

## ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ АЦЕТИЛЕНА ИЗ УГЛЕВОДОРОДОВ: ИСТОРИЯ И СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ (ОБЗОР)

© 2022 г. И. В. Билера<sup>1,\*</sup>, Ю. А. Лебедев<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, г. Москва, 119991 Россия

\*E-mail: bilera@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 17 декабря 2021 г.

После доработки 20 января 2022 г.

Принята к публикации 21 января 2022 г.

В данном обзоре, посвященном 115-й годовщине со дня рождения Л.С. Полака – крупнейшего ученого, организатора и историка науки, одного из основателей плазмохимии, суммированы достижения созданной им научной школы в области плазмохимии углеводородов. Реакция получения ацетиленов из метана и другого углеводородного сырья в термической плазме, подробно изученная Л.С. Полаком с сотрудниками, рассмотрена в историческом контексте с привлечением сведений о получении ацетиленов в промышленности.

**Ключевые слова:** плазмохимия, закалка, пиролиз, метан, ацетилен

**DOI:** 10.31857/S0028242122020010, **EDN:** EQYRYW

В 2022 г. исполняется 115 лет со дня рождения и 20 лет со дня ухода из жизни профессора Льва Соломоновича Полака (15.06.1908–16.04.2002 гг.) – крупнейшего отечественного ученого-исследователя, организатора и историка науки, Заслуженного деятеля науки и техники РСФСР, лауреата Государственной премии СССР (рис. 1). За долгую научную жизнь (более 70 лет!) Л.С. Полак оставил заметный вклад в различных отраслях физики, химии и техники: физике и химии плазмы, прикладной ядерной физике, радиационной и физической химии, истории физики и математики [1–7]. Л.С. Полак по праву считается основателем отечественной школы плазмохимии.

Большая часть научной деятельности Л.С. Полака прошла в Институте нефтехимического синтеза РАН, где им была создана лаборатория плазмохимии, которой он руководил почти 30 лет. В лаборатории были проведены фундаментальные исследования различных плазмохимических реакций. Под руководством Л.С. Полака были разработаны научные основы плазмохимии, в том числе кинетика химических процессов при высоких энергиях и не-

равновесная химическая кинетика. Исследования, проводимые его лабораторией, получили широкое признание в нашей стране и за рубежом. К середине 80-х гг. 20 в. лаборатория стала одним из ведущих научных центров по плазмохимии, в первую очередь в области фундаментальных исследований (рис. 2) [1, 3–7].

Широкую известность приобрел Всесоюзный (Всероссийский) ежемесячный семинар «Получение, исследование и применение низкотемпературной плазмы», работающий в ИНХС РАН с 1965 г. [8]. Под руководством Л.С. Полака и сотрудников лаборатории плазмохимии, начиная с 1972 г. проводился Всесоюзный симпозиум по плазмохимии, преобразованный в 1991 г. в Международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии, который проводится до настоящего времени 1 раз в 3 года.

Важным этапом в развитии отечественной плазмохимии стало издание монографии «Кинетика и термодинамика химических реакций в низкотемпературной плазме», подготовленной Л.С. Полаком

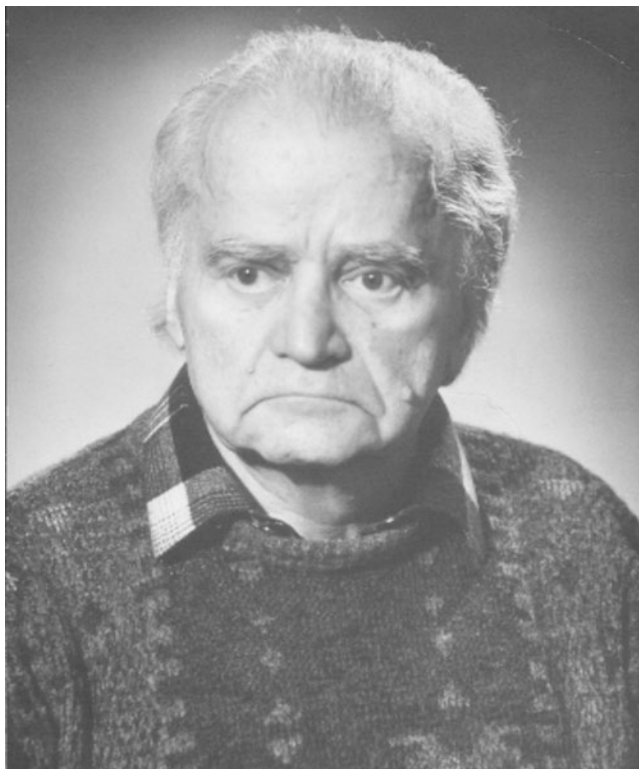


Рис. 1. Лев Соломонович Полак (15.06.1908–16.04.2002).

с сотрудниками [9]. Как отмечалось в [3]: Сами термины «плазмохимия», «плазмохимические реакции» и «плазмохимические процессы» были введены в отечественную научную литературу именно под влиянием опубликования основополагающей монографии («Кинетика и термодинамика химических реакций в низкотемпературной плазме». Под ред. Л.С. Полака. М.:Наука, 1965). Эти термины отражают тот факт, что в плазмохимии рассматриваются специфические химические объекты, особенности которых заключаются в том, что химические реакции протекают в плазме, причем физические и химические явления, как правило, не могут рассматриваться независимо. Понимание этого было очень важным шагом, предопределившим успех в развитии нового направления, ибо стала ясна методология исследований в этой области. В монографии были приведены как результаты теоретических исследований, так и результаты экспериментального изучения ряда плазмохимических реакций, в частности, конверсии метана в ацетилен, пиролиза

жидких углеводородов в ацетилен и этилен, окисления метана в формальдегид и образования оксида азота при окислении азота. Также рассмотрены другие вопросы – закалка продуктов плазмохимических реакций, оптическая пирометрия плазменных струй, применение плазмотронов для получения чистого кремния и других продуктов.

В последующие годы вышли в свет монографии, подготовленные сотрудниками лаборатории Л.С. Полака, в которых рассмотрены разные аспекты плазмохимии. Среди них «Теоретическая и прикладная плазмохимия» (1975), «Неравновесная химическая кинетика и ее применение» (1979), «Применение вычислительной математики в химической и физической кинетике» (1969), «Химические реакции в турбулентных потоках газа и плазмы» (1979), «Плазмохимические реакции и процессы» (1977), «Вычислительные методы в химической кинетике» (1984), «Механизмы химических реакций в неравновесной плазме» (1980), «Методы контактной диагностики в неравновесной плазмохимии» (1981), «Плазмохимическая переработка угля» (1991), «Химия плазмы» (1991) и другие.

Наряду с фундаментальными исследованиями, в лаборатории плазмохимии, проводили исследования по практическому применению разработанных методов и полученных результатов исследований. Была подготовлена проектная документация для строительства химических предприятий по производству пиролизного ацетилена мощностью 2000 т/год и производству газообразного водорода и технического углерода из природного газа [10]. В настоящее время влияние наследия Л.С. Полака и основанной им школы на развитие плазмохимии в нашей стране и за рубежом чрезвычайно велико.

В последние годы во всем мире наблюдается рост интереса к плазмохимии и плазмохимическим технологиям в связи с возможностью минимизировать образование  $\text{CO}_2$  при химическом производстве, в частности при производстве водорода и ацетилена. Поэтому мы сочли полезным в данном обзоре суммировать результаты школы Л.С. Полака в этой области; при этом не будут рассматриваться процессы в плазме пониженного давления, когда условия являются существенно неравновесными.



Рис. 2. Л.С. Полак на заседании Ученого совета ИНХС АН СССР, 1986 г.

### ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Для проведения химических реакций низко-температурная плазма может быть использована как высококонцентрированный источник удельной энергии, источник положительных и отрицательных ионов для проведения ионных и ионно-молекулярных реакций и источник светового излучения для фотохимических реакций [11, 12]. При ее использовании химические реакции могут быть осуществлены при температурах порядка 10 000 К, давлениях от  $10^{-5}$  до 10 МПа и временах контакта от  $10^{-6}$  с до нескольких секунд в равновесных и неравновесных условиях [11–13]. Такие условия проведения химических реакций существенно жестче традиционно используемых в химической технологии. Плазмохимические процессы особенно перспективны для проведения химических реакций, в

которых: равновесие сдвинуто в сторону высоких температур; с повышением температуры резко возрастает скорость реакции, неравновесные условия способствуют получению высоких выходов продуктов, используется сырье переменного состава [12–15]. Высокие температуры подразумевают необходимость быстрого охлаждения (заковки) продуктов реакции с целью предотвращения обратных, параллельных или последовательных реакций, ведущих к снижению концентрации целевых продуктов, поэтому обязательным элементом плазмохимического процесса является закалочное устройство [12–14].

При изучении плазмохимических реакций (процессов) возможно применение термодинамического и кинетического подходов [11, 12, 14]. Как правило, по термодинамическим данным можно оценить состав продуктов реакции, оптимальные условия

ее проведения, а также энергетические показатели процесса [16–18]. Однако, протекание плазмохимической реакции может зависеть не только от термодинамических свойств реакционной смеси, но и от кинетики процесса, места и времени начала закалки и др. факторов.

Для плазмохимических газофазных реакций были выделены следующие особенности: при высоких температурах (или высоких энергиях) существенное значение приобретают неупругие столкновения молекул и частиц; сближаются характерные времена различных физических и химических процессов, так что их уже не получается разделить, как это принято в классической равновесной химической кинетике; химическая реакция искажает максвелл-большмановское распределение частиц, в результате становится невозможным разделение физической и химической кинетики; в плазмохимической кинетике необходимо рассматривать многоканальные процессы, а присущий классической кинетике пороговый характер реакции не обязательно будет выполняться, так как химические процессы происходят из разных квантовых состояний системы [13]. В плазмохимических реакциях нередко бывает, что у различных компонентов системы (нейтральные молекулы, электроны, ионы) заметно различаются поступательная, колебательная и вращательная температуры, или системе вообще нельзя приписать какую-либо температуру. Классическая химическая кинетика во всех этих случаях не применима, необходимо пользоваться неравновесной химической кинетикой [19]. Кроме того, протекание плазмохимической реакции может существенно ограничиваться физическими процессами, такими, как диффузия, турбулентный перенос и перемешивание компонентов реагирующей системы [11, 13].

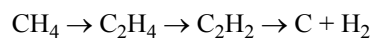
Применение термодинамического и кинетического подходов к изучению плазмохимических реакций рассмотрим на примере образования ацетилена из метана в плазменной струе. Были проведены термодинамические расчеты в области температур 1400–4000 К при суммарном давлении 0.1 МПа [11, 20]. Для равновесного состава (с учетом образования твердой фазы углерода) максимум доли ацетилена (вместе с радикалом  $C_2H^*$ ) находится вблизи температуры 3400 К. Этой температуре соответствует наибольшая степень превращения

метана в ацетилен (93.5%) и наименьшее значение энергетических затрат на единицу полученного ацетилена (18.7 кВт·ч/м<sup>3</sup> C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>). Следует отметить, что полученное значение энергетических затрат велико и превышает величину ~15 кВт·ч/м<sup>3</sup> C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, полученную в аргоновой плазме [21, 22]. Для термодинамической оценки конверсии метана в ацетилен следует рассмотреть не истинно равновесный состав, а квазиравновесный, не учитывающий образование твердого углерода.

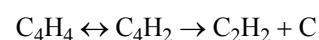
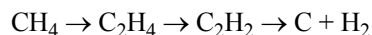
При расчетах квазиравновесных составов было установлено, что оптимальный температурный диапазон для конверсии метана в ацетилен равен 1600–2000 К, при этом степень превращения метана в ацетилен достигает 75–90%, а теоретически необходимые затраты энергии составляют 8.6 кВт·ч/м<sup>3</sup> C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Концентрация ацетилена в смеси продуктов составляет 22.7 об. %. При разбавлении метана водородом (CH<sub>4</sub>:H<sub>2</sub> = 2:1) концентрация ацетилена в смеси продуктов 18 об. %, а теоретически необходимые затраты энергии 8.7 кВт·ч/м<sup>3</sup> C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.

Согласно классификации, предложенной в [23], получение ацетилена из метана относится к плазмохимическим процессам, в которых целевой продукт является промежуточным. Для разработки научных основ таких процессов, необходимо выполнить кинетические расчеты, в том числе с учетом закалки продуктов реакции. С этой целью была исследована и численно проинтегрирована на ЭВМ система уравнений гидродинамики и химической кинетики [20, 24–26]. В качестве уравнений кинетики использовали схему Касселя [27, 28] и «расширенную» схему, дополнительно включающую уравнения образования и распада винилацетилена и диацетилена [29]:

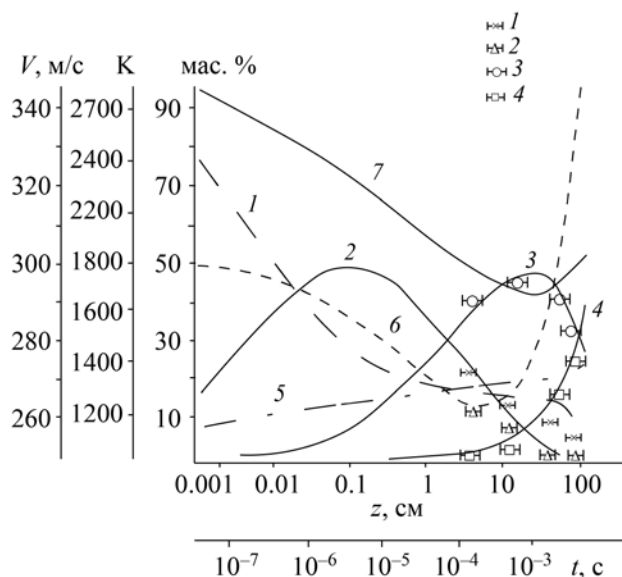
Схема Касселя<sup>1</sup>:



«Расширенная» схема:



<sup>1</sup> Указано образование этилена непосредственно из метана в связи с высокими скоростями реакций образования и распада этана.



**Рис. 3.** Зависимость изменения концентраций продуктов разложения метана, температуры ( $T$ , К) и скорости плазменной струи ( $v$ ) от времени или от координаты  $z$ . 1 –  $\text{CH}_4$ , 2 –  $\text{C}_2\text{H}_4$ , 3 –  $\text{C}_2\text{H}_2$ , 4 –  $\text{C}$ , 5 –  $\text{H}_2$ , 6 –  $v$ , 7 –  $T$ . Начальные условия:  $T_0 = 3000$  К,  $v = 300$  м/с; компоненты (мас. доли):  $C(\text{CH}_4) = 0.95$ ,  $C(\text{H}_2) = 0.05$ ,  $C(\text{C}_2\text{H}_4) = C(\text{C}_2\text{H}_2) = C(\text{C}) = 0$ . Точки – эксперимент, линии – расчет [11].

Выполненный ранее Андерсоном и Кейз расчет кинетики образования ацетилена из метана в плазмохимическом реакторе был проведен без учета образования промежуточных продуктов [30]. Данные о скорости снижения температуры реагентов также не были приведены. Согласно результатам расчетов, время пребывания реагентов при высоких температурах и скорость закалки продуктов не являются критическими, что не соответствует практике работы промышленных плазмохимических реакторов [31–34]. Это противоречие было устранено в [20, 24–26].

Результаты расчетов [20, 24–26] по схеме Касселя показаны на рис. 3. Температурная зависимость реакционной смеси имеет немонотонный характер. Вначале на протяжении примерно  $10^{-3}$  с температура снижается, затем, пройдя через минимум, она начинает расти. Снижение температуры на начальном этапе происходит со скоростью порядка  $10^9$ – $10^{10}$  К/с, потом скорость падения температуры замедляется до  $10^6$  К/с и менее. После достижения минимума температуры нагрев происходит с меньшими скоростями, но тоже достаточно бы-

стро. Сложный характер изменения температуры был объяснен протеканием эндотермической реакции разложения метана с образованием этилена и ацетилена, приводящей к охлаждению потока газа. Выделение тепла на заключительном этапе происходит в результате образования твердого углерода.

Скорость разложения метана по мере охлаждения реакционной смеси падает, и при минимальной температуре превращение метана практически прекращается. Это явление получило название «самозакалка» [25, 35]. Охлаждение реакционной смеси приводит к снижению температуры образования продуктов, по сравнению с начальной температурной метана. Максимальные значения содержания ацетилена в смеси достигается за  $10^{-3}$ – $10^{-4}$  с и приходится на 1650–1700 К, что соответствует оптимальному температурному диапазону для конверсии метана в ацетилен (1600–2000 К), полученному при термодинамических расчетах в квазиравновесном приближении. Максимальные концентрации этилена и ацетилена разделены в пространстве плазмохимического реактора и во времени – это особенность плазмохимических реакторов.

Повышение температуры на заключительном этапе приводит к практически полному исчезновению метана и, одновременно, к ускорению убыли ацетилена, продуктом распада которого является твердый углерод. Поэтому повышение температуры на заключительном этапе является нежелательным. Для предотвращения или ослабления действия этого явления необходимо применять принудительную закалку.

Кривая изменения скорости потока также имеет немонотонный характер, причем минимального значения она достигает раньше, чем температура. Такое поведение скорости потока было объяснено ее зависимостью не только от температуры, но и от состава реакционной смеси. В [20] также было определено влияние начальных условий (температуры, скорости потока, состава реакционной смеси) на процесс. Значительные изменения кинетики реакции и пространственно-временного распределения концентраций веществ, участвующих в реакции, происходит при увеличении начальной температуры при неизменных остальных начальных условиях. Происходит почти полное превращение метана и увеличение максимальной концентрации ацетилена и этилена. Заметно уменьшаются вре-

менные масштабы и происходит размывание пространственного распределения различных веществ по длине реактора.

В экспериментах по пиролизу метана в плазменной струе были подтверждены результаты термодинамических и кинетических расчетов (см. рис. 3). Экспериментальные точки в области времен  $10^{-4}$  с и более воспроизводят ход кривых концентраций  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ , С, и в том числе, максимум на кривой концентрации ацетилена. Выходы ацетилена, полученные в результате кинетического моделирования и в термодинамических расчетах, удовлетворительно совпадают. Результаты кинетических расчетов были использованы для оценки скорости, места и времени начала закалки, необходимой для сохранения образовавшегося ацетилена.

Результаты расчетов зависимостей температуры, скорости потока и концентраций  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2$  и С по «расширенной» схеме [29] и по схеме Касселя [20, 24–26] практически полностью совпадают. При кинетическом моделировании плазмохимических реакций большое значение имеет выбор констант скоростей химических реакций, которые в области высоких температур демонстрируют отклонение от максвелл-болцмановского распределения и уравнения Аррениуса. Определению значений констант скоростей газофазных реакций при высоких температурах Л.С. Полак придавал особое значение [9, 11–14, 19].

Метод кинетических расчетов, примененный в [20, 24–26, 29] для исследования конверсии метана в ацетилен, может быть использован для изучения других плазмохимических реакций.

#### ЗАКАЛКА ПРОДУКТОВ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Выделяют два типа квазиравновесных плазмохимических реакций, для которых состав продуктов зависит от режима закалки [11–14]. Один из них представляет реакции, в которых целевое вещество является конечным продуктом реакции, идущей при высокой температуре, и достаточно устойчиво при комнатной температуре. Задача закалки в данном случае – провести охлаждение так, чтобы продукт не успел разложиться в промежуточном интервале температур. Для реакций этого типа важно не начинать закалку слишком рано,

пока не установилось термодинамическое равновесие, и выдержать необходимую скорость закалки и температурный режим  $dT/dt = f(T)$ . Примером такой реакции является термическое образование оксида азота в воздухе.

Ко второму типу относятся реакции, в которых целевой продукт представляет собой одно из промежуточных веществ в цепочке химических превращений. Для таких реакций важны не только скорость, но и время начала закалки. Примером является пиролиз метана в ацетилен. Для плазмохимических реакций, протекающих в неравновесных условиях, закалка продуктов может оказаться не столь значимой [10, 14].

Как было отмечено в [36, 37], установление наиболее выгодного режима закалки является частью более общей проблемы обеспечения наиболее целесообразного температурного режима в реакторе, в том числе в плазмохимическом реакторе. Однако, в сер. 20 в., когда началось использование электротермических методов для производства ацетилена из углеводородов в промышленном и полупромышленном масштабах [32–34], теории оптимизации химических процессов в плазмохимических реакторах не существовало. Поэтому актуальный для производства ацетилена в электрической дуге [31] и в плазменных струях [38] вопрос закалки был решен опытным путем. Например, на химическом предприятии в г. Хюльс (Chemische Werke Hüls, CWH) для дугового процесса стали применять двухступенчатую закалку [31]. На первом этапе газ крекинга охлаждают от 1750 до 1250 К вводом углеводородов (обычно  $\text{C}_2$ – $\text{C}_4$ ) с образованием дополнительного количества этилена (и ацетилена, метана, водорода). Дальнейшее охлаждение до температуры 450 К ( $177^\circ\text{C}$ ) осуществляют водяной закалкой. Скорость охлаждения составляет  $\sim 10^6$  К/с [39]. Закалку продуктов пиролиза в плазменной струе проводят высококипящими углеводородами [32–34, 38].

Известны различные методы закалки, среди них: закалка перемешиванием со струями жидкости или газа [30]; закалка в теплообменниках [35, 40]; закалка в рекуператорах [11]; закалка при истечении газов через сопло Лавалля [39, 41]; закалка в реакторе с кипящим слоем [42, 43]. Наиболее распространенные из них – первые два способа

[11, 12, 14, 44], в том числе при получении ацетилена из метана [31, 39].

Для разработки научных основ закалки продуктов плазмохимических процессов был проведен ряд теоретических и экспериментальных исследований [20, 29, 36, 37, 44–48]. Теория закалки продуктов плазмохимической реакции струями жидкости, в том числе воды, была разработана в [36, 48, 49]. Расчеты при ее использовании показали, что при температуре 3000 К, давлении 1.0 МПа при 100%-ной передаче энергии от молекул газа к воде и при соотношении расходов газа и воды 1:1, скорость охлаждения нитрозных газов, полученных при окислении воздуха, достигает  $10^8$  К/с [47]. Расчеты охлаждения потока газа при использовании сопла Лавалю показали, что при определенных условиях скорость закалки может достигать  $10^8$  К/с, однако этот метод далек от оптимального, так как не обеспечивается необходимый режим закалки  $dT/dt = f(T)$ : скорость закалки увеличивается с уменьшением температуры, тогда как необходима обратная зависимость [47]. Кроме того, торможение потока после сопла Лавалю приведет к повышению температуры до исходных значений, поэтому этот метод закалки необходимо комбинировать с другими методами охлаждения, позволяющими отводить тепло от газа.

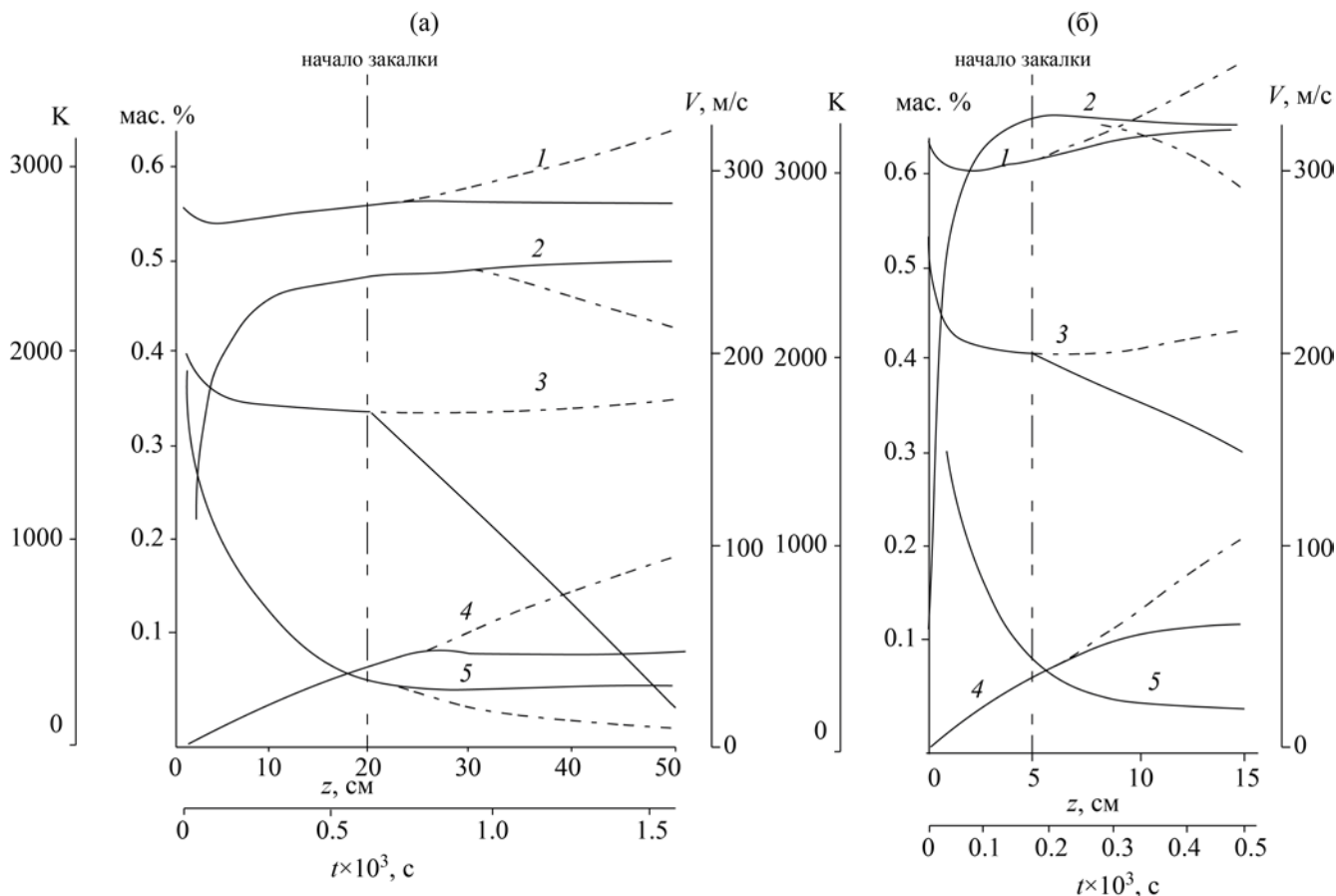
При использовании кинетического уравнения образования оксида азота NO, полученного Я.Б. Зельдовичем с соавторами [50], был проведен расчет влияния скорости закалки на конечную концентрацию NO в продуктах реакции окисления воздуха [46]. Оценки показали, что для стехиометрической азотно-кислородной смеси при температуре 3500 К и давлении 0.1 МПа скорость закалки  $10^8$  К/с должно обеспечить сохранение 95% от равновесной концентрации NO, а скорости закалки  $10^7$  К/с и  $10^6$  К/с – 85% и 63%, соответственно [46, 47]. Распространенный и удобный метод охлаждения газов в теплообменниках признан неподходящим для закалки нитрозных газов вследствие недостаточной скорости закалки (до  $10^6$  К/с при атмосферном давлении) и потери тепла, уносимого водой при охлаждении. В качестве наиболее энергетически выгодного способа закалки нитрозных газов, находящихся при высоких температурах, было предложено их охлаждение при смешении с ранее полученными нитрозными газами, охлажденными до

400 К, так как при смешении холодных и горячих потоков газов скорость охлаждения  $10^8$  К/с вполне достижима [47].

Теоретические исследования закалки квазиравновесных плазмохимических реакций второго типа было проведено на примере практически важной реакции пиролиза метана в ацетилен. При численном интегрировании системы уравнений гидродинамики и химической кинетики были определены температурный диапазон и время реакции, профили температуры, скорости плазменной струи, концентраций метана и продуктов реакции (см. рис. 3) [24, 25, 29]. Было установлено, что концентрация ацетилена достигает максимум за  $10^{-3}$ – $10^{-4}$  с, после чего начинает быстро снижаться. Этот результат не подтвердил расчеты Андерсона и Кейза [30], в которых было получено относительно медленное снижение концентрации ацетилена после достижения максимума.

На первом этапе для оценки условий закалки, необходимых для сохранения образовавшегося ацетилена, был выполнен расчет системы уравнений с учетом теплоотвода  $\approx 850$  кДж/с (скорость снижения температуры  $\sim 10^4$  К/с) и  $\approx 8500$  кДж/с (скорость снижения температуры  $\sim 10^5$  К/с) [24]. В первом случае температура продуктов возрастает почти так же, как без теплоотвода, и закалка ацетилена не происходит. Во втором случае происходит частичная закалка: из 19 об. % ацетилена, полученных при температуре 3400 К, в конечных продуктах остается 16.5%. Для сохранения больших количеств ацетилена требуется увеличение скорости теплоотвода, но при этом, нежелательно включать его с самого начала, так как это приведет к уменьшению образования ацетилена. Так же было установлено, что включение теплоотвода в момент достижения максимума ацетилена оказывается несколько запоздалым.

Результаты расчетов [37, 51] закалки ацетилена с применением закалки продуктов плазмохимической реакции струями воды [48] показаны на рис. 4. Время начала закалки  $t_0$  должно быть раньше момента достижения максимума концентрации ацетилена  $t_{\max}$ , при этом чем выше скорость теплоотвода, тем ближе момент времени  $t_0$  должен быть к моменту  $t_{\max}$ , и наоборот. Принудительная закалка приводит к снижению температуры по линейному закону. В результате разложение ацетилена



**Рис. 4.** Зависимость изменения скорости плазменной струи ( $v$ ), концентраций продуктов разложения метана ( $C_i$ , масс. доли) и температуры ( $T$ , K) от времени или от координаты  $z$  при наличии закалки и без нее (пунктир): (а) –  $T_0 = 3000$  K, (б) –  $T_0 = 3500$  K; 1 –  $v$ , 2 –  $C_2H_2$ , 3 –  $T$ , 4 –  $C$  [37].

резко замедляется, замедляется также разложение этилена и образование твердого углерода (сажи). Увеличение начальной температуры от 3000 до 3500 K приводит к ускорению всех процессов: времени достижения момента  $t_{max}$  и, соответственно, момента времени  $t_0$ . Так как при более высокой начальной температуре максимальная концентрация ацетилена увеличивается, при помощи закалки удается сохранить больше ацетилена. Закалку следует начинать через  $\sim 10^{-3}$  с, в качестве оптимальной предлагается скорость снижения температуры  $10^6$  K/c [20].

Дальнейшее развитие теории закалки продуктов плазмохимической реакции струями воды было выполнено в [29, 52]. Наряду с постоянной скоростью закалки, примененной в расчетах [20, 24, 37, 51], были рассмотрены варианты уменьшения темпера-

туры по линейному и квадратичному законам и с учетом времени релаксации  $\tau(T)$  по отношению к разложению ацетилена:

$$A_0 = \text{const},$$

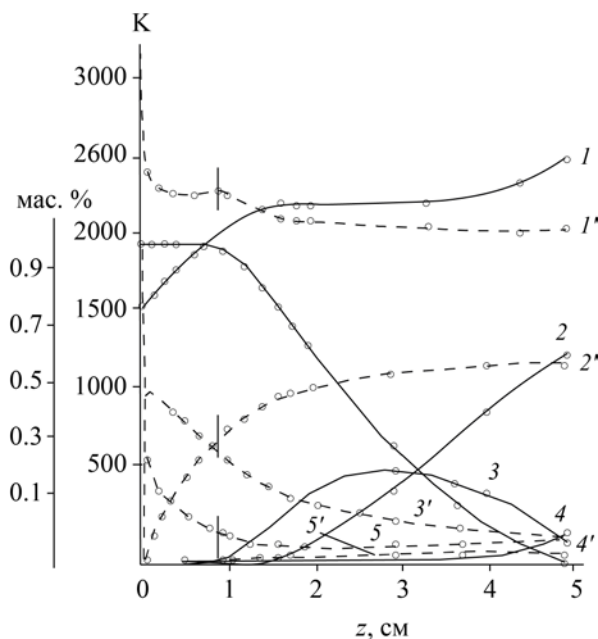
$$A_1(T) = \alpha_1(T - T_f),$$

$$A_2(T) = \alpha_2(T - T_f)^2,$$

$$A_3(T) = \alpha_3 \frac{(T - T_f)}{\tau(T)},$$

где  $A(T)$  – скорость изменения температуры, характеризующая действие внешних отрицательных источников тепла;  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  – постоянные величини-





**Рис. 5.** Зависимость изменения температуры ( $T$ , К) и концентраций продуктов разложения метана ( $C_i$ , масс. доли) от координаты  $z$  при дополнительном подводе тепла.  $A = 500$  К/см, сплошные кривые –  $T_0 = 1500$  К, подогрев не выключен; пунктир –  $T_0 = 3000$  К, подогрев прекращен при  $z = 1$  см. 1 –  $T$ , 2 –  $C_2H_2$ , 3 –  $C_2H_4$ , 4 –  $C$ , 5 –  $C$  [52].

ны, являющиеся параметрами закалки,  $T_f$  – температура, до которой следует производить закалку (выбирается из условия, чтобы время разложения целевых продуктов при этой температуре существенно превышало время, необходимое для дальнейшего охлаждения плазменной струи после выхода из закалочного устройства). По достижении температуры  $T_f$  действие внешних отрицательных источников тепла  $A_i$  прекращается. Законы закалки  $A_0$  и  $A_3$  представляют собой два предельных случая,  $A_0$  позволяет оценить результаты закалки при отсутствии смягчения режима, а  $A_3$  – при максимально допустимом снижении скорости закалки. Основаниями к уменьшению скорости закалки являются резкое увеличение времени релаксации  $\tau(T)$  по мере снижения температуры и технико-экономические соображения.

При численном решении системы уравнений гидродинамики и химической кинетики с учетом различных законов закалки  $A_i$  в широком диапазоне

изменения параметров  $A_0, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  для различных времен ее включения было установлено, что увеличение скорости закалки при различных моментах включения закалки может приводить к качественно различным результатам. При раннем включении закалки происходит уменьшение концентрации сохраненного ацетилена и углерода вследствие замедления превращения этилена в ацетилен и далее в углерод при резком снижении температуры. При постоянной скорости закалки  $10^6$  К/с кривая зависимости сохраненной концентрации ацетилена от момента включения закалки имеет немонотонный характер и проходит через максимум. При больших значениях скорости закалки концентрации сохраненного ацетилена и углерода монотонно возрастают. Для скоростей охлаждения  $10^5$  К/с и меньше, закалка практически не осуществляется. Было установлено, что наилучший результат по сохранению ацетилена из предложенных трех вариантов со снижением скорости закалки обеспечивает линейный закон уменьшения температуры, а вариант с учетом времени релаксации приводит к наибольшим потерям ацетилена при закалке.

Предложенная методика оптимизации закалки целевого продукта может быть применена при изучении других плазмохимических реакций.

#### УПРАВЛЕНИЕ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИМ ПРОЦЕССОМ ПУТЕМ ИЗМЕНЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРНОГО РЕЖИМА

Оригинальный способ управления процессами, протекающими в плазменной струе, путем принудительного изменения температурного режима при помощи внешних источников тепла на примере пиролиза метана в ацетилен был рассмотрен в [53]. Для обеспечения высоких значений степени превращения исходного вещества и образования целевого продукта необходим нагрев плазменной струи до высоких значений температуры [20–22, 41, 54]. Вследствие протекания эндотермической реакции разложения метана (до стадии образования углерода) происходит резкое падение температуры (см. рис. 3). При недостаточно высокой начальной температуре, для предотвращения снижения температуры до значений, при которых метан практически прекращает разлагаться, можно добавить в плазменную струю некоторое количество тепла. К аналогичному результату может привести резкое

повышение начальной температуры, но это нерационально вследствие повышения теплоемкости плазменной струи с ростом температуры [30, 38].

Для определения влияния дополнительного подвода тепла  $A$  на пиролиз метана в плазменной струе была проанализирована и численно проинтегрирована система уравнений гидродинамики и химической кинетики с учетом  $A$ , аналогичная системе уравнений, исследованной при оптимизации заделки ацетилена ранее в [20, 24, 37, 51, 52] (рис. 5). Для начальной температуры 3000 К введение дополнительного подогрева  $A = 500$  К/см на коротком участке 1 см по сравнению с аналогичным случаем без управления (см. рис. 3) привело к увеличению степени превращения метана и повышению максимальной концентрации ацетилена, уменьшению времени пребывания. По результатам данный вариант близок к случаю с начальной температуры 3500 К и без дополнительного подогрева, но энергетически предпочтительнее вследствие существенных различий теплоемкости плазменной струи до 3000 и после 3000 К [30, 38].

Для случая с начальной температурой 1500 К и постоянным дополнительным нагревом  $A = 500$  К/см, по сравнению со случаем с начальной температурой 3000 К и кратковременным дополнительным нагревом, на начальном этапе все процессы существенно замедлены, но в итоге получены аналогичные результаты.

Введение дополнительных источников нагрева и охлаждения, времен и координат их включения и выключения создают возможность достижения температурного режима, необходимого для оптимального протекания плазмохимической реакции.

#### ПОЛУЧЕНИЕ АЦЕТИЛЕНА ИЗ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

Одной из наиболее ярких страниц плазмохимии и плазмохимической технологии является получение ацетилена из углеводородов. История промышленного производства ацетилена начинается в середине 90-х гг. 19 в. В первую половину 20 в. единственным промышленным способом производства ацетилена была реакция карбида кальция с водой [32–34]. По мере увеличения предложения органического сырья, такого как природный газ, сырая нефть и ее фракции, газы промышленного

происхождения (смесь газообразных парафинов и олефинов крекинга, коксовый газ и др.), возрастает внимание к поиску способов получения ацетилена из углеводородов [55]. Еще со второй половины 19 в. было известно, что при искровом и дуговом разрядах в метане [32, 55] образуются ацетиленосодержащие смеси продуктов реакции. В 20 в. были продолжены исследования с применением искрового, дугового и тлеющего разрядов в газообразных и жидких углеводородах. История начального этапа применения электротермических процессов для получения ацетилена из углеводородного сырья описана в монографиях [32, 33, 55, 56]. Применение электрического нагрева позволяет быстро нагреть исходное сырье до высоких температур, необходимых для образования ацетилена, однако в этих работах не были получены высокие концентрации ацетилена и не удалось избежать отложений углерода. Основной причиной неудачи было чрезмерно продолжительное время пребывания при высоких температурах [55].

В 1940 г. в Германии в Хюльсе был реализован в промышленном масштабе электродуговой способ получения ацетилена [31, 34]. В первые годы мощность завода составляла 60 тыс. т ацетилена в год. Высокие выходы ацетилена были обеспечены принудительной водяной закалкой. В дальнейшем первоначальный вариант процесса был усовершенствован, но основной принцип его не изменился. Процесс проводили в реакторах с линейной электрической дугой постоянного тока. В качестве сырья применяли природный газ и метансодержащие газы промышленного происхождения, а также легкие и тяжелые нефтяные фракции. В усовершенствованном варианте процесса используют двухступенчатую закалку. Ее применение привело к увеличению выхода ацетилена, существенному увеличению выхода этилена и снижению себестоимости производства ацетилена [34]. При использовании в качестве сырья природного газа состава:  $\text{CH}_4$  92.3  $\text{C}_2+$  2.3  $\text{N}_2$  5.4 об. % при одностадийной закалке содержание ацетилена и этилена в пирогазе составляло 14.5 и 0.9 об. %, а с двухступенчатой (углеводороды + вода) закалкой – 15.9 и 7.1 об. %, соответственно. Содержание водорода при этом уменьшается с 63.4 до 50.1 об. %, соответственно [31–33]. В 1993 г. годовая производительность по ацетилену завода в Хюльсе составляла: 120 тыс. т,

по этилену – около 50 тыс. т,  $400 \times 10^6$  м<sup>3</sup> водорода, 54 тыс. т углерода и сажи, 9.6 тыс. т ароматических соединений [34]. В этом же году в Хюльсе отказались от использования большого завода и перешли на использование меньшего и более современного завода годовой производительностью 40 тыс. т C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> в год [57].

В 60-х гг 20 в. производство ацетилена из природного газа электродуговым способом в промышленном масштабе началось в СССР на Саратовском химическом комбинате и в Румынии [32, 33]. К 1960 г. получение ацетилена с применением дуговой печи, работающей на переменном токе, и с двухстадийной закалкой, было реализовано в Чехословакии в масштабе пилотной установки (Брно-процесс) [32, 58, 59]. Согласно оценкам [32, 59], данный вариант имел экономические преимущества перед дуговым процессом, используемым в Хюльсе, и по капитальным вложениям, и по эксплуатационным расходам, однако в промышленности он реализован не был.

Фирмой Дюпон был разработан процесс получения ацетилена из углеводородов в реакторе с коаксиальным расположением электродов и электромагнитной стабилизацией электрической дуги [32, 33, 60]. Под действием электромагнита дуга вращалась между расходуемым угольным катодом и водоохлаждаемым анодом, образуя конус. Применяли двухстадийную закалку продуктов. В этом процессе использовали углеводородное сырье от метана до газойля; при этом применяли рециркуляцию водорода, чтобы получить соотношение Н:С = 4:1. К преимуществам коаксиального реактора относятся равномерное разрушение катода, а также малое время контакта; однако показатели процесса оказались на уровне процесса в Хюльсе. В сухом газе продуктов крекинга содержалось 15.2% ацетилена, 3.0% этилена и 74.5% водорода. Предприятие по получению ацетилена по методу, разработанному фирмой Дюпон, работало в США с 1963 по 1968 гг. с производительностью около 25 тыс. т/год [57].

При разработке электродугового процесса в масштабе промышленных установок и пилотных реакторов большие усилия были направлены на решение технических проблем, в частности, на определение условий функционирования, повышение ресурса работы электродов и предотвращение их закоксовывания [32–34]. Одновременно с раз-

работкой различных вариантов конверсии углеводородов в ацетилен электродуговым методом в промышленном масштабе продолжалось изучение этого процесса с использованием лабораторных реакторов [32, 61]. В СССР изучение электрокрекинга метана и других углеводородов проводили в МГУ [32, 62–67].

Проводились исследования в тлеющем и коронном разрядах [61, 62, 67].

Параллельно с развитием электродугового способа получения ацетилена из углеводородного сырья продолжались работы по применению дугового разряда в жидких углеводородах. В этом случае электрическая дуга возникает непосредственно в объеме жидкого углеводорода, в отличие от электродугового метода, в котором сырье вводится в высокотемпературную зону реакции. В результате тепло электрической дуги передается только в окружающую ее жидкость и сырье нагревается, подготавливаясь к реакции. Газообразные продукты реакции немедленно охлаждаются окружающей жидкостью, что существенно упрощает закалку. Возможность получения ацетилена при дуговом разряде в жидких углеводородах вызвала большой интерес [32, 61, 68]. В СССР этот метод был подробно исследован [32, 62]. В 30–50-е гг. 20 в. такой способ получения ацетилена был доведен до пилотных установок в СССР (процесс Татаринова), во Франции (фирма Air Liquide) и в Великобритании (фирма Griffin Process Co.), однако в промышленности он реализован не был [32, 33].

В электродуговом процессе углеводородное сырье контактирует непосредственно с электрической дугой, в результате, наряду с ацетиленом, образуются разнообразные углеводородные соединения, в том числе гомологи ацетилена, а также сажа, и происходит непроизводительный расход части энергии. Наличие нежелательных веществ в смеси продуктов усложняет выделение ацетилена и ухудшает характеристики процесса. Для устранения этих недостатков предложен новый вариант электротермического способа получения ацетилена – пиролиз углеводородного сырья в струе плазмы [32–34]. В этом процессе высокотемпературную струю плазмы генерируют в дуговом плазмотроне, затем ее смешивают с потоком углеводородного

сырья; далее проводят закалку продуктов реакции<sup>2</sup>. В качестве плазмообразующего газа возможно использовать аргон, водород, азот, природный газ, пары воды и т.д. Наиболее предпочтительным из них является водород, вследствие высокой степени диссоциации и, соответственно, высокого теплосодержания при повышенных температурах (от 3500 К). При охлаждении струи водородной плазмы степень диссоциации водорода уменьшается, энергия, полученная от электрической дуги, расходуется на пиролиз углеводородного сырья. Добавки водорода способствуют подавлению образования сажи и продуктов уплотнения при пиролизе углеводородов и не усложняют процесс выделения ацетилена из смеси продуктов. Аргонная плазма применяется в исследованиях кинетики и механизма реакций, но ее использование не имеет промышленного значения, так как аргон, будучи одноатомным газом, обладает менее выраженной зависимостью энтальпии от температуры [38]. Пароводяная плазма, также, как и плазма водорода, является не только теплоносителем, но и реагентом, однако, для нее характерно повышенное (по сравнению с водородной плазмой) потребление энергии и образование кислородсодержащих продуктов (CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>) [71].

Пиролиз углеводородного сырья в струе водородной плазмы (плазмоструйный пиролиз) для получения ацетилена был испытан в промышленном масштабе, причем эти работы шли параллельно и, даже, немного опережали лабораторные исследования. Фирма Knapsack AG (ФРГ) к 1962 г. разработала процесс пиролиза углеводородного сырья от пропана до сырой нефти (процесс Wasserstoff-Lichtbogen-Pyrolyse или сокращенно WLP) [38, 69]. Для получения водородной плазмы с температурой 3500–4000 К использовали плазмотрон мощностью 2500 кВт с дугой трехфазного переменного тока. На полупромышленной установке был получен пирогаз с концентрацией ацетилена от 13.7 об. % об. (из пропана) до 15.0 об. % (из сырой нефти) [38, 69]. Эти работы были завершены фирмой Хэхст (Hoechst AG), разработавшей и испытывав-

шей промышленный реактор мощностью 10 МВт для конверсии жидкого углеводородного сырья. В Хюльсе, работавшем в сотрудничестве с Hoechst AG, разработали и испытали промышленный реактор мощностью 8.5 МВт другой конструкции (с дугой постоянного тока), но обеспечивающим сходные результаты [34, 69, 70]. Для этих реакторов характерен высокий термический к.п.д. плазмотрона на уровне 88–90%. Конверсия сырья чуть выше, чем для дугового процесса, суммарный выход ацетилена и этилена из сырой нефти достигал 80% при рецикле и 56% – без рецикла. В продуктах присутствует углерод в меньшем количестве, чем в дуговом процессе, но больше чем ожидалось. Данная технология не была использована в производстве ацетилена по экономическим причинам [34, 57]. Не были использованы в промышленности и альтернативные варианты плазменных процессов получения ацетилена из углеводородного сырья, разработанные в США (фирмы Union Carbide Corp., American Cyanamid), СССР и других странах [32, 34, 57].

Исследование пиролиза углеводородов в плазменной струе с применением лабораторных реакторов стартует с начала 60-х гг. 20 в., когда были известны только патенты по процессу WLP (см. [32]), и еще не было публикации [38]. Лютнер (H.W. Leutner) и Стокс (C.S. Stokes) получили высокие выходы ацетилена из метана в аргонной плазме [54]. Степень превращения метана в ацетилен составила около 80%, в сажу 5.7%. В этих опытах средняя расчетная температура струи до ввода метана была порядка 12 000 К, удельные затраты энергии были очень высоки. Вскоре Андерсон (J.E. Anderson) и Кейз (L.R. Case) применили термодинамический и кинетический подходы, и показали принципиальную возможность получения высоких выходов ацетилена при плазменном пиролизе метана с относительно небольшими затратами энергии [30].

Активное изучение химических реакций в плазменных струях несколькими научными коллективами началось в СССР. В МГУ Д.Т. Ильин и Е.Н. Еремин провели пиролиз паров бензина до ацетилена и олефинов в пароводяной [72] и водородной [73, 74] плазме. В пароводяной плазме при подаче 0.25–0.30 л бензина на 1 л воды (в жидком состоянии) в смеси продуктов содержание ацети-

<sup>2</sup> Сначала среди электротермических процессов двухстадийным называли дуговой процесс с двухстадийной закалкой жидкими углеводородами и водой [32, 33, 58, 59, 66]. После разработки пиролиза углеводородного сырья в струе плазмы, его стали называть двухстадийным процессом [34, 38, 69, 70].

лена с гомологами составляло ~11 об. %, олефинов ~19 об. %. Расход энергии при этом немного превышали 7 кВт·ч/(м<sup>3</sup> суммы непредельных соединений). В смеси продуктов появляются кислородсодержащие соединения: CO<sub>2</sub> и CO (до 5 об. % каждый), O<sub>2</sub> (до 1 об. %). Степень превращения исходного бензина близка к 1, при этом в продуктах практически не было сажи [72]. В водородной плазме при оптимальном удельном расходе бензина 0.53 л/м<sup>3</sup> H<sub>2</sub> в смеси продуктов было 5.6 об. % ацетилена и 9.4 об. % олефинов, что меньше, чем в WLP-процессе [38]. Расход энергии на лабораторной установке был 5.75 кВт·ч/м<sup>3</sup> непредельных соединений и ожидается, что для крупномасштабной установки эта величина снизится ориентировочно до 4-5 кВт·ч/м<sup>3</sup>. Как и в работе [72], в водородной плазме при оптимальном удельном расходе бензина степень превращения исходного бензина близка к 1, сажа практически не образуется [73]. Сравнение результатов пиролиза паров низкооктанового бензина и паров индивидуальных углеводородов: *n*-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>, *n*-C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>, *n*-C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>, *изо*-C<sub>8</sub>H<sub>18</sub> в водородной плазме показало, что качественный состав смеси продуктов мало зависит от природы исходных веществ [74].

Фундаментальное исследование пиролиза различного сырья, в первую очередь углеводородов, в струе плазмы с целью получения ацетилена было проведено в Институте нефтехимического синтеза РАН под руководством Л.С. Полака. На первом этапе совместно с соавторами из Энергетического института им. Г.М. Кржижановского на лабораторном плазматроне мощностью 15 кВт была изучена конверсия природного газа (метана) в ацетилен при различных соотношениях расходов метана и аргона [20–22]. Средняя расчетная температура аргоновой плазмы до ввода метана составила около 5000 К [20, 22]. Была показана возможность разложения метана в плазменной струе на уровне 99% и достижения степени превращения его в ацетилен 80%. В этой работе высокая степень превращения метана в ацетилен была получена при больших расходах аргона (63.0 л/мин против 8.9 л/мин) и метана (27.0 л/мин против 1.65 л/мин), и, что существенно, в 2.3 раза большем расходе метана относительно аргона по сравнению с результатами [54]. В [20–22] расход энергии достаточно высок ~ 15 кВт·ч/м<sup>3</sup> ацетилена, но он может быть снижен заменой

плазмообразующего газа на водород, улучшением конструкции реактора и увеличением мощности плазматрона. У плазматрона, использованного в работах [20–22], термический к.п.д. был ~37%, в то время как у плазматронов, примененных при испытаниях плазменного процесса Хэст–Хюльс, эта величина составляла 88–90% [34, 70]. В условиях опытов [20–22] определены времена протекания реакции 10<sup>-4</sup>–10<sup>-3</sup> с, образование сажи при этом было незначительным.

При изучении пиролиза метана в плазменной струе аргона в предварительных опытах [20–22] были определены особенности протекания реакции разложения метана при сверхвысоких температурах, установлено ориентировочное значение удельной энергии, необходимой для получения ацетилена из метана с высокой степенью превращения. Дальнейшие исследования были продолжены с водородной плазмой, применение которой в химико-технологических процессах более перспективно.

Для уточнения представлений о разложении метана при сверхвысоких температурах были проведены термодинамические и кинетические расчеты, результаты которых приведены в первом разделе обзора. С учетом результатов этих расчетов и проведенных ранее предварительных исследований, совместно с соавторами из Энергетического института им. Г.М. Кржижановского на лабораторной установке новой конструкции с плазматроном мощностью 40 кВт была изучена конверсия метана в ацетилен в струе водородной плазмы [11, 12, 14, 20]. В этих опытах среднemasсовая температура водорода, покидающего плазматрон, составляла 4000–4500 К. При расходах водорода 50 л/мин и природного газа 86 л/мин, мощности дуги 30 кВт при среднemasсовой температуре водорода 4 450 К был получен состав смеси продуктов (об. %): водород – 76.0, метан – 5.8, этилен – 0.5, ацетилен – 15.5, аллен – 0.01, метилацетилен – 0.16, винилацетилен (вместе с бутадиеном-1,3) – 0.09, диацетилен – 0.36, бензол не более 0,005%, нафталин не более 0.004%. Общая степень превращения метана составила 86%, превращение в ацетилен – 76%. Расход энергии составил 10.2 кВт·ч/м<sup>3</sup>. На основании полученных экспериментальных данных, был составлен энергетический баланс процесса: непосредственно на целевую реакцию получения

Таблица 1. Сравнительные характеристики способов производства ацетилена [11]

Характеристики процессов	Пиролиз метана в плазменной струе водорода	Электродуговой крекинг метана (Хюльс)	Электродуговой крекинг метана (Дюпон)	Окислительный пиролиз метана
Общее превращение метана, %	90	50	90	90 <sup>а</sup>
Степень превращения метана в ацетилен, %	80	40	80	30
Концентрация ацетилена, об. %	16	14	20	9
Степень полезного использования энергии, %	45	35	30	35
Чистота побочного продукта (водород), %	95 <sup>б</sup>	75 <sup>в</sup>	80 <sup>в</sup>	65 <sup>г</sup>
Выход гомологов ацетилена, отн. ед. <sup>д</sup>	80	200	Нет данных	100
Выход ароматических соединений, отн. ед. <sup>д</sup>	5	120	Нет данных	100
Себестоимость ацетилена, отн. ед. <sup>д</sup>	75	110	110	100
Затраты электроэнергии на 1 кг ацетилена, кВтЧ	9	12	15	4
Капитальные затраты, отн. ед. <sup>д</sup>	70	70	70	100

<sup>а</sup> Основная часть метана расходуется на сгорание.

<sup>б</sup> Технический водород.

<sup>в</sup> Смесь водорода с метаном.

<sup>г</sup> Смесь водорода с оксидом углерода.

<sup>д</sup> Относительно результатов, полученных в окислительном пиролизе метана.

ацетилена из метана расходуется 45% от всей затрачиваемой энергии, на образование побочных продуктов – 1%, на нагрев продуктов – 36% (часть тепла может быть возвращена), потери на охлаждение плазмотрона – 18%. Сравнение полученных результатов с результатами промышленных процессов получения ацетилена из метана, демонстрирует преимущества плазмоструйного способа получения ацетилена (см. табл. 1). Дополнительно следует отметить, что в его продуктах отсутствуют оксиды углерода СО и СО<sub>2</sub>, которые присутствуют в заметных количествах в продуктах, полученных при окислительном пиролизе метана, и в следовых количествах продуктов электродугового крекинга.

Исследования по получению ацетилена при плазмоструйном пиролизе углеводородного сырья были продолжены с низшими гомологами метана и различными смесями жидких углеводородов природного происхождения. При высокотемпературном разложении этих углеводородов в продуктах реакции в значительных количествах получается не только ацетилен, но и низшие олефины – этилен, пропилен, а также другие ненасыщенные углеводо-

роды. На первом этапе Ф.Б. Вурзель и Л.С. Полак изучили пиролиз пропан-бутановой смеси, *n*-гептана и низкооктанового бензина с концом кипения 200°C в плазменной струе аргона [75]. В этих предварительных опытах были определены особенности разложения гомологов метана в области сверхвысоких температур, установлен состав продуктов реакции, оценены температурный диапазон, в котором следует проводить пиролиз в плазменной струе, и время реакции, равное  $\sim(3-4) \times 10^{-4}$  с. У жидких углеводородов, подаваемых в плазмохимические реактор в парообразном состоянии, по сравнению с капельножидким состоянием, выше выход непредельных соединений, в том числе ацетилена. Для всех объектов выход ацетилена находится в пределах 12–21 мас. %, выход этилена в зависимости от температуры в 1.5–3 раза превышает выход ацетилена, выход метана немногим меньше выхода ацетилена, выход ароматических соединений незначительный. Нижняя граница температурного диапазона расположена около 1000°C, верхняя – в районе 1500–1700°C. Повышение температуры приводит к увеличению степени превращения ис-

**Таблица 2.** Сопоставление пиролиза бензина в плазменной струе и окислительного пиролиза [11, 12, 14]

Наименование компонентов продукта пиролиза	Пиролиз в плазменной струе водорода (ИНХС РАН)		Окислительный пиролиз (фирма Montecatini)	
	состав продуктов, %	выход на 1 кг сырья, мас. %	состав продуктов, %	выход на 1 кг сырья, мас.%
Водород	7.1	0.7	2.2	
Азот	нет	нет	1.95	0.62
Оксид углерода	нет	нет	29.8	
Диоксид углерода	нет	нет	10.5	0.15
Метан	10.4	8.9	8.5	12.3
Этан	2.1	1.8	0.4	
Пропан	нет	Нет	0.9	1.9
Этилен	21.9	18.6	22	32.1
Ацетилен	30.5	26.0	9.6	13.9
Пропилен	23.2	19.7	3.3	4.8
Бутены	нет	нет	0.40	0.6
Гомологи ацетилена	4.0	3.8	5.0	7.2
Бензол + толуол в жидких продуктах	15	3.1	5.5	0.08
Сумма непредельных углеводородов C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	75.6	64.3	34.9	50.8
Затраты энергии, кВт·ч на 1 кг непредельных углеводородов C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>		3.5		не приводятся
Степень превращения в газ, мас. %		79		75

ходных веществ, выходов ацетилена и суммы газообразных продуктов. Дальнейшие эксперименты проводили с использованием водорода в качестве теплоносителя и низкооктанового бензина, подаваемого в реактор в парообразном виде [11, 75]. Было установлено, что в смеси продуктов содержание непредельных соединений составляет 72–80 мас. % и соотношение C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> : C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> : C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> зависит от условий процесса. При расходах водорода 28 л/мин и бензина 25 г/мин, полезной мощности 4.4 кВт при среднемассовой температуре водорода 3700 К и температуре реакции 1500 К был получен состав смеси продуктов (об. %): водород – 65.35, метан – 6.0, этан – 1.2, этилен – 7.4, ацетилен – 13.3, пропилен – 5.4, аллен – 0.18, метилацетилен – 0.21, вилацетилен – 0.13, диацетилен – 0.38, бензол – 0.15%, толуол – 0.1%, нафталин не обнаружен. Общая степень превращения углеводородного сырья составила 87%, сумма непредельных углеводоро-

дов в продуктах – 74.6 мас. %. Затраты энергии на 1 кг непредельных соединений состава C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> составили 4 кВт·ч/кг. Сравнение полученных результатов с литературными данными по окислительному пиролизу (процесс Монтекатини) показало преимущество пиролиза углеводородного сырья в струе водородной плазмы (см. табл. 2) [11, 12, 14].

В качестве сырья для получения непредельных соединений также применяли нефть [76] и газойль [77]. В этих работах использовали плазмохимический реактор, аналогичный [75], но большей мощности (полезная мощность, затраченная на нагрев водорода 10.0–13.3 кВт, среднемассовая температура водорода 4000 К) и производительности (расход водорода 3–4 нм<sup>3</sup>/ч, расход сырья 55–105 г/мин). При плазмоструйном пиролизе нефти с ростом температуры реакции от 1200 до 1600 К содержание ацетилена увеличивается от 7.5 до 15.9 об. %, содержание этилена и пропилена уменьшается от

9.7 до 7 об. % и от 1.8 до 1.0 об. %, соответственно [76]. Дальнейшее увеличение температуры реакции приводило к забивке реактора образующейся сажей. Общее превращение нефти в газообразные продукты реакции увеличивается от 50 до 97%, выход ацетилена и олефинов увеличивается от 76 до 85%, энергозатраты на сумму ацетилена, этилена и пропилена составляют 4–5 кВт·ч/кг. Аналогичные результаты были получены при исследовании плазмоструйного пиролиза тяжелого газойля [77], а также газового конденсата (конец кипения 250°C) [78, 79].

В работах [75–79] было показано, что при пиролизе в плазменной струе водорода из жидких углеводородов получают непредельные соединения C<sub>2</sub>–C<sub>3</sub> с выходом около 80%, при любом соотношении ацетилена и этилена и с меньшими энергозатратами, чем из природного газа (метана). Полученные данные о пиролизе низкооктанового бензина, газового конденсата, газойля и нефти показывают возможность получения ацетилена и этилена при плазмоструйном пиролизе различных видов жидких углеводородов природного происхождения.

В Энергетическом институте им. Г.М. Кржижановского повторили исследование пиролиза природного газа в плазменной струе водорода [20], применив реактор с несколько измененной конструкцией [80]. Были получены результаты, похожие на результаты [20], но с меньшим выходом ацетилена (14.9% против 15.5%) и большим расходом электроэнергии (13.7 против 10.2 кВт·ч/м<sup>3</sup> ацетилена). В опыте с наименьшим значением удельного расхода энергии 12.2 кВт·ч/м<sup>3</sup> ацетилена концентрация ацетилена в пирогазе 12.9 об. %. Расхождения результатов [80] с данными [20] авторы объяснили различиями составов природного газа (в работе [20] в природном газе было больше содержание гомологов метана, за счет разложения которых образуется дополнительное количества ацетилена) и изменением порядка проведения опытов.

Для улучшения энергетических показателей и дальнейшего совершенствования плазмоструйного пиролиза, в Энергетическом институте им. Г.М. Кржижановского исследовали получение ацетилена из природного газа в плазменной струе природного газа [81]. Природный газ состоял в основном из метана (97.9%). В работе использовали

реактор [80], среднемассовая температура метановой плазмы в зоне стабилизации дуги составляла ≈3500 К. Опыты проводили в двух вариантах: со струей метановой плазмы (фактически, это электродуговой процесс) и с подачей дополнительного потока метана в струю метановой плазмы. В первом варианте была получена концентрация ацетилена в пирогазе 16.9 об. % при удельном расходе энергии 12.6 кВт·ч/м<sup>3</sup> ацетилена. Подача дополнительного метана (от 50 до 100 л/мин) привела к улучшению характеристик процесса. В оптимальном режиме работы реактора (50 л/мин первичного метана и 60 л/мин добавочного метана) при одном из наименьших значений удельного расхода энергии 9.6 кВт·ч/м<sup>3</sup> ацетилена и относительно высоком КПД плазмотрона 86.5% достигнута наибольшая концентрация ацетилена 19.4%, при этом суммарное содержание гомологов ацетилена не превышало 0.7% (метилацетилен – 0.0676, винилацетилен – 0.13, диацетилен – 0.477, бутadiен-1,3 – 0.0065, аллен – 0.0286%). Контакт природного газа с электрической дугой в плазмотроне должен приводить к образованию сажи, однако данные об ее образовании в [81] не представлены. По способу получения ацетилена в плазменной струе природного газа были получены авторское свидетельство СССР и патенты ряда европейских стран (см. [81]), но о промышленном применении данного метода не известно.

В Московском институте химического машиностроения (МИХМ) А.Л. Сурис и С.Н. Шорин провели исследование пиролиза пропан-бутановой фракции в плазменной струе природного газа [16]. Было установлено, что в системе водород-пропан-бутановая фракция с ростом отношения С/Н возрастает выход ацетилена и уменьшаются удельные энергозатраты. Для соотношения С/Н = 0.282 при температуре реакции 1520 К в смеси продуктов содержание ацетилена составляет 20 об. % при затратах энергии 7.33 кВт·ч/м<sup>3</sup> ацетилена. В проведенной серии экспериментов минимальные энергозатраты на получение 1 м<sup>3</sup> суммы ацетилен и этилен – 5.73 кВт·ч/м<sup>3</sup>.

В работе [82] на основании термодинамических расчетов в системе С–Н был введен энергетический критерий  $K_{эH}$ , при применении которого на примере пиролиза в водородной плазме пропан-бутановой фракции, природного газа и их смесей было



показано, что различные характеристики реакции, такие, как общая степень превращения исходного сырья, концентрация ацетилена в смеси продуктов, степень превращения исходного сырья в ацетилен  $\gamma_{C_2H_2}$ , и другие, можно представить в виде однозначных функций критерия  $K_{эн}$  [83]. Было установлено, что при плазмоструйном пиролизе, зависимости общей степени превращения исходного сырья и степени превращения исходного сырья в ацетилен сохраняют линейный вид до более высоких значений степени превращения (94–97%) по сравнению с электродуговым процессом. В электродуговом процессе при значениях энергетического критерия  $K_{эн} = 1.07–1.27$  происходит отклонение общей степени превращения исходного сырья от линейной зависимости и для дальнейшего увеличения ее значения необходимы большие затраты энергии.

Влияние закалки тяжелыми углеводородами на пиролиз природного газа в плазменной струе водорода исследовано в [84]. В результате проведенных кинетических расчетов было установлено, что при плазмоструйном пиролизе природного газа добавки пропана приводят к получению дополнительного количества ацетилена и снижению удельных затрат получения ацетилена на 20–25%. Наилучшие результаты были достигнуты при подаче пропана в момент максимального накопления ацетилена. Происходит увеличение выхода этилена и снижение удельных энергозатрат на сумму ацетилена и этилена. Установлено, что достаточно большие количества пропана приводят к снижению концентрации ацетилена в пирогазе и степени превращения всего сырья в ацетилен. Показатели процесса могут быть улучшены при предварительном подогреве пропана по сравнению с закалкой холодным пропаном. Проведенные эксперименты подтвердили выводы, сделанные на основании кинетических расчетов, в них для закалки использовали сжиженный газ, гексан, циклогексан, бензин, керосин.

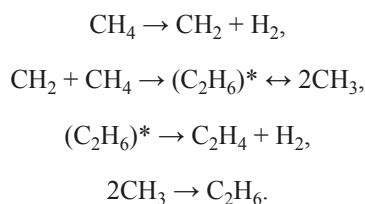
Высокое содержание ацетилена в смеси продуктов может быть получено при плазмоструйном пиролизе не только углеводородов, но и различных хлоруглеводородов. Л.С. Полак вместе с соавторами исследовали пиролиз дихлорэтана, *трет*-бутилхлорида и нетоксичных изомеров гексахлорана в плазменной струе водорода [85]. На основании термодинамических расчетов был определен температурный интервал (1500–1800 К), в котором в

смеси продуктов пиролиза ацетилен преобладает над другими углеводородами (этилен, пропилен, метан). При пиролизе дихлорэтана было установлено, что с повышением температуры реакции в диапазоне 1400–1700 К увеличивается степень превращения сырья от 85 до 99%, выход суммы ацетилена и HCl от 78.3 до 94.8 мас. %, удельные энергозатраты при этом составляют 1.2–1.3 кВт·ч/кг  $C_2H_2 + HCl$ . Содержание ацетилена в пирогазе достигает 17.0 об. %. При пиролизе *трет*-бутилхлорида было достигнуто максимальное содержание ацетилена в продуктах 20,5 об. %, удельные энергозатраты составляют 3.0 кВт·ч/кг  $C_2H_2 + HCl$ . В продуктах пиролиза гексахлорана при разложении влажного сырья содержание ацетилена 8.6 об. %, при пиролизе сухого сырья 12.3 об. %. Таким образом, в [85] была показана возможность переработки побочных продуктов хлорорганических производств с получением высоких выходов ацетилена и HCl, применимого для производства винилхлорида, при низких удельных расходах электроэнергии.

Наряду с определением закономерностей пиролиза и подбора оптимального режима получения целевых продуктов – ацетилена из природного газа, ацетилена и этилена из гомологов метана, смесей жидких углеводородов природного происхождения, ацетилена из хлоруглеводородов – Л.С. Полак с соавторами уделяли внимание установлению кинетических закономерностей этих реакций [86]. В этом исследовании выполняли математическое моделирование и находили решение системы уравнений химической кинетики и гидродинамики плазменной струи с учетом потерь энергии в охлаждаемых реакторах и закалочных устройствах. Предполагалось, что разложение исходных веществ происходит в два этапа: сначала за времена  $10^{-6}$  с и менее образуется смесь веществ:  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_4$ , а также  $C_2H_2$ , если в сырье есть ароматические углеводороды, и HCl при пиролизе хлоруглеводородов. На втором этапе полученные углеводороды превращаются по реакциям схемы Касселя, предложенной для разложения метана [27, 28]. Было установлено, что результаты расчетов удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными. Для различных углеводородов кинетические зависимости образования основных продуктов пиролиза подобны, но различаются временами достижения максимальных концентраций

этилена и ацетилена: по сравнению с пиролизом метана при пиролизе бензина и газового конденсата – эти величины сдвинуты в сторону меньших времен. При пиролизе метана времена достижения максимальных концентраций этилена и ацетилена приходятся на интервалы времен  $10^{-6}$ – $10^{-5}$  и  $10^{-4}$ – $10^{-3}$  с, соответственно, а при пиролизе бензина и газового конденсата –  $10^{-6}$  и  $10^{-5}$ – $10^{-4}$  с, соответственно. При математическом моделировании установлено время начала принудительной закалки продуктов разложения жидких углеводородов  $\sim 10^{-4}$  с и ее скорость  $5 \times 10^6$  К/с. При изменении начальных условий и времени начала закалки можно получить смесь продуктов с различным соотношением  $C_2H_2:C_2H_4$  [86].

Механизм начальных стадий высокотемпературного пиролиза метана в плазменной струе аргона исследовали в [87]. Для этого изучали состав продуктов высокотемпературного пиролиза смеси  $CH_4 + CD_4$  (10:1) методами газовой хроматографии и масс-спектрометрии. На основании экспериментальных данных по изотопному составу этановой фракции смесей продуктов, рассмотрев возможные варианты образования этана, Л.С. Полак с соавторами предложили для плазмоструйного пиролиза следующую последовательность превращений.



Образующийся при сверхвысоких температурах метилен  $CH_2$ , взаимодействует с молекулой метана с образованием возбужденной молекулы этана, которая в условиях плазменной струи распадается на два метильных радикала и в меньшей степени на молекулу этилена и водорода. При димеризации метильных радикалов при снижении температуры плазменной струи образуется молекула этана. Результаты, полученные в [87], подтверждают молекулярный отрыв водорода от метана при плазмоструйном пиролизе и не противоречат схеме Касселя, выполнимость которой принималась во всех кинетических расчетах, проведенных в лаборатории плазмохимии ИНХС РАН [11, 12, 14, 20, 24–26, 86].

В лаборатории плазмохимии ИНХС РАН исследовали также термические реакции ацетилена с целью определения оптимальных условий его получения и сохранения. Была построена кинетическая схема реакций убыли ацетилена от начальных стадий до образования зародышей сажи [88, 89]. Эта работа получила дальнейшее развитие в [90].

В 60–70 гг. 20 в. ацетилен уступил первенство в основном органическом синтезе низшим олефинам, получаемым термическим пиролизом углеводородного сырья. Мировое производство ацетилена началось снижаться, и разработка способов его получения перестала быть в центре внимания исследователей. Из всего разнообразия способов получения ацетилена экономически оправданными на рубеже 20–21 вв. остались: получение ацетилена из карбида кальция, окислительный пиролиз природного газа, электродуговой процесс и выделение ацетилена из продуктов высокотемпературного пиролиза углеводородного сырья [34]. Интерес к разработке новых вариантов получения ацетилена, в том числе с привлечением различных плазмохимических технологий, возобновился в кон. 20–нач. 21 вв. В настоящее время исследования в этой области проводят с применением термической [39, 91, 92], микроволновой [93–95] и неравновесной плазмы [10, 94, 96], а в качестве сырья используют не только углеводороды, но и уголь [97–99].

Среди работ, выполненных с применением плазмы следует отметить исследование, осуществленное в Курчатовском институте [100, 101]. В качестве плазмообразующего газа использовали либо аргон, либо смесь водорода с аргоном. В струю, выходящую из плазмотрона, подавали поток метана. Атомарный водород, содержащийся в плазмообразующем газе, стимулировал химическую реакцию. Температура смеси газов составляла 1800–2500 К, давление в реакторе 9.3 кПа. Было проведено четыре серии экспериментов, в которых, применяя увеличение расходов метана и плазмообразующего газа, достигали уменьшения температуры смеси после смешения. В результате степень превращения метана снижалась, при этом увеличивались различия в действии водородо-аргоновой и аргоновой струй на химическую реакцию. При добавлении дополнительного потока холодного аргона к плазменной струе, ее температура была существенно снижена. Для аргоновой струи степень превра-

**Таблица 3.** Показатели различных процессов получения ацетилена из природного газа (метана) в плазменной дуге<sup>a</sup>

Процессы	Мощность реактора, кВт	Степень превращения, %	Содержание C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> в пирогазе, % об	Селективность образования C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , %	Затраты энергии, кВт·ч/кг (кВт·ч/м <sup>3</sup> )	Ссылки
Дуговой процесс Hüls	8000	70.5	14.5	72.9	12.9 ( <b>14.0</b> )	[31]
Дуговой процесс Саратовский химический комбинат	7200	56–60	11–13.0	72–75	14.7–15.3 ( <b>13.5–14.0</b> )	[33]
Сидоров, Ильин, Полак, 1968	55–195	50	14.6	~90	10.5 ( <b>11.4</b> )	[65]
Сидоров, Ильин, Полак, 1968	148.6		13.3–13.4		6.8–7.3 ( <b>7.4–7.9</b> )	[66]
Козлов, Худяков, Кобзев, 1967	13.7–33	93.2	16.9	66.2	11.6 ( <b>12.6</b> )	[81]

<sup>a</sup> В табл. 3–5 представлены удельные затраты энергии, выраженные на 1 кг и 1 м<sup>3</sup> ацетилена (целевых продуктов). Полу жирным шрифтом отмечены значения, представленные в источнике. Пересчет от кВт·ч/кг в кВт·ч/м<sup>3</sup> и обратно проводили, исходя из плотности ацетилена 1.0896 кг/м<sup>3</sup> при нормальных условиях [32].

щения метана упала до ~2% (сажу не обнаружили), а в случае водородо-аргоновой струи превращение в углеводороды составило 11% и в сажу 6% [100]. Так было показано, что добавки атомов водорода существенно ускоряют пиролиз метана. При кинетическом моделировании полученных результатов было подтверждено увеличение скорости реакции добавками атомов водорода и установлено, что в условиях проведения эксперимента [100] образование ацетилена не зависит от накопления в смеси этана и этилена и происходит одновременно с этаном, некоторое количество которого затем превращается в этилен [101]. Этот факт противоречит схеме Касселя, согласно которой при пиролизе метана происходит последовательное образование этана, этилена, ацетилена.

В Национальной инженерной и экологической лаборатории штата Айдахо (INEEL) исследовали получение ацетилена при пиролизе природного газа в плазменной струе аргона и водорода [39, 91]. На лабораторном реакторе были получены высокие значения степени превращения метана и селективности образования ацетилена (табл. 4), но содержание ацетилена в пирогазе оказалось ниже, и, соответственно, удельные затраты энергии на получение 1 кг ацетилена выше, чем показатели

дугового процесса в Хюльсе. В работе применяли два вида закалки продуктов реакции: в теплообменнике и аэродинамическую закалку в сопле. Существенное увеличение скорости закали в сопле привело лишь к незначительному улучшению состава смеси продуктов, за исключением снижения выхода этилена.

Снижения удельных затрат энергии на получение 1 кг ацетилена при конверсии метана удалось добиться при использовании гибридного плазмохимического реактора [102] и реактора с вращающейся электрической дугой [103, 104]. Ли (Li T.) и другие показали, что предварительное смешение потоков аргона и метана перед подачей в плазмотрон приводит к увеличению степени превращения метана и селективности образования ацетилена, однако удельные затраты энергии оказались высокими (42 кВт·ч/кг) [92]. Реактор с вращающейся электрической дугой был также применен для получения ацетилена при пиролизе полиолефинов [105].

В Институте тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова в реакторе оригинальной конструкции исследовали превращение пропан-бутановой фракции и дизельного топлива в ацетилен [106, 107]. Достигнуты высокие выходы ацетилена в пирогазе

**Таблица 4.** Показатели различных процессов получения ацетилена из природного газа (метана) в плазменной струе

Процессы	Мощность реактора, кВт	Плазмообразующий газ	Степень превращения, %	Содержание C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> в пирогазе, об. %	Селективность образования C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , %	Заграты энергии, кВт·ч/кг (кВт·ч/м <sup>3</sup> )	Ссылки
Leutner and Stoks, 1961	6.8	Ar	92.9		86.2	79 ( <b>72.5</b> )	[54]
Полак и другие, 1962–1965	15	Ar	97–99.3	10.7	70–87	13.8 ( <b>15</b> )	[20–22]
Полак и другие, 1965	40	H <sub>2</sub>	86	15.5	76	9.4 ( <b>10.2</b> )	[20]
Козлов, Худяков, Кобзев, 1967	13.7–33	H <sub>2</sub>	97.8	14.9	75.4	12.6 ( <b>13.7</b> )	[80]
Козлов, Худяков, Кобзев, 1970	13.7–33	CH <sub>4</sub>	86.1	12.9	63.2	11.2 ( <b>12.2</b> )	[81]
			93.6	19.4	76.0	8.8 ( <b>9.6</b> )	
			88.7	18.2	68.8	8.5 ( <b>9.25</b> )	
Сурис, Шорин и др., 1975	7–12	H <sub>2</sub>		14	77	9.6 ( <b>10.5</b> )	[84]
				14.5*	63*	9.2 ( <b>10</b> )*	[84]
Plotczyk, 1983	10–40	H <sub>2</sub>	95		84	16.9 ( <b>15.5</b> )	[109]
Plotczyk, 1985	4–16	Ar	> 90		95	26.0 ( <b>23.9</b> )	[110]
Fincke, Anderson et al., 2002	75	Ar + H <sub>2</sub>	100	11.8	90–95	17.4 ( <b>16</b> )	[39, 91]
Тao et al., 2006	80–180	N <sub>2</sub>	40–99		89.8	14.2 ( <b>13</b> )	[111]
Вao, et al., 2008	50	Ar, H <sub>2</sub>	96	11.4	86.2	10.5 ( <b>9.68</b> )	[112]
Li et al., 2017	2	Ar	88		70	45.8 ( <b>42</b> )	[92]
		Ar + CH <sub>4</sub>	99		79		

(\* ) Закалка пропан-бутановой смесью.

и низкие значения удельных затрат энергии. Превращение жидких углеводородов в ацетилен в термической плазме исследовали также в [108].

Основной параметр при сравнении различных электротермических и плазмохимических способов получения ацетилена – удельные затраты энергии на получение 1 кг или 1 м<sup>3</sup> ацетилена (для комбинированных способов получения ацетилена и низших олефинов применяют этот параметр на 1 кг или 1 м<sup>3</sup> суммы ацетилена и олефинов C<sub>2</sub>–C<sub>3</sub>). Показатели процессов получения ацетилена из углеводородного сырья при использовании методов термической плазмы представлены в табл. 3–6.

Наряду с термической равновесной плазмой, пиролиз метана активно исследовали различными методами низкотемпературной неравновесной плазмы [10, 93–97]. Было установлено, что при атмосферном давлении и комнатной температуре пиролиз метана в импульсном искровом, импульсном

стримерном и барьерном разрядах требует значительных энергетических затрат [96]. По-видимому, наилучший результат (~6–6.5 кВт·ч/кг C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) был получен в Курчатовском институте при использовании микроволнового разряда при пониженном давлении 10–80 торр [115, 116]. При анализе и сравнении результатов плазмохимической конверсии метана в ацетилен и водород в квазиравновесных и неравновесных процессах Д.И. Словецкий пришел к выводу, что применение квазиравновесной плазмы наиболее перспективно при высокой производительности (например, более т/ч ацетилена и водорода), а при производительности менее 100 кг/ч ацетилена и 300 нм<sup>3</sup>/ч водорода может быть оправданным инициированный микроволновым разрядом пиролиз углеводородов [10].

По критерию минимальности удельных затрат энергии, результаты, полученные под руководством Л.С. Полака в 60-е гг. 20 в., остаются среди

**Таблица 5.** Показатели различных процессов получения ацетилена из гомологов метана и жидкого углеводородного сырья в термической плазме

Процессы	Углеводородное сырье	Мощность реактора, кВт	Плазмообразующий газ	Степень превращения, %	Содержание C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> в пирогазе, об. %	Содержание C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (олефинов C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> ) в пирогазе, об. %	Затраты энергии, кВт·ч/кг (кВт·ч/м <sup>3</sup> )	Ссылки
Процесс WLP (пиролиз в струе водородной плазмы)	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , различные жидкие углеводороды	2500 и 4000	H <sub>2</sub>	> 75	12.1–14.2	6–1	4.2–5.0 (4.6–5.4)	[38]
Ильин и Еремин, 1962	Бензин	1.5	H <sub>2</sub> O	≤ 100	11	(19)	(> 7) <sup>a</sup>	[72]
Ильин и Еремин, 1962, 1965	Бензин	2	H <sub>2</sub>	≤ 100	5.6	(9.4)	(5.75) <sup>a</sup>	[73, 74]
Сурис и Шорин, 1967	Пропан-бутановая фракция (ПБФ)	н/д	H <sub>2</sub>		20	2–4	6.7 (7.33) (5.73) <sup>b</sup>	[16]
Полак и другие, 1969	Нефть	15–20	H <sub>2</sub>	97	15.9	7 (8)	4–5 <sup>a</sup>	[76]
Полак и другие, 1971	Газойль	15–20	H <sub>2</sub>	92	17.8	4.0	5.3 <sup>a</sup>	[77]
Полак и другие, 1973	Газовый конденсат (конец кипения 250°C)	15–20	H <sub>2</sub>	100	20.2	2.75	6.1 <sup>a</sup>	[78]
Vogulkin et al., 2005	Дизельное топливо	19–30.8	ПБФ + N <sub>2</sub>	≤ 100	29.0–30.9	8.1–12.5	4.0 <sup>a</sup>	[106, 107]
Yan et al., 2012	n-Гексан	2–3.3	H <sub>2</sub> /Ar	93	5.89	4.40	18 (20)	
	Циклогексан			77	6.14	2.14	21 (23)	[108]
	Толуол			65	2.27	0.09		

<sup>a</sup> Затраты энергии на образование смеси непредельных соединений.

<sup>b</sup> Затраты энергии на образование смеси C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

лучших и в наше время, и не только среди методов термической плазмы, но и с учетом методов неравновесной плазмы [10, 93–97, 115, 116].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Плазмохимия как самостоятельная наука возникла в 60–70 гг. 20 в. Теоретическая плазмохимия и плазмохимическая технология – относительно новые и активно развивающиеся разделы физической химии и промышленной химической технологии. На становление этих отраслей знания заметное влияние оказал профессор Л.С. Полак. Созданная им в Институте нефтехимического синтеза РАН лаборатория плазмохимии, по праву считалась одним из ведущих научных коллективов в этой области. В лаборатории плазмохимии под руководством Л.С. Полака были проведены теоретические и экс-

периментальные исследования, получившие широкое признание во всем мире. В данном обзоре реакция получения ацетилена из метана и другого углеводородного сырья в термической плазме, подробно изученная Л.С. Полаком с сотрудниками, рассмотрена в историческом контексте с привлечением сведений о получении ацетилена в промышленности с использованием электротермических и плазмохимических способов.

Методики кинетических расчетов и оптимизации закалки продуктов, разработанные в ходе этого исследования в лаборатории плазмохимии ИНХС РАН, не потеряли своего значения и могут быть использованы при исследовании других плазмохимических реакций, а экспериментальные результаты по-прежнему остаются среди лучших с учетом всех методов плазмохимии (методов термической и

**Таблица 6.** Показатели различных процессов получения ацетилена из углеводородного сырья в реакторах с вращающейся электрической дугой

Процессы	Углеводородное сырье	Мощность реактора, кВт	Плазмообразующий газ	Степень превращения, %	Содержание C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> в пирогазе, об. %	Содержание C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (олефинов C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> ) в пирогазе, об. %	Затраты энергии, кВт·ч/кг	Ссылки
Дуговой процесс DuPont	Углеводороды от метана до газойля с добавкой H <sub>2</sub> , соотношение H:C = 4:1	> 500		73.7	15.2 [58]	3.0 [58]	10.6*	[32]
Kang et al., 2016	CH <sub>4</sub> + (H <sub>2</sub> )	20	Ar или N <sub>2</sub>	20–95			11.7	[92]
Dinh et al., 2019	CH <sub>4</sub>	2	H <sub>2</sub>	> 70			9	[103]
Ma et al., 2016	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1000	H <sub>2</sub>				10.2	[104]
Zhang M. et al., 2017	Полиэтилен, полипропилен	50	H <sub>2</sub>	90–95	10	1.5–2	10.02	[113]
Ma et al., 2017	n-Гексан Толуол	50	H <sub>2</sub>		6	1–2	< 20 20	[105]
					12–13	6–7	13.7	[114]
					11	1	19.9	

(\*) Без учета затрат на выделение ацетилена.

неравновесной плазмы). Подводя итоги, отметим, что теоретические и экспериментальные работы, выполненные Л.С. Полаком и его научной школой, являются научной базой для дальнейшего развития плазмохимии.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Билера Игорь Васильевич. к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6724-1907>

Лебедев Юрий Анатольевич, д.ф.-м.н., зав. лабораторией плазмохимии и физикохимии импульсных процессов, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1463-9537>

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лев Соломонович Полак, <http://www.ips.ac.ru/plasma/polak.htm>.
2. Полак Л.С. Было так. Очерки. М.: Типография изд-ва МГУ, 1996. 158 с.
3. Асиновский Э.И., Визгин В.П., Гинзбург В.Л., Иванов Ю.А., Ильина Т.Д., Кирсанов В.С., Лебедев Ю.А., Норман Г.Э., Орел В.М., Платэ Н.А., Словецкий Д.И., Фортов В.Е. Памяти Льва Соломоновича Полака // УФН. 2002. Т. 172. № 8. С. 967–968. <https://doi.org/10.3367/UFN.0172.200208j.0967> [Asinovskii E.I., Vizgin V.P., Ginzburg V.L., Ivanov Yu.A., Il'ina T.D., Kirsanov V.S., Lebedev Yu.A., Norman G.E., Orel V.M., Plate N.A., Slovetskii D.I., Fortov V.E. In memory of Lev Solomonovich Polak // Phys. Usp. 2002. V. 45. № 8. P. 903–905. <https://doi.org/10.1070/PU2002v045n08ABEN001214>].
4. К столетию со дня рождения Льва Соломоновича Полака. <https://museum.itmo.ru/images/person/343/polak.pdf>.
5. Овсянников А.А. Мой учитель // Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Тематический том VIII-1 «Химия низкотемпературной плазмы». Под ред. Ю.А. Лебедева, Н.А. Платэ, В.Е. Фортова. М.: Янус-К, 2005. С. 557–559.

6. Лебедев Ю.А. Память о Л.С. Полаке // Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Тематический том VIII-1 «Химия низкотемпературной плазмы». Под ред. Ю.А. Лебедева, Н.А. Платэ, В.Е. Фортова. М.: Янус-К, 2005. С. 559–563.
7. Визгин Вл.П. Историко-научные труды Л.С. Полака и фрагменты воспоминаний о совместной работе // Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Тематический том VIII-1 «Химия низкотемпературной плазмы». Под ред. Ю.А. Лебедева, Н.А. Платэ, В.Е. Фортова. М.: Янус-К, 2005. С. 564–571.
8. Всероссийский семинар по плазмохимии им. Л.С. Полака. <http://www.ips.ac.ru/plasma>.
9. Кинетика и термодинамика химических реакций в низкотемпературной плазме. Под ред. Л.С. Полака. М.: Наука, 1965. 254 с.
10. Словецкий Д.И. Плазмохимические процессы в нефтехимии (обзор) // Нефтехимия. 2006. Т. 46. № 5. С. 323–332 [*Slovetskii D.I. Plasma-chemical processes in petroleum chemistry (review) // Petrol. Chemistry. 2006. V. 46. № 5. P. 295–304. <https://doi.org/10.1134/S096554410605001X>].*
11. Полак Л.С. Низкотемпературная плазма в нефтехимии // Нефтехимия. 1967. Т. 7. № 3. С. 463–475 [*Polak L.S. Low-temperature plasma in petroleum chemistry // Petrol. Chemistry. 1967. V. 7. № 2. P. 136–152. [https://doi.org/10.1016/0031-6458\(67\)90032-9](https://doi.org/10.1016/0031-6458(67)90032-9)].*
12. Wurzel F.B., Polak L.S. Plasma chemical technology – the future of the chemical industry // *Ind. Eng. Chem.* 1970. V. 62. № 6. P. 8–22. <https://doi.org/10.1021/ie50726a004>
13. Полак Л.С., Овсянников А.А., Словецкий Д.И., Вурзель Ф.Б. Теоретическая и прикладная плазмохимия. М.: Наука, 1975. 304 с.
14. Вурзель Ф. Б., Полак Л.С. Плазмохимическая технология в промышленности органического синтеза // Журн. ВХО им. Д.И. Менделеева. 1969. Т. 14. № 3. С. 320–327.
15. Wilks P.H. The survival of plasma chemistry // *Pure Appl. Chem.* 1974. V. 39. № 3. P. 415–421. <https://doi.org/10.1351/pac197439030415>
16. Суриц А.Л., Шорин С.Н. Пиролиз пропан-бутановой смеси в плазменной струе // Химия высоких энергий. 1967. Т. 1. № 3. С. 264–267.
17. Суриц А.Л., Асланян Л. С., Шорин С.Н. Термодинамические свойства плазмообразующих газов // Химия высоких энергий. 1974. Т. 8. № 5. С. 392–394.
18. Henderson L., Shukla P., Rudolph V., Duckworth G. Production of cyanide using thermal plasma: thermodynamic analysis and process-specific energy consumption // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2020. V. 59. № 49. P. 21347–21358. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c02140>
19. Полак Л.С. Неравновесная химическая кинетика и ее применение. М.: Наука. 1979, 248 с.
20. Гуляев Г.В., Полак Л.С. Получение ацетилена из метана в плазменной струе. В кн. «Кинетика и термодинамика химических реакций в низкотемпературной плазме». Под ред. Л.С. Полака. М.: Наука, 1965. С. 72–99.
21. Гуляев Г.В., Козлов Г.И., Полак Л.С., Хитрин Л.Н., Худяков Г.Н. Конверсия метана в ацетилен в плазменной струе // Нефтехимия. 1962. Т. 2. № 5. С. 793–794 [*Gulyayev G.V., Kozlov G.I., Polak L.S., Khitrin L.N., Khudyakov G.N. Conversion of methane to acetylene in a plasma jet // Petrol. Chemistry. 1963. V. 2. № 3. P. 431–444. [https://doi.org/10.1016/0031-6458\(63\)90068-6](https://doi.org/10.1016/0031-6458(63)90068-6)].*
22. Гуляев Г.В., Козлов Г.И., Полак Л.С., Хитрин Л.Н., Худяков Г.Н. Превращение метана в ацетилен в плазменной струе аргона // Докл. АН СССР. 1963. Т. 148. № 3. С. 641–643.
23. Вурзель Ф.Б., Полак Л.С. Химические процессы в плазме и плазменной струе (обзор литературы) / «Кинетика и термодинамика химических реакций в низкотемпературной плазме». Под ред. Л.С. Полака. М.: Наука, 1965. С. 238–253.
24. Гуляев Г.В., Полак Л.С. О кинетике термического разложения метана // Кинетика и катализ. 1965. Т. 6. № 3. С. 399–405.
25. Меламед В.Г., Мухтарова Т.А., Полак Л.С., Хаит Ю.Л. Об одном методе расчета кинетических зависимостей химических реакций, протекающих в плазменных струях (на примере конверсии метана в ацетилен). В кн. «Кинетика и термодинамика химических реакций в низкотемпературной плазме». Под ред. Л.С. Полака. М.: Наука, 1965. С. 12–51.
26. Алекперов В.А., Гринчак М.Б., Кесеи Ч., Овсянников А.А., Полак Л.С. Кинетика разложения метана в турбулентном потоке низкотемпературной плазмы. В кн. «Плазмохимические процессы». Под ред. Л.С. Полака. М.: Наука, 1979. С. 105–136.
27. Kassel L.S. The thermal decomposition of methane // *J. Am. Chem. Soc.* 1932. V. 54. № 10. P. 3949–3961. <https://doi.org/10.1021/ja01349a019>
28. Kozlov G.I., Knorre V.G. Single-pulse shock tube studies on the kinetics of the thermal decomposition of methane // *Combust. Flame.* 1962. V. 6. P. 253–263. [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(62\)90103-7](https://doi.org/10.1016/0010-2180(62)90103-7)
29. Полак Л.С., Хаит Ю.Л., Червоочкин Э.Н. Решение на ЭЦВМ системы дифференциальных уравнений процесса пиролиза метана в высокотемпературной газовой струе с учетом закалки ацетилена // Химия высоких энергий. 1967. Т. 1. № 3. С. 275–280.
30. Anderson J.E., Case L.K. An analytical approach to plasma torch chemistry // *Ind. Eng. Chem. Process Design Develop.* 1962. V. 1. № 3. P. 161–165.

31. *Gladisch H.* How Huels make acetylene by DC arc. *Hydrocarbon Process. Petrol. Refiner.* 1962. V. 41. № 6. P. 159–164.
32. Миллер С.А. Ацетилен, его свойства, получение и применение. Т. 1. Л.: Химия. 1969. 680 с [*Miller S.A.* Acetylene, its properties, manufacture and uses. V. 1. London: Ernest Benn Limited, 1965].
33. *Антонов В.Н., Ланидус А.С.* Производство ацетилена. М.: Химия, 1970. 416 с.
34. *Pässler P., Hefner W., Buckl K., Meinass H., Meiswinkel A., Wernicke H.-J., Ebersberg G., Müller R., Bässler J., Behringer H., Mayer D.* Acetylene. In: «Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. V. 1. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012. P. 277–326. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/14356007.a01097.pub3>
35. *Reed T.B.* Plasmas for high temperature chemistry // *Advances in High Temperature Chemistry.* 1967. V. 1. P. 259–316. [https://doi.org/10.1016/S0065-2741\(13\)70028-9](https://doi.org/10.1016/S0065-2741(13)70028-9).
36. *Полак Л.С., Хаит Ю.Л.* Некоторые вопросы кинетики химических реакций в плазменных струях // Докл. АН СССР. 1964. Т. 156. № 4. С. 920–923.
37. *Бухман Ф.А., Меламед В.Г., Полак Л.С., Хаит Ю.Л.* Некоторые расчеты параметров принудительной закалки ацетилена при его получении из метана в плазменной струе. В кн. «Кинетика и термодинамика химических реакций в низкотемпературной плазме». Под ред. Л.С. Полака, М.: Наука, 1965. С. 52–59.
38. *Sennewald K., Schallus E., Pohl F.* Erzeugung von Acetylen durch thermische Spaltung von Kohlenwasserstoffen mittels hochehitzten Wasserstoffes // *Chem. Ing. Tech.* 1963. V. 35. № 1. S. 1–6. <https://doi.org/10.1002/cite.330350102>
39. *Fincke J.R., Anderson R.P., Hyde T., Detering B.A., Wright R., Bewley R.L., Haggard D.C., Swank W.D.* Plasma thermal conversion of methane to acetylene // *Plasma Chem. Plasma Process.* 2002. V. 22. № 1. P. 105–136. <https://doi.org/10.1023/A:1012944615974>
40. *Plooster M.N., Reed T.B.* Carbon-hydrogen-acetylene equilibrium at high temperatures // *J. Chem. Phys.* 1959. V. 31. № 1. P. 66–72. <https://doi.org/10.1063/1.1730338>
41. *Marynowski C.W., Phillips R.C., Phillips J.R., Hiester N.K.* Thermodynamics of selected chemical systems potentially applicable to plasma jet synthesis // *Ind. Eng. Chem. Fundamentals.* 1962. V. 1. № 1. P. 52–61. <https://doi.org/10.1021/i160001a010>
42. *Goldberger W.M., Oxley H.* Quenching the plasma reaction by means of fluidized bed // *AIChE J.* 1963. V. 9. № 6. P. 778–782. <https://doi.org/10.1002/aic.690090614>
43. *Забродский С.С., Андрюшкевич М.Б., Бурачонок И.Н.* О механизме охлаждения высокотемпературных газовых (плазменных) струй в псевдооживленном слое // Инж.-физ. журн. 1977. Т. 33. № 3. С. 419–425 [*Zabrodskii S.S., Andryushkevich M.B., Burachonok I.N.* Mechanism of cooling of high-temperature gas (plasma) jets in a fluidized bed // *J. Engineering Physics.* 1977. V. 33. № 3. P. 1028–1032. <https://doi.org/10.1007/BF00860542>].
44. Первый Всесоюзный симпозиум по плазмохимии, Москва, 20–23 декабря 1971 г. (краткое содержание докладов) / М., 1971. С. 169–181.
45. *Обвянников А.А., Полак Л.С.* Окисление метана в плазменной струе // *Кинетика и термодинамика химических реакций в низкотемпературной плазме.* Под ред. Л.С. Полака. М.: Наука, 1965. С. 118–131.
46. *Гуляев Г.В., Козлов Г.И., Полак Л.С., Хитрин Л.Н., Худяков Г.Н., Щипачев В.С.* Кинетика и термодинамика образования окислов азота в плазменной струе // *Кинетика и термодинамика химических реакций в низкотемпературной плазме.* Под ред. Л.С. Полака. М.: Наука, 1965. С. 132–150.
47. *Полак Л.С., Щипачев В.С.* Вопросы оптимизации процесса получения окислов азота в плазменной струе. В кн. «Кинетика и термодинамика химических реакций в низкотемпературной плазме». Под ред. Л.С. Полака. М.: Наука, 1965. С. 151–166.
48. *Хаит Ю.Л.* Об одном возможном механизме закалки продуктов химических реакций в плазменной струе. В кн. «Кинетика и термодинамика химических реакций в низкотемпературной плазме». Под ред. Л.С. Полака. М.: Наука, 1965. С. 167–195.
49. *Шорин С.Н.,* Теплопередача. М.: Высшая школа, 1964. 491 с.
50. *Зельдович Я.Б., Садовников П.Я., Франк-Каменецкий Д.А.* Окисление азота при горении. М.: Изд-во АН СССР, 1947. 147 с.
51. *Polak L.S.* Chemical processes in low-temperature plasmas // *Pure Appl. Chem.* 1966. V. 13. № 3. P. 345–360. <https://doi.org/10.1351/pac196613030345>
52. Применение вычислительной математики в химической и физической кинетике. Под ред. Л.С. Полака. М.: Наука, 1969. 279 с.
53. *Бухман Ф.А., Гуляев Г.В., Меламед В.Г., Полак Л.С., Хаит Ю.Л.* Принудительное изменение температурного режима плазменной струи как один из методов управления процессом получения ацетилена из метана. В кн. «Кинетика и термодинамика химических реакций в низкотемпературной плазме». Под ред. Л.С. Полака. М.: Наука, 1965. С. 60–65.
54. *Leutner H.W., Stokes C.S.* Producing acetylene in a plasma jet // *Ind. Eng. Chem.* 1961. V. 53. № 5. P. 341–342. <https://doi.org/10.1021/ie50617a018>
55. *Ньюланд Ю, Фогт Р.* Химия ацетилена. М: ГИИЛ, 1947. 400 с [*Nieuwland U.A., Vogt R.R.* The chemistry of



- acetylene. New York: Reinhold Publishing Corporation, 1945. 219 p.]
56. Шехтер А.Б. Химические реакции в электрическом разряде. Л., М.: ОНТИ, 1935. 152 с.
  57. Weissmehl K., Arpe H.-J. Industrial Organic Chemistry. Transl. by C.R. Lindley. Third, completely rev. ed. Weinheim: VCH, 1997. 464 p.
  58. Lobo W.E. Acetylene costs today // Chem. Eng. Progr. 1961. V. 57. № 11. P. 35–42.
  59. Čagaš F., Štaud M., Lazarev A. AC arc cuts acetylene costs. Hydrocarbon Process // Petrol. Refiner. 1962. V. 41. № 3. P. 161–164.
  60. Schultze R.A. Du Pont arc acetylene process // Chem. Ind. 1968. № 45. P. 1539–1540.
  61. Venugopalan M., Roychowdhury U.K., Chan K., Pool M.L. Plasma chemistry of fossil fuels. In: Plasma Chemistry II. Topics in Current Chemistry. V. 90. Berlin, Heidelberg: Springer, 1980. P. 1–57. <https://doi.org/10.1007/BFb0048493>
  62. Химические реакции органических продуктов в электрических разрядах. Отв. ред. Н.С. Печуро. М.: Наука, 1966. 199 с [Organic reactions in electrical discharges. Ed. N.S. Pechuro. Boston: Springer, 1968. IX. 135 p.]
  63. Еремин Е.Н., Кобозев Н.И., Людковская Б.Г. Превращение метана в ацетилен в высоковольтной дуге // Журн. физ. химии. 1958. Т. 32. № 10. С. 2315–2323.
  64. Еремин Е.Н. К вопросу о кинетике электрокрекинга метана // Журн. физ. химии. 1958. Т. 32. № 11. С. 2543–2549.
  65. Сидоров В.И., Ильин Д.Т., Полак Л.С. Получение ацетилена из углеводородов с применением электрической дуги (одноступенчатый процесс) // Хим. пром. 1968. Т. 44. № 4. С. 276–280.
  66. Сидоров В.И., Ильин Д.Т., Полак Л.С. Получение ацетилена из углеводородов с применением электрической дуги // Хим. пром. 1968. Т. 44. № 5. С. 321–331.
  67. Еремин Е.Н. Элементы газовой электрохимии. 2-е издание. М.: Изд-во МГУ. 1968. 212 с.
  68. Kroepelin H., Kadelbach H., Kopsch H., Winter E. Über die Spaltung flüssiger Kohlenwasserstoffe durch kleine Lichtbögen // Chem. Ing. Tech. 1956. V. 28. № 11. P. 703–706. <https://doi.org/10.1002/cite.330410416>
  69. Gladisch H. Acetylen-Herstellung im elektrischen Lichtbogen // Chem. Ing. Tech. 1969. V. 41. № 4. P. 204–208. <https://doi.org/10.1002/cite.330410416>
  70. Gehrman K., Schmidt H. Pyrolysis of hydrocarbons using a hydrogen plasma // 8 World Petroleum Congress. Moscow. USSR. 1971. V. 4. P. 379–388.
  71. Даутов Г.Ю., Тимошевский А.Н., Урюков Б.А., Дюжев Г.А., Аньшаков А.С., Урбах Э.К., Сабуров В.П., Елепов Б.С., Засыпкин И.М. Генерация низкотемпературной плазмы и плазменные технологии: Проблемы и перспективы. Новосибирск: Наука, 2004. 464 с.
  72. Ильин Д.Т., Еремин Е.Н. Пиролиз паров бензина до ацетилена и олефинов в паро-водяной плазме // Журн. физ. химии. 1962. Т. 36. № 7. С. 1560–1562.
  73. Ильин Д.Т., Еремин Е.Н. Пиролиз паров бензина до ацетилена в водородной плазме // Журн. физ. химии. 1962. Т. 36. № 10. С. 2222–2224.
  74. Ильин Д.Т., Еремин Е.Н. Пиролиз паров индивидуальных углеводородов и бензина смешением их с потоком водородной плазмы, получаемой в электрической дуге // Журн. приклад. химии. 1965. Т. 38. № 12. С. 2786–2796.
  75. Вурзель Ф.Б., Полак Л.С. Получение ацетилена и олефинов из некоторых углеводородов и бензина прямой гонки в плазменной струе. В кн. «Кинетика и термодинамика химических реакций в низкотемпературной плазме». Под ред. Л.С. Полака. М.: Наука, 1965. С. 100–117.
  76. Полак Л.С., Эндюськин П.Н., Углев В.Н., Володин Н.Л. Получение ацетилена и олефинов путем пиролиза нефти в плазменной струе водорода // Химия высоких энергий. 1969. Т. 3. № 2. С. 184–185.
  77. Володин Н.Л., Вурзель Ф.Б., Дятлов В.Т., Полак Л.С., Эндюськин П.Н. Плазмохимический пиролиз газойля // Химия высоких энергий. 1971. Т. 5. № 3. С. 280–282.
  78. Валибеков Ю.В., Гутман Б.Е., Полак Л.С. Плазмохимический пиролиз газоконденсата месторождения Андыген (Таджикская ССР) // Химия высоких энергий. 1973. Т. 7. № 1. С. 60–62.
  79. Валибеков Ю.В., Вурзель Ф.Б., Гутман Б.Е., Полак Л.С. Влияние времени контакта на процесс плазмохимического пиролиза газоконденсата // Химия высоких энергий. 1973. Т. 7. № 3. С. 211–214.
  80. Козлов Г.И., Худяков Г.Н., Кобзев Ю.Н. Исследование образования ацетилена из метана в плазменной струе водорода при атмосферном и повышенном давлении // Нефтехимия. 1967. Т. 7. № 2. С. 224–231 [Kozlov G.I., Khudyakov G.N., Kobzev Yu.N. Investigations of acetylene formation from methane in a plasma jet of hydrogen at atmospheric or increased pressures // Petrol. Chemistry. V. 7. 1967. V. 7. № 1. P. 83–94. [https://doi.org/10.1016/0031-6458\(67\)90014-7](https://doi.org/10.1016/0031-6458(67)90014-7)].
  81. Кобзев Ю.Н., Козлов Г.И., Худяков Г.Н. Образование ацетилена и его гомологов в плазменной струе природного газа // Химия высоких энергий. 1970. Т. 4. № 6. С. 519–521.
  82. Сурис А.Л., Шорин С.Н. Термодинамический анализ процесса получения ацетилена из углеводородов в

- плазмохимическом реакторе // Химия высоких энергий. 1969. Т. 3. № 2. С. 99–104.
83. *Сурис А.Л., Шорин С.Н.* Получение ацетилена из различных углеводородных газов в плазмохимическом реакторе // Химия высоких энергий. 1969. Т. 3. № 2. С. 105–110.
84. *Гершуни С.Ш., Сурис А.Л., Шорин С.Н., Алексеев Н.В.* Исследование плазмохимического процесса получения ацетилена из природного газа с закалкой тяжелыми углеводородами // Химия высоких энергий. 1975. Т. 9. № 1. С. 63–69.
85. *Володин Н.Л., Вурзель Ф.Б., Полак Л.С., Шмыков Ю.И., Эндюськин П.Н.* Получение ацетилена и хлористого водорода путем пиролиза хлоруглеводородов в плазменной струе // Химия высоких энергий. 1971. Т. 5. № 4. С. 302–307.
86. *Валибеков Ю.В., Володин Н.Л., Вурзель Ф.Б., Гутман Б.Е., Полак Л.С., Эндюськин П.Н., Эпштейн И.Л.* Макрокинетика плазмохимического пиролиза углеводородов и хлоруглеводородов // Химия высоких энергий. 1975. Т. 9. № 1. С. 55–62.
87. *Федосеева Т.В., Черняк Н.Я., Гуляев Г.В., Полак Л.С.* Начальная стадия высокотемпературного пиролиза метана // Химия высоких энергий. 1970. Т. 4. № 3. С. 268–272.
88. *Merkulov A.A., Ovsyannikov A.A., Polak L.S., Popov V.T., Pustilnikov V.Yu.* Initial stages of soot formation in thermal pyrolysis of acetylene. I. Mechanism for homogeneous pyrolysis of acetylene // Plasma Chem. Plasma Process. 1989. V. 9. № 1. P. 95–104. <https://doi.org/10.1007/BF01015828>
89. *Merkulov A.A., Ovsyannikov A.A., Polak L.S., Popov V.T., Pustilnikov V.Yu.* Initial stages of soot formation in thermal pyrolysis of acetylene. II. A Model for the incipience and growth of soot particles // Plasma Chem. Plasma Process. 1989. V. 9. № 1. P. 105–120. <https://doi.org/10.1007/BF01015829>
90. *Epstein I.L., Lebedev Yu.A., Tatarinov A.V., Bilera I.V.* A 0D kinetic model for the microwave discharge in liquid *n*-heptane including carbonaceous particles production // J. Phys. D Appl. Phys. 2018. V. 51. № 21. I. 214007. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aabe47>
91. *Anderson R.P., Fincke J.R., Taylor C.E.* Conversion of natural gas to liquids via acetylene as an intermediate // Fuel. 2002. V. 81. № 7. P. 909–925. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(01\)00188-0](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(01)00188-0)
92. *Li T., Rehmet C., Cheng Y., Jin Y., Cheng Y.* Experimental comparison of methane pyrolysis in thermal plasma // Plasma Chem. Plasma Process. 2017. V. 37. № 4. P. 1033–1049. <https://doi.org/10.1007/s11090-017-9806-x>
93. *de la Fuente J.F., Kiss A.A., Radoiud M.T., Stefanidis G.F.* Microwave plasma emerging technologies for chemical processes // J Chem. Technol. Biotechnol. 2017. V. 92. № 10. P. 2495–2505. <https://doi.org/10.1002/jctb.5205>
94. *Scapinello M., Delikonstantis E., Stefanidis G.D.* The panorama of plasma-assisted non-oxidative methane reforming // Chem. Eng. Process: Process Intensif. 2017. V. 117. P. 120–140. <https://doi.org/10.1016/j.csep.2017.03.024>
95. *Tiwari S., Caiola A., Bai X., Lalsare A., Hu J.* Microwave plasma-enhanced and microwave heated chemical reactions // Plasma Chem. Plasma Process. 2020. V. 40. № 1. P. 1–23. <https://doi.org/10.1007/s11090-019-10040-7>
96. *Пушкарев А.И., Zhu A.-M., Li X.-S., Сазонов Р.В.* Конверсия метана в низкотемпературной плазме // Химия высоких энергий. 2009. Т. 43. № 3. С. 202–208 [*Pushkarev A.I., Zhu A.-M., Li X.-S., Sazonov R.V.* Methane conversion in low-temperature plasma // High Energy Chemistry. 2009. V. 43. № 3. P. 156–162. <https://doi.org/10.1134/S0018143909030023>].
97. *Brachold H., Peuckert C., Regner H.* Lichtbogen-Plasma-Reaktor für die Herstellung von Acetylen aus Kohle // Chem. Ing. Tech. 1993. V. 65. № 3. S. 293–297. <https://doi.org/10.1002/cite330650308>
98. *Bao W.R., Chang L.P., Lu Y.K.* Study on main factors influencing acetylene formation during coal pyrolysis in arc plasma. Process Safety and Env. Protect. 2006. V. 84. № 3. P. 222–226.
99. *Schobert H.* Production of acetylene and acetylene-based chemicals from coal // Chem. Rev. 2014. V. 114. № 3. P. 1743–1760.
100. *Баранов И.Е., Демкин С.А., Животов В.К., Николаев И.И., Русанов В.Д., Федотов Н.Г.* Пиролиз метана, стимулированный добавкой атомарного водорода. I. Экспериментальное исследование // Химия высоких энергий. 2004. Т. 38. № 3. С. 222–226 [*Baranov I.E., Demkin S.A., Zhivotov V.K., Nikolaev I.I., Rusanov V.D., Fedotov N.G.* Methane pyrolysis stimulated by admixture of atomic hydrogen: 1. An Experimental Study. High Energy Chem. 2004. V. 38. № 3. P. 191–195. <https://doi.org/10.1023/B:HI-EC.0000027658.35248.46>].
101. *Баранов И.Е., Демкин С.А., Животов В.К., Николаев И.И., Русанов В.Д., Федотов Н.Г.* Пиролиз метана, стимулированный добавкой водородных радикалов. II. Анализ механизма и расчет кинетики // Химия высоких энергий. 2005. Т. 39. № 4. С. 312–

- 316 [Baranov I.E., Demkin S.A., Zhiotov V.K., Nikolaev I.I., Rusanov V.D., Fedotov N.G. Methane pyrolysis stimulated by admixture of atomic hydrogen: 2. Mechanism analysis and kinetics calculation // High Energy Chem. 2005. V. 39. № 4. P. 268–272. <https://doi.org/10.1007/s10733-005-0053-y>].
102. Xu X.-X., Yang Y.-J., Sun J.-Y., Zhang J.-S. MW-DC Hybrid Plasma Conversion of Natural Gas to Acetylene // Acta Chim Sinica. 2005. V. 63. № 7. P. 625–630.
103. Kang H., Lee D.H., Kim K., Jo S., Pyun S., Song Y., Yu S. Methane to acetylene conversion by employing cost-effective low-temperature arc // Fuel Process Technol. 2016. V. 148. P. 209–216. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.02.028>
104. Dinh D.K., Lee D.H., Song Y.-H., Jo S., Kim K.-T., Iqbal M., Kang H. Efficient methane-to-acetylene conversion using low-current arcs // RCS Adv. 2019. V. 9. № 56. P. 32403–32413. <https://doi.org/10.1039/c9ra05964d>
105. Zhang M., Ma J., Su B., Wen G., Yang Q., Ren Q. Pyrolysis of polyolefins using rotating arc plasma technology for production of acetylene // Energies. 2017. V. 10. № 4. P. 513. <https://doi.org/10.3390/en10040513>
106. Vogulkin V.E., Gorbunov A.V., Mosse A.L., Galinovskiy A.A. Synthesis of acetylene from propane-butane in the dc plasma reactor with downed jet quenching of pyrogas // High Temp. Mat. Proc.: An Int. Quart. High-Tech. Plasma Proc. 2005. V. 9. № 3. P. 463–471. <https://doi.org/10.1615/HighTempMatProc.v9.i3.120>
107. Моссэ А.Л., Горбунов А.В., Галиновский А.А., Савчин В.В., Ложечник А.В. Получение технического водорода и ацетилена из пропан-бутана и жидких углеводородов в электродуговом плазменном реакторе // Инж.-физ. журн. 2008. Т. 81. № 4. С. 630–636 [Mossé A.L., Gorbunov A.V., Galinovskii A.A., Savchin V.V., Lozhechnik A.V. Production of commercial hydrogen and acetylene from propane-butane and liquid hydrocarbons in an electric-arc plasma reactor // J. Eng. Phys. Thermophys. 2008. V. 81. № 4. P. 652–658. <https://doi.org/10.1007/s10891-008-0083-7>].
108. Yan B., Xu P., Li X., Guo C. Y., Jin Y., Cheng Y. Experimental study of liquid hydrocarbons pyrolysis to acetylene in H<sub>2</sub>/Ar plasma // Plasma Chem. Plasma Process. 2012. V. 32. № 6. P. 1203–1214. <https://doi.org/10.1007/s11090-012-9400-1>
109. Plotczyk W.W. Effect of quenching temperature of the reaction on the synthesis of acetylene from methane in hydrogen plasma jet. In: Boulos M.I., Mouz R.J., editors. Proceedings of the Sixth International Symposium on Plasma Chemistry, Montreal, 1983. P. 300–305.
110. Plotczyk W.W. Thermodynamic models of acetylene synthesis in an argon plasma jet. In: Timmermans C.J., editor. // Proceedings of the Seventh International Symposium on Plasma Chemistry, Eindhoven, 1985. P. 280–285.
111. Tao X.M., Dai W., Chen Q., Yin Y.X., Dai X.Y. Laboratory test for conversion of natural gas to acetylene plasma jet // Nat. Gas Ind. 2006. V. 26. № 4. P. 131–134.
112. Bao W.R., Tian Y.L., Li F., Lv Y.K., Xie K.C. Methane pyrolysis to acetylene under arc plasma // J. Chem. Ind. Eng. 2008. V. 59. № 2. P. 472–477.
113. Ma J., Su B., Wen G., Ren Q., Yang Y., Yang Q., Xing H. Kinetic modeling and experimental validation of the pyrolysis of propane in hydrogen plasma // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. Vol. 41. № 48. P. 22689–22697. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.09.044>
114. Ma J., Zhang M., Wu J., Yang Q., Wen G., Su B., Ren Q. Hydropyrolysis of *n*-hexane and toluene to acetylene in rotating-arc plasma // Energies. 2017. V. 10. № 7. P. 899. <https://doi.org/10.3390/en10070899>
115. Fridman A.A., Babaritskiy A.I., Givotov V.K., Dyomkin S.A., Nester S.A., Rusanov V.D. Methane conversion in acetylene in the nonequilibrium MCW-discharge. In: Ehlmann U., Lergon H.G., Wiesemann K., Editors. Proceedings of the Tenth International Symposium on Plasma Chemistry, Bochum, 1991.
116. Babaritskiy A.I., Diomkin S.A., Givotov V.K., Makarenko V.G., Nester S.A., Rusanov V.D., Fridman A. Non-equilibrium approach to methane conversion into acetylene in microwave discharge. Moscow, Kurchatov Institute of Atomic Energy. 1991. V. 5350/12.