

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.943+547.211+536.711

ОКИСЛИТЕЛЬНЫЙ КРЕКИНГ МЕТАНА В УСЛОВИЯХ  
 АДИАБАТИЧЕСКОГО СЖАТИЯ

Г. Г. ТОРЧЯН, Ю. Ш. ГРИГОРЯН, А. А. МАНТАШЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 26 II 1975

В условиях адиабатического сжатия изучался окислительный крекинг метана при различных разбавлениях аргоном реагирующей смеси состава  $\text{CH}_4:\text{O}_2=9:1$ . Изучалось влияние содержания кислорода на протекание процесса. Установлено, что с повышением степени разбавления и изменением содержания кислорода в смеси меняются соотношения между выходами образовавшихся продуктов крекинга. В определенных условиях 20—25% израсходованного метана превращается в этан, этилен и другие углеводороды. Рис. 4, библиографические ссылки 5.

При окислении метана в условиях адиабатического сжатия [1] наряду с кислородсодержащими продуктами были обнаружены продукты крекинга. Они появляются в условиях, в которых выходы главных промежуточных продуктов реакции окисления метана—формальдегида и метилового спирта, достигают максимальных значений.

В настоящей работе изучены закономерности накопления продуктов окислительного крекинга метана. Опыты, как и в [1], проводились на установке адиабатического сжатия конструкции Рябинина [2]. Методика эксперимента и хроматографического анализа продуктов крекинга описана в [1]. Изучались смеси метана с кислородом в соотношении  $\text{CH}_4:\text{O}_2=9:1$  при различных разбавлениях инертным газом—аргоном. Изучалось также влияние содержания кислорода в реагирующей смеси на протекание процесса.

Во всех случаях в продуктах реакции обнаруживаются этан, этилен, ацетилен, пропилен, водород и соединение, которое пока не идентифицировано, но, по всей вероятности, является диацетиленом.

В неразбавленной смеси с наибольшими выходами накапливается этан. Этилен, ацетилен, пропилен обнаруживаются в меньших количествах. С повышением степени сжатия ( $\alpha$ ) выход продуктов крекинга повышается и проходит через максимум. При 0,6% содержании кислорода в смеси процесс прекращается (рис. 1).

По данным [3], крекинг метана в условиях адиабатического сжатия с заметной скоростью начинает протекать при 1500—1800°K. Расчет показывает, что продукты крекинга в метан-кислородной смеси в условиях нашего эксперимента появляются при более низких температурах—1000—1150°K (в зависимости от степени разбавления смеси аргоном).

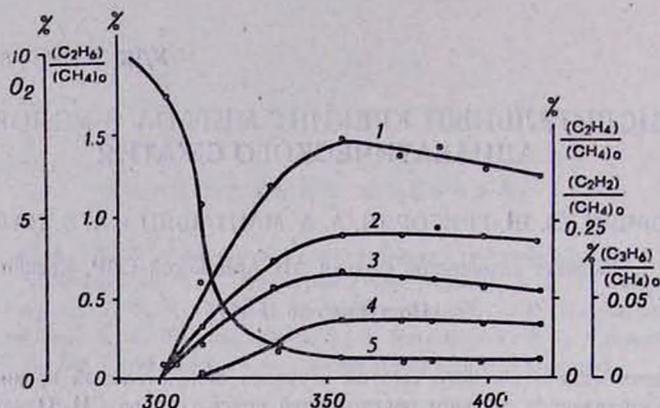


Рис. 1. Изменение выходов продуктов окислительного крекинга метана и кислорода от максимальной степени сжатия. Состав смеси: 90%  $CH_4$ ; 10%  $O_2$ . 1—этан, 2—этилен, 3—ацетилен, 4 — пропилен, 5 — кислород (в последующих рисунках те же обозначения).

По мере разбавления возрастает температура, при которой возникают продукты как окисления [4], так и окислительного крекинга метана. Так, если в неразбавленной смеси крекинговые продукты появляются при 996°K, то в случае 50% разбавления — при 1150°K. Максимальный выход этана по мере разбавления смеси аргоном возрастает от 1,5 (в неразбавленной смеси) до 2% на исходный метан (при 50% разбавлении инертным газом). Затем выход падает до 1% (при 80% разбавлении). Максимальный выход этилена непрерывно возрастает с разбавлением от 0,28 до 4% (рис. 2,3). С разбавлением возрастают выходы пропилена (от 0,03 до 0,3) и неидентифицированного продукта (более чем на порядок). Мало изменяется выход ацетилена, содержание которого по сравнению с другими продуктами невелико (не более 0,3). При 80% содержании аргона в смеси появляются кислородсодержащие продукты — ацетальдегид и окись пропилена, являющиеся результатом дальнейшего окисления продуктов крекинга. В случае неразбавленной смеси в продуктах обнаруживается также этиловый спирт [1].

В условиях нашего эксперимента сажеобразование наблюдалось лишь при 80% содержании аргона, начиная с максимальных степеней сжатия  $\alpha = 55$ .

С повышением температуры (степени сжатия), а также степени разбавления возрастает суммарный выход продуктов крекинга. Наряду с этим увеличивается отношение максимальных выходов этилена к этану.

Оценка, основанная на данных, полученных при изучении смеси, разбавленной на 20% (рис. 4), для которой производился расчет максимальной температуры при различных степенях сжатия, показывает, что энергия активации отношения выходов этилена и этана составляет 20 ккал/моль. Полученный результат свидетельствует об образовании этилена из этана, по-видимому, в результате дегидрирования последнего.

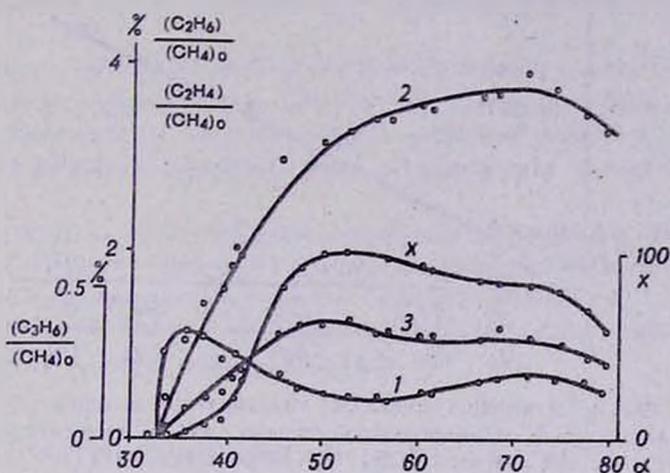


Рис. 2. Изменение выходов продуктов окислительного крекинга метана от максимальной степени сжатия. Состав смеси: Ar: CH<sub>4</sub>: O<sub>2</sub> = 80, 10: 17,91: 1,99. x — идентифицированный продукт, усл. ед.

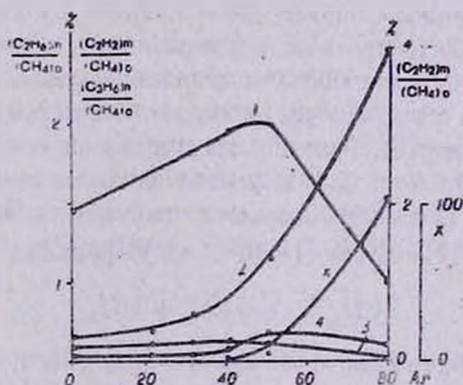


Рис. 3. Изменение максимальных выходов продуктов окислительного крекинга метана от содержания аргона в смеси.

Опыты, в которых содержание кислорода было увеличено, показывают, что крекинг-продукты начинают возникать при более низких степенях сжатия (низкие температуры), и их выходы за исключением ацетилена возрастают по сравнению со смесями, бедными кислородом.

Так, например, изменение содержания кислорода в смеси от 3 до 9% приводит к возрастанию выхода этана от 0,6 до 1,45% и этилена от 0,1 до 2%. В случае бедной кислородом смеси пропилен не обнаружен, а при богатой он достигает 0,4%.

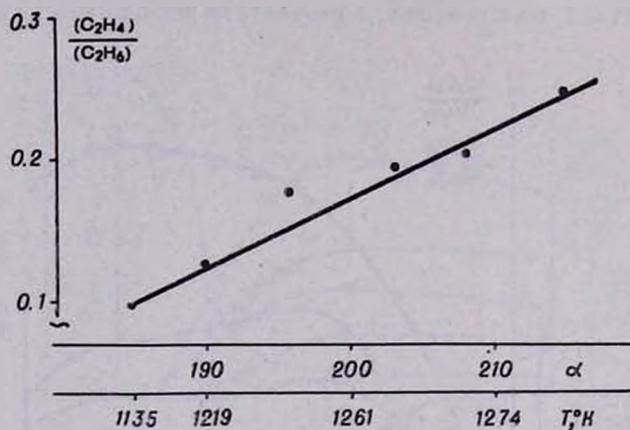
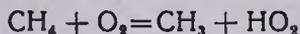


Рис. 4. Изменение отношения максимальных выходов этилена к этану от максимальной степени сжатия (температуры) для смеси: Ar : CH<sub>4</sub> : O<sub>2</sub> = 19,88 : 72,108 : 8,012.

Совокупность полученных результатов позволяет заключить, что в метан-кислородных смесях возникновение крекинговых продуктов сопряжено с окислительной реакцией. Образующиеся в результате последней свободные радикалы при высоких температурах и в условиях, когда основная доля кислорода израсходована, приводят к крекинговым продуктам. Интересно, что при всех разбавлениях в ходе сжатия кислород расходуется до определенного минимального количества (0,6—1% от исходного). Вместе с тем неизрасходованной остается большая часть метана (85% от исходного). Повышение степени сжатия (т. е. температуры) практически не приводит к уменьшению этого предельного количества кислорода. Оценка показывает, что при данных концентрациях кислорода за время сжатия ( $\sim 10^{-3}$  сек) реакция зарождения цепи



не будет успевать протекать, если считать, что она протекает с энергией активации, равной примерно эндотермике реакции [5] (другие реакции  $CH_4 = CH_3 + H$  и  $O_2 \rightarrow 2O$  будут протекать еще медленнