований. Природный газ как один из наиболее используемых углеводородов находит применение как топливо в энергетике и коммунальном хозяйстве и как ценное углеводородное сырье для получения химических продуктов и технологических атмосфер. Металлургия, химическая промышленность широко используют такие продукты переработки природного газа, как водород и углерод. Пиролиз природного газа в дисперсных средах может открыть много новых технологий. Например, получение пиролитического углерода и водорода высокой чистоты. Каким образом из природного газа образуется углерод, что определяет форму образующегося углерода, прояснит механизм пиролиза метана. Рассмотрены следующие механизмы пиролиза природного газа: молекулярный механизм, ацетиленовая гипотеза, радиально-цепной механизм, полимеризационная гипотеза, гипотеза пироагрегатов. Приведенный материал расширит представление о процессе, позволит с большей надежностью моделировать процессы получения углерода, синтезировать новые материалы. *Библ. 32, рис. 3.*

**Ключевые слова:** пиролиз, метан, водород, пироуглерод, поверхностное осаждение.

Пиролиз метана представляет собой цепочку последовательных химических преобразований, которые в конечном итоге приводят к образованию углерода. Углерод, образованный в газовой фазе, называют техническим углеродом, или сажей. Углерод, осажденный на твердой поверхности, называют пиролитическим углеродом, или пироуглеродом.

Разнообразие продуктов пиролиза метана, сильная зависимость результатов исследований от условий эксперимента, разные свойства пироуглерода обусловили большой интерес исследователей к этому процессу. Сложность исследуемого процесса заключается в том, что продукты реакции пиролиза метана являются веществами трех агрегатных состояний: жидкими, твердыми и газообразными. Поэтому обычное химическое уравнение  $\text{CH}_4 = \text{C} + 2 \text{H}_2$  касается лишь основных результатов процесса, опуская ряд важных промежуточных стадий.

Изучение пиролиза метана было начато в 1809 г. Дальтоном, показавшим возможность разложения метана на элементы под действием электрического заряда. Термическое разложение метана впервые удалось осуществить Дэви с помощью нагреваемой электрическим током платиновой проволоки. В начале XX в. Бертелло исследовал пиролиз метана в кольцевом зазоре,

образованном медной трубой, которая охлаждалась водой, и горячей кварцевой трубой, которая обогревалась спиралью [1]. Спустя некоторое время после начала опыта, внутренняя стенка кварцевой трубы покрывалась темно-серым налетом с металлическим блеском, а на холодной медной трубе концентрировались смолоподобные продукты.

Исследователи пиролиза метана [2] в пустой трубе таким образом описывают изменение состава продуктов реакции: при 700 °С в исходном газе появлялся запах бензина; при 850 °С появлялись водород и олефины (0,5 и 2,9 % (об.)) и ощущался запах ароматических веществ; при 1000 °С образовывались кристаллы нафталина и смола светлого цвета, которая темнела по мере увеличения температуры; при 1100 °С в газе появлялась сажа, количество которой увеличивалось с дальнейшим повышением температуры.

Исследование процесса осаждения углерода посредством пиролиза метана проводили в диапазоне температур 750–2000 °С на пластинах из платины, оксида алюминия, фарфора, алюмосиликата [3], на засыпках из силикагеля [4, 5], сажи [6], кварца [7], никеля [8], в трубках из разных материалов [6, 9].

Современные многочисленные исследования [3–10], посвященные изучению механизма пиролиза метана, можно условно разделить на пять основных направлений в зависимости от принятой схемы процесса: молекулярный механизм или механизм отдельного атома; ацетиленовая гипотеза; радиально-цепной механизм; полимеризационная гипотеза; гипотеза пироагрегатов.

### Молекулярный механизм

Приверженцы этого направления рассматривают образование пироуглерода из метана как гетерогенную реакцию, при которой между молекулой метана и горячей поверхностью осаждения происходит химическое взаимодействие. Основные положения своей этой теории вывели на основании экспериментов, проведенных при сравнительно низких температурах ( $< 1000$  °C) и малой концентрации метана [10–12]. При этих условиях «образование пироуглерода из метана на поверхности происходит в результате прямого взаимодействия молекул метана с поверхностью и обязательного образования радикалов в объеме не требуется» [6]. Начальная скорость образования пироуглерода зависит от материала подложки [13]. Слой пироуглерода, при достижении которого скорость образования пироуглерода не меняется, назван переходным. В зависимости от материала подложки и температуры осаждения толщина переходного слоя колеблется от 0,1 до 16 мкм. При образовании пироуглерода из смеси углеводорода с водородом последний влияет на скорость образования пироуглерода и на его структуру [14].

### Ацетиленовая гипотеза

Приверженцы этой гипотезы считают, что при пиролизе метана основная масса пироуглерода образуется из ацетилена по схеме  $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}$ . Такой ход процесса подтверждается опытами, проведенными при высоких температурах ( $> 1200$  °C) с малыми концентрациями метана и небольшим временем контакта. Опыты проводили в ударной трубе при 900–1900 °C [15]. По их мнению, пиролиз метана происходит в объеме, при этом в первую очередь образуются радикалы  $\text{CH}_3$  и  $\text{CH}_2$ . Найденные энергии активации находятся в диапазоне 86,6–101 ккал/моль.

В зависимости от температуры и соотношений концентрации  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3$  и  $\text{CH}_2$  механизм пиролиза метана делится на низкотемпературный, когда  $[\text{CH}_4] \gg [\text{CH}_3]$  и  $[\text{CH}_2]$ , и высокотемпературный, когда  $[\text{CH}_4] \ll [\text{CH}_3]$  и  $[\text{CH}_2]$ .

Авторы работ [16, 17], изучавшие механизм пиролиза метана как гомогенно-гетерогенного процесса, также являются приверженцами ацетиленовой гипотезы, но образование радикалов  $\text{CH}_3$  объясняют как результат возникновения относительно крепких связей атомов водорода с поверхностью осаждения. При этом энергия диссоциации  $\text{CH}_4$  при образовании пироуглерода может быть найдена из равенства

$$D_s = D_v + q - Q_1 - Q_2,$$

где  $D_s$  — энергия диссоциации  $\text{CH}_4$ ;  $D_v$  — теплота гомогенной диссоциации  $\text{CH}_4$  на  $\text{CH}_3$  и  $\text{H}$ ,  $D_v = 102$  ккал/моль;  $q$  — теплота адсорбции молекул  $\text{CH}_4$ ;  $Q_1$ ,  $Q_2$  — теплота образования связей  $\text{H}$  и  $\text{CH}_3$  с поверхностью.

Поскольку  $Q_1 = 52$  ккал/моль и предположив, что  $Q_2 \approx 0$ , получим  $D_s \approx 50$  ккал/моль. Если  $Q_2 \neq 0$ , то  $D_s < 50$  ккал/моль. То есть энергия диссоциации  $\text{CH}_4$  на поверхности пироуглерода  $\leq 50$  ккал/моль.

### Радиально-цепной механизм

Опираясь на детальное экспериментально-теоретическое исследование процесса пиролиза метана в диапазоне температур 900–1700 °C и концентрации метана 20–100 % (об.), нашли, что поверхностные и объемные реакции имеют сильное взаимное влияние [18]. Объемные реакции могут быть полностью подавлены при достаточно развитой поверхности в зоне реакции, свободные объемы интенсифицируют поверхностное отложение углерода. По мнению авторов работы [18], энергия активации объемного и поверхностного процессов приблизительно равны. Реакция, которая развивается при образовании активных центров непосредственно на углеродной поверхности, заметно влияет на общую скорость процесса только при больших значениях  $S/V$  (площадь поверхности к объему) в зоне реакции — примерно  $10^4$  см<sup>-1</sup>. В промышленных процессах использование метана определяется кинетикой объемных реакций.

Не разделяют эту точку зрения авторы [19]. Они считают, что углеродная поверхность и атомарный водород играют ведущую роль. Атомы, выделяющиеся при расщеплении молекул водорода, по их мнению, реагируют с разогретой углеродной поверхностью, и при этом образуются низкомолекулярные углеводороды и их радикалы  $\text{CH}_4 : \text{CH}_3 : \text{C}_2\text{H}_5 : \text{C}_2\text{H}_6 : \text{C}_2\text{H}_2 : \text{C}_2\text{H}_4$  и  $\text{C}=\text{C}$ .

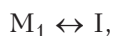
Последние создают на углеродной поверхности активные центры, способные ко взаимодействию с вновь образующимися радикалами.

Этому акту предшествуют глубокая дегидрогенизация и укрепление радикалов, которые вступают в реакцию с парогазовой фазой.

Обобщенная схема пиролиза метана выглядит так [20]:



где  $\text{M}_1$  может быть  $\text{CH}_3$  или  $\text{CH}_2$ , а  $\text{M}_2$  —  $\text{H}$  или  $\text{H}_2$ ;



где  $\text{I}$  — набор промежуточных соединений, содержащих углерод, одно из которых, в конце концов с большой или умеренной скоростью превращается в углерод:



где  $\text{C}_s$  — пироуглерод;  $\text{M}_s$  —  $\text{H}$  и  $\text{H}_2$  или органический фрагмент, который выделяется в процессе образования осадка.

### Полимеризационная гипотеза

Образование углерода из метана, согласно полимеризационной гипотезе, включает диссоциацию на радикалы, которые в свою очередь взаимодействуют по реакции полимеризации-дегидрогенизации до образования полициклических ароматических углеводородов. В работах [19, 21] рассматривается механизм пиролиза метана как параллельно идущие процессы образования углерода из «углеродобразующих материалов различных химических классов». Каждый из изученных механизмов образования углерода представляет собой процесс поликонденсации углеродобразующего материала, приводящий к построению все более и более сложных полициклических макромолекул — карбоидов, составляющих вещество углерода.

Углерод образовывается из смол, а также из продуктов взаимодействия метана и смол по реакции дегидроконденсации. Образование углерода непосредственно из метана представляется как многостадийная дегидроконденсация метана с углеродным веществом и ароматическими смолами. Если ароматические смолы не могут обеспечить образование углерода, тогда их значение сводится к роли зародышей макромолекул углерода, с которыми происходит дегидроконденсация метана (рис.1).

Предварительное образование ароматических конденсированных углеводородов, необходимых в качестве зародышей происходит за счет превращения метана в этан и этилен, которые присутствуют в контактных газах, начиная с 700 °С. По мнению авторов [22, 23], исследо-

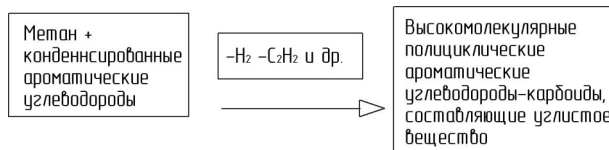


Рис.1. Дегидроконденсация метана.

вавших механизм пиролиза метана в диапазоне температур 750–1100 °С, метилен взаимодействует с этиленом как промежуточным продуктом пиролиза метана с образованием циклопропилена, с пропиленом — до циклобутана, с ацетиленом — до метилацетилена. Механизм пиролиза метана представлен на рис.2.

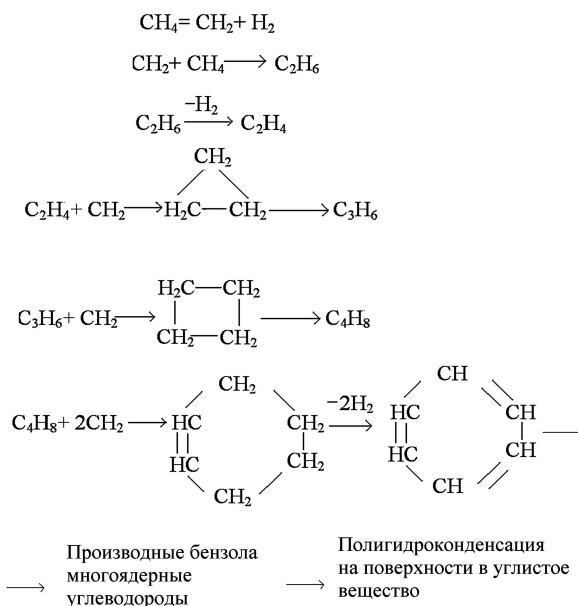


Рис.2. Механизм пиролиза метана в диапазоне температур 750–1100 °С.

Подтверждением этой схемы является увеличение скорости реакции разложения метана при добавлении в него других углеводородов:  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ .

### Гипотеза пироагрегатов

Особенностью гипотезы пироагрегатов [24] является рассмотрение энергетики процесса их образования, наличие двух зон, одна из которых имеет свойства плазмы [25–27]. Подложка осаждения, находящаяся в зоне реакции, является источником энергии для протекающих процессов. Это — основное положение гипотезы. Вследствие своей высокой температуры поверхность эмитирует фотоны и электроны, которые вступают во взаимодействие с исходными молекулами газа. При этом молекулы диссоциируют на атомы и радикалы. Кроме того, происхо-

дит возбуждение их электронных оболочек. Возбужденные и ионизированные атомы и молекулы могут взаимодействовать между собой с обменом энергией, когда их продолжительность существования статистически оказывается довольно длинной. В результате обмена энергией появляются силы, вызывающие притягивание частиц (осколков) друг к другу. Эти силы появляются в области высоких плотностей энергий и электронов, вызывают сжатие (сосредоточение) атомных «строительных компонентов» в агрегаты или агломераты молекул, называемые пироагрегатами.

Агломерирование приводит к тому, что сосредоточение многих свободных молекулярных обломков или заряженных атомов связывается общей электронной оболочкой. Вероятность образования такого агрегата из-за короткого времени существования возбужденных соединений минимальна. Она возникает благодаря высокой плотности электронной и фотонной эмиссий, большого числа возбужденных и ионизированных частиц. Скорость образования пироагрегатов, следовательно, величина области, в которой может происходить образование пироагрегата, возрастает с температурой поверхности подложки осаждения. Попадая в область с более низкими плотностями энергии и электронов, то есть дальше от источника энергии, пироагрегат распадается.

Таким образом, необходимо существование граничного объема, в котором происходит процесс образования новых соединений. Эта область обозначена как зона Ленгмюра. Тот факт, что в зоне Ленгмюра присутствуют свободные электроны и ионы с высокой температурой, говорит о наличии зоны плазмы.

Зона плазмы при осаждении пироуглерода была выявлена между поверхностью осаждения, которая образована графитовым стержнем диаметром 1 мм, и зондом, изготовленным из платиновой пластины длиной 12 мм и шириной 0,3 мм. В этой зоне импульсно создают напряжение 2500 В. При этом в цепи между горячим стержнем и зондом, удаленными друг от друга на расстояние 17 мм, начинает идти ток. Эксперименты показали, что электрические параметры возникающего разряда зависят от температуры осаждения, давления газа и времени, то есть от различного состояния плазмы. Перемещение пироагрегата в направлении источника является принудительным требованием этой гипотезы.

При высоких плотностях энергии и электронов пироагрегаты могут очень быстро вырастать в виде стержней и из-за ослабления подвода энергии из внешней области уменьшаются. Уже возникшие здесь агломераты распадаются,

что приводит к свертыванию зоны Ленгмюра. Пироагрегаты, выходящие из зоны Ленгмюра, на границе слоя разлагаются согласно величине и содержанию водорода с образованием углеводородных цепей или циклических соединений. Газообразные низкомолекулярные углеводороды снова подводятся в зону Ленгмюра. Высокомолекулярные части удаляются в виде высоковязких, смолоподобных продуктов в газовом потоке. Пироагрегат, направляющийся к источнику энергии, относительно стабилен из-за постоянного поглощения энергии в области высоких плотностей энергии. В результате сплавления с другими агрегатами происходит образование большего энергетически богатого скопления материала в зоне Ленгмюра.

По оценке авторов [28], энергосодержание большого пироагрегата  $\geq 10^8$  эВ. Так как тепловая энергия является примерно равной по порядку величин, то пироагрегаты должны обладать «эффективным содержанием энергии», которое соответствует температуре 4000 °С и ниже. При такой температуре и низком давлении, исходя из диаграммы состояния [29], углерод находится в жидкой фазе. Образование новой фазы происходит в результате роста давления насыщенного пара. При условиях в возбужденной зоне образование капель начинается лишь тогда, когда давление пара в камере пиролиза превосходит давление насыщения конденсируемой фазы.

Образование зародышей при названных условиях возможно лишь тогда, когда образовалось достаточно много углеводородов с длинной цепью, давление пара которых выше их давления насыщения. Так, возникающие капли состоят в первую очередь из углерода, но содержат еще более или менее значительную часть водорода, который придает им смолоподобный характер и вместе с тем жидкое агрегатное состояние при относительно низких температурах.

Осаждение пироуглерода методом наслоения углеродных капель получило название «капельной модели». Подтверждение капельной модели образования углерода можно найти в работах [27, 30]. Авторы провели оптическое исследование структуры пиролитического углерода, образующегося из метана при температурах 850–1000 °С. Было показано, что увеличение времени осаждения пироуглерода, повышение температуры пиролиза и концентрации метана, а также увеличение времени пребывания молекул газа в зоне реакции приводит к росту диаметра глобул, образующих пироуглеродный осадок.

Косвенным подтверждением капельной модели осаждения пироуглерода служат работы

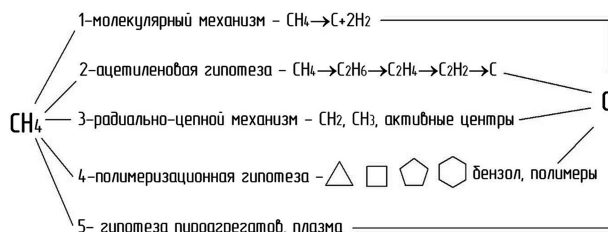


Рис.3. Механизмы образования углерода при пиролизе метана.

[31, 32], посвященные объемному уплотнению пироуглеродом разных материалов. В работе [31] показано, что при температуре 1000 °С пироуглерод, образующийся из природного газа, закрывает поры диаметром 0,1–10 мкм. При температуре 1100 °С и пиролизе смеси метана с водородом (80 % (об.)  $\text{CH}_4$ ) наиболее интенсивное образование пироуглерода наблюдается в макропорах (более 7,5 мкм). Проникновение пироуглерода в микропоры (менее 0,2 мкм) вообще не наблюдается, характер распределения этих пор остается без изменения при любой степени науглероживания. Осаждение пироуглерода из смеси метана с азотом (33 % (об.)  $\text{CH}_4$ ) показало, что в процессе принимают участие поры диаметром 1 мкм [6]. Рассмотренные механизмы образования углерода пиролизом метана с их характерными признаками представлены обобщенной схемой на рис.3.

### Выводы

Рассмотрены основные механизмы пиролиза метана. Ацетиленовая гипотеза, радикально-цепной механизм и полимеризационная гипотеза дополняют друг друга, показывая сложность процессов, происходящих при образовании углерода. Молекулярный механизм может быть пригоден лишь для объяснения ограниченного круга условий проведения процесса. Гипотеза пироагрегатов раскрывает физику процесса, объясняет механизм образования жидкой фазы и существование капельной модели осаждения пироуглерода.

Представленный материал расширяет представление о процессе, позволяет с большей надежностью моделировать новые технологии получения углерода, синтезировать новые материалы.

### Список литературы

- Berthelot M. Comptes rendus. — 1905. — 905 p.
- Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники. — М.: Химия, 1984. — 592 с.
- Шурупов С.В., Теснер П.А. Образование сажи при изотермическом пиролизе четыреххлористого углерода и его смеси с метаном // Физика и горение газов. — 1999. — Т. 35, № 4. — С. 41–47.

- Sheng C.Y., Dean A.M. The Importance of Gas Phase Kinetics Within the Anode Channel of a Solid-oxide Fuel Cell // Phys. Chem. A. — 2004. — Vol. 108, № 17. — P. 3772–3783.
- Курбаков С.Д. Углеродные фазы, образующиеся при пиролизе газообразных углеводородов в реакционном объеме аппарата кипящего слоя // Неорг. материалы. — 2009. — Т. 45, № 1. — С. 26–37.
- Теснер П.А. Образование углерода из углеводородов газовой фазы. — М.: Химия, 1972. — 136 с.
- Карлин В.В., Васютинский Н.А., Лысцов Н.А. Науглероживание кремнезема методом пиролиза углеводородов // Абразивы. — 1969. — № 1. — С. 1–6.
- Ermakova M. A., Ermakov D. Yu., Kuvshinov G. G., Plyasov L. M. New Nickel Catalysts for the Formation of Filamentous Carbon in the Reaction of Methane Decomposition // Journal of Catalysis. — 1999. — Vol. 187, Iss. 1. — P. 77–84.
- Cho Young-Gil, Choi Kyong-Hoon, Kim Young-Rok, Lee Sung-Han. Kinetic investigation of oxidative Methane pyrolysis at high  $\text{CH}_4/\text{O}_2$  ratio in a quartz flow microreactor below 1073 K // Bull. Korean Chem. Soc. — 2008. — Vol. 29, № 8. — P. 1609.
- Степанов Ю.Б. Образование и удаление отложений пироуглерода (графита) в коксовых печах // Кокс и химия. — 2001. — № 8. — С. 18–26.
- Кулик В.И., Борковских В.А., Борковских Н.Н., Савин В.В. Структурные и физико-механические характеристики уплотненных пироуглеродом углерод-углеродных композиционных материалов на основе тканевых наполнителей // Вопросы материаловедения. — 2006. — № 3. — С. 70–78.
- Tesner P.A. Shurupov S.V. Kinetics of soot formation in pyrolysis of hydrocarbons and their mixtures // Proc. of the Zel'dovich Memorial / S.M. Frolov (Ed.). — М.: Semenov Institute of Chemical Physics, 1994. — Vol. 2. — P. 80.
- Текулова Т.В. Исследования образования пироуглерода при термическом разложении метана на различных поверхностях: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. — М., 1979. — 24 с.
- Карлин В.В., Кац И.С., Ларионова В.В. Получение карбида кремния из науглероженного песка // Абразивы. — 1971. — № 3. — С. 47–51.
- Khan M.S., Grynes Billy L. Survey of recent methane pyrolytic literature // Ind. Eng. Chem. — 1970. — Vol. 62, № 10. — P. 54–59.
- Евланов С.Р., Лавров Н.В. Исследование механизма образования пироуглерода из метана // Химия твердого топлива. // Химия твердого топлива. — 1976. — № 6. — С. 82–84.
- Gueret C., Daroux M.I., Billaud F. Methane pyrolysis: thermodynamics // Chem. Eng. Sci. — 1997. — Vol. 52, Iss. 5. — P. 815–827.
- Kovacs T. Kinetic analysis of mechanism of complex pyrolytic reactions // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. — 2007. — Vol. 79, Iss. 1–2. — P. 252–258.

19. Фиалков А.С., Бавер А.И., Сидоров Н.М. Пирографит. Получение, структура, свойства // Успехи химии. — 1965. — Т. 34, № 1. — С. 132–153.
20. Ускер Ф. Химические и физические свойства углерода. — М.: Мир, 1969. — 366 с.
21. Yun Hang Hu, Eli Ruckenstein. High-Resolution Transmission Electron Microscopy Study of Carbon Deposited on the NiO/MgO Solid Solution Catalysts // Journal of Catalysis. — 1999. — Vol. 184, Iss. 1. — P. 298–302.
22. Matheu D.M., Grenada J.M., Saeys M., Green W.H. New computer-discovered pathways for methane and Ethane pyrolysis. — Preprint Papers / American Chemical Society. Division Fuel Chemistry. — 2003. — Vol. 48, № 2. — P. 676.
23. Анисонян А.А. О путях образования углерода при пиролизе метана в интервале 900–1100 °С // Докл. АН АрмССР. — 1970. — № 2. — С. 101–105.
24. Si Herlin Lothar. Uber die Bildung und Abscheidung von Pyrokohlenstoff aus Methan in Temperaturbereich von 1650–2150 °С // Berlin Kernforschungsanlage Julich. — 1971. — № 735. — S. 93.
25. Linke I., Koislik K. Das Tropfenmodell der Pyrokohlenstoffabgabe an der Gasphase // Berlin Kernforschungsanlage Julich. — 1975. — № 1156. — S. 91.
26. Linke I., Koislik K., Luchlein H. New model conceptions for fluidised bed deposition of pyrocarbon // Carbon, 76.2. International Kohlenstofftag, Baden-Baden, 1976. — S. 543–546.
27. Luchlein H., Pflaum P. New methods for the investigation of processes in the plasma-zone during pyrocarbon formation // Carbon 2. International Kohlenstofftag, Baden-Baden, 1976. — S. 517–520.
28. Sutterlin Lothar. Uber die Mechanismus des termischen Methanersetzung // Zeitschrift Phys. Chem. — 1962. — Bd. 220, № 3/4. — S. 199–209.
29. Borodulya V.A., Zabrovsky S.S., Zheltov A.I. Electrical properties of fluidized and settled beds of graphite at temperatures up to 2500 °С // AICHe. Presented at Symposium of Fluidization, San Francisco, Nov. 5–10, 1989.
30. Желиковская Э.И., Сысков К.И. Оптические исследования структуры пиролитического графита // Химия твердого топлива. — 1970. — № 5. — С. 93–97.
31. Власов Б.Г., Деев А.Н., Непомнящий Л.Б. Изменение пористой структуры и скорости науглероживания графита в процессе объемного уплотнения пиролитическим углеродом // Конструктивные материалы на основе графита. — М.: Металлургия, 1971. — № 6. — С. 95–100.
32. Зеленский О.И. Структура и свойства пироуглерода из коксовых печей // Материалы X науч.-техн. конф. молодых ученых «Азовсталь» — стабильное будущее»: Тез. докл., Мариуполь, 13–14 марта 2008 г. — Мариуполь, 2008. — С. 30–31.

Поступила в редакцию 20.02.13

**Богомолов В.А.,** канд. техн. наук, **Кожан О.П.,** канд. техн. наук,  
**Бондаренко О.Б., Ховавко О.І.,** канд. техн. наук,  
**Сімейко К.В.,** аспірант

**Інститут газу НАН України, Київ**

*вул. Дегтярівська, 39, 03113 Київ, Україна, e-mail: kossims@mail.ru*

## Механізм піролізу метану (Огляд)

Питання раціонального та ефективного використання вуглеводневої сировини давно є предметом інтенсивних та різнопланових досліджень. Природний газ як один з найбільш використовуваних вуглеводнів знаходить застосування як паливо в енергетиці й комунальному господарстві та як цінна вуглеводнева сировина для одержання хімічних продуктів та технологічних атмосфер. Металургія, хімічна промисловість широко використовують такі продукти переробки природного газу, як водень та вуглець. Піроліз природного газу в дисперсних середовищах може відкрити багато нових технологій. Наприклад, одержання піролітичного вуглецю та водню високої чистоти. Яким чином з природного газу утворюється вуглець, що визначає форму утвореного вуглецю, прояснить механізм піролізу метану. Розглянуто такі механізми піролізу природного газу: молекулярний механізм, ацетиленова гіпотеза, радіально-ланцюговий механізм, полімеризаційна гіпотеза, гіпотеза піроагрегатів. Наведений матеріал розширить уявлення про процес, дозволить з більшою надійністю моделювати процеси одержання вуглецю, синтезувати нові матеріали. *Бібл. 32, рис. 3.*

**Ключові слова:** піроліз, метан, водень, піровуглець, поверхневе осадження.

**Bogomolov V.A.**, Candidate of Technical Sciences, **Kozhan A.P.**, Candidate of Technical Sciences, **Bondarenko O.B.**, **Khovavko A.I.**, Candidate of Technical Sciences, **Simeyko K.V.**, PhD Student

**The Gas Institute of National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev**  
39, Degtyarivska Str., 03133 Kiev, Ukraine, e-mail: kossims@mail.ru

## The Mechanism of Methane Pyrolysis (Review)

The question of rational and an effective utilization of hydrocarbons is for a long time a subject of intensive and versatile explorations. Natural gas as one of the most used hydrocarbons finds now application and as fuel in energetics, a municipal services and as valuable hydrocarbon raw for reception of chemical products and technological atmospheres. Metallurgy, the chemical industry widely uses products of natural gas processing, such as hydrogen and carbon. The natural gas pyrolysis in dispersed phases can unclose many new technologies. For example production of pyrolytic carbon and hydrogen of high purity. The mechanism of methane pyrolysis will elucidate such questions as: how carbon is forming from natural gas, what factors do identify the form of arising carbon and etc. The following mechanisms of gas pyrolysis are viewed in the article: molecular mechanism, acetylene hypothesis, radial-chain mechanism, the polymerization hypothesis, the hypothesis of pyroaggregates. The presented material will expand understanding of the pyrolysis process, will allow more reliably simulate the processes of carbon production, to synthesize new materials. *Bibl. 32, Fig. 3.*

**Key words:** pyrolysis, methane, hydrogen, pyrocarbon, surface deposition.

### References

- Berthelot M. (1905). Comptes rendus. *J. Phys. Chem.*, 905 pp.
- Keltcev N.V. (1984). Fundamentals of adsorption technique. — Moscow : Himija, 592 p. (Rus.)
- Shurupov S.V., Tesner P.A. (1999). Soot formation by isothermal pyrolysis of  $\text{CCl}_4$  and their mixture with methane. *Fizika i gorenje gazov [Physics and burning of gases]*, 35 (4), pp. 41–47. (Rus.)
- Sheng C.Y., Dean A.M. (2004). The Importance of Gas Phase Kinetics Within the Anode Channel of a Solid-oxide Fuel Cell. *J. Phys. Chem. A*, 108 (17), pp. 3772–3783.
- Kurbakov S.D. (2009). Phases of carbone by formation by pyrolysis of gaseous hydrocarbons in reactions volume of apparatus by fluidized bed. *Neorganicheskie materialy [Inorganic materials]*, 45 (1), pp. 26–37. (Rus.)
- Tesner P.A. (1972). Carbone formation of gaseous hydrocarbons. — Moscow : Himija, 136 p. (Rus.)
- Karlinn V.V., Vasutinski N.A., Luscov A.I. (1969). Carbonized of silica by method pyrolysis of hydrocarbons. *Abrazivnyy [Abrasive material]*, (1), pp. 1–6. (Rus.)
- Ermakova M.A., Ermakov D.Yu., Kuvshinov G.G., Plyasov L.M. (1999). New Nickel Catalysts for the Formation of Filamentous Carbon in the Reaction of Methane Decomposition. *Journal of Catalysis*, 187, Iss. 1, pp. 77–84.
- Cho Young-Gil, Choi Kyong-Hoon, Kim Young-Rok, Lee Sung-Han (2008). Kinetic investigation of oxidative Methane pyrolysis at high  $\text{CH}_4/\text{O}_2$  ratio in a quartz flow microreactor below 1073 K. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 29 (8), p. 1609.
- Stepanov Yu.B. (2001). Formation and removal of pyrocarbon deposit (graphite) in coke furnace. *Koks i himija [Coke and chemistry]*, (8), pp. 18–26. (Rus.)
- Kulik V.I., Borkovskih V.A., Borkovskih N.N., Savin V.V. (2006). Structural and physical-mechanical capability of compaction by pyrocarbone in carbone-carbone compounded materials on basis of tissue filler. *Voprosy materialovedeniya [Questions of materials science]*, (3), pp. 70–78. (Rus.)
- Tesner P.A. Shurupov S.V. (1994). Kinetics of soot formation in pyrolysis of hydrocarbons and their mixtures. Proc. of the Zel'dovich Memorial / S.M. Frolov (Ed.). — Moscow : Semenov Institute of Chemical Physics, 2, p. 80.
- Teckulova T.V. (1979). Research of pyrocarbons formation by methane pyrolysis in different surfaces : Author's abstract of dissertation. — Moscow, pp. 1–24. (Rus.)
- Karlin V.V., Katc I.S., Larionova V.V. (1971). Carbon carbide production of carbonized quartz. *Abrazivnyy [Abrasive material]*, (3), pp. 47–51. (Rus.)
- Khan M.S., Grynes Billy L. (1970). Survey of recent methane pyrolytic literature. *Ind. Eng. Chem.*, 62 (10), pp. 54–59.
- Evlanov S.R., Lavrov N.V. (1976). Research of pyrocarbon formation mechanism of methane. *Himija tverdogo topliva [Chemistry by solid fuel]*, (6), pp. 82–84. (Rus.)
- Gueret C., Daroux M.I., Billaud F. (1997). Methane pyrolysis : thermodynamics. *Chemical Engineering Science*, 52, Iss. 5, pp. 815–827.
- Kovacs T. (2007). Kinetic analysis of mechanism of complex pyrolytic reactions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 79, Iss. 1–2, pp. 252–258.

19. Fialkov A.S., Bayer A.I., Sidorov N.M. (1965). Pyrographite. Productions, structure, properties. *Uspehi himii [March of chemistry]*, 34 (1), pp. 132–153. (Rus.)
20. Usker F. (1969). Chemical and physical properties of carbon. — Moscow : Mir, 366 pp. (Rus.)
21. Yun Hang Hu, Eli Ruckenstein (1999). High-Resolution Transmission Electron Microscopy Study of Carbon Deposited on the NiO/MgO Solid Solution Catalysts. *Journal of Catalysis*, 184, Iss. 1, pp. 298–302.
22. Matheu D.M., Grenada J.M., Saeys M., Green W.H. (2003). New, computer-discovered pathways for methane and Ethane pyrolysis. Preprint Papers / *American Chemical Society. Division Fuel Chemistry*, 48 (2), pp. 676.
23. Anisonyan A.A. (1970). To the carbon formations means of methane pyrolysis in temperature intervals 900–1100 °C. *Doklady AN Armjanskoj SSR [Report by Academy of Science of Armenia SSR]*, (2), pp. 101–105. (Rus.)
24. Si Herlin Lothar (1971). Über die Bildung und Abscheidung von Pyrokohlenstoff aus Methan im Temperaturbereich von 1650–2150 °C. *Berlin Kernforschungsanlage Julich*, (735), S. 93.
25. Linke I., Koislik K. (1975). Das Tropfenmodell der Pyrokohlenstoffabgabe aus der Gasphase. *Berlin Kernforschungsanlage Julich*, (1156), S. 91.
26. Linke I., Koislik K., Luchlein H. (1976). New model conceptions for fluidized bed deposition of pyrocarbon. *Carbon*, 76.2. — Baden-Baden : International Kohlenstofftag, S. 543–546.
27. Luchlein H., Pflaum P. (1976). New methods for the investigation of processes in the plasma-zone during pyrocarbon formation. *Carbon*, 2. — Baden-Baden : International Kohlenstofftag, S. 517–520.
28. Sutterlin Lothar (1962). Über die Mechanismus der thermischen Methanersetzung. *Zeitschrift Phys. Chem.*, 220 (3/4), S. 199–209.
29. Borodulya V.A., Zabrovsky S.S., Zheltov A.I. (1989). Electrical properties of fluidized and settled beds of graphite at temperatures up to 2500 °C. *AIChE. Presented at Symposium of Fluidization*, San Francisco, Nov. 5–10, 1989.
30. Jelikovskaya E.I., Suskov K.I. (1970). Optical research of structure pyrographite. *Himija tverdogo topliva [Chemistry by solid fuel]*, (5), pp. 93–97. (Rus.)
31. Vlasov B.G., Deev A.N., Nepomnyashi L.B. (1971). Change of porous structure and rapid carbonized of graphite in process by volumetric compaction of pyrocarbone. *Konstruktivnye materialy na osnove grafita [Constructive materials on basis of graphite]*, M.: Metallurgy. - №6. - p. 95-100. (Rus.)
32. Zelenski O.I. (2008). Structure and properties pyrocarbon of coke furnace. *Papers of 10th scientific and technical conference young scientists «Azovsteel» — stable future» [«Azovstal» — stabil'noje budushhee]* : Heads of report, Mariupol, 13–14 March, 2008. — Mariupol, pp. 30–31. (Rus.)

Received February 20, 2013

### РЕЦЕНЗІЯ

на монографію **Боброва Євгенія Анатолійовича «Енергетична безпека держави»**. — Київ : Вищий навчальний заклад «Університет економіки та права «Крок», 2013. — 308 с.

Актуальність питання забезпечення енергетичної безпеки для України має дуже важливе значення. Вирішення його дозволяє значно підвищити рівень захищеності національних економічних інтересів та уникати економічних загроз для стабільного соціально-економічного розвитку держави.

Монографія складається з десяти логічно структурованих розділів, насичених ілюстративним та статистичним матеріалом, що посилює репрезентативність авторського підходу.

У перших розділах монографії розкриваються питання, пов'язані з визначенням сутності поняття «енергетична безпека», періодизацією становлення та розвитку енергетичної безпеки, аналізуються особливості енергетичної підсистеми у формуванні економічної безпеки США, ЄС, Китаю, Росії.

У подальших розділах автором проведено оцінку потенціалу системи енергетичної безпеки, проаналізовано взаємозв'язок факторів економіки та енергетичної безпеки, розроблено теоретичні основи методики визначення стану енергетичної безпеки держави.

У монографії проаналізовано правові та економічні передумови формування та сучасного стану енергетичної безпеки України. Цікавим є аналіз автором потенціалу проектів традиційної та нетрадиційної енергетики в системі енергетичної безпеки України, аналіз стратегії розвитку енергетичної безпеки України та роль традиційних та відновлюваних джерел енергії у забезпеченні енергетичної безпеки України.

Монографія є завершеним самостійним науковим дослідженням, виконаним на актуальну тему, має наукову і практичну цінність. Їй властива наукова новизна, що свідчить про глибоку обізнаність автора з теоретичними та практичними аспектами енергетичної безпеки. Дана монографія буде корисною для фахівців енергетичної сфери.

Радіонова І.Ф., доктор економічних наук, професор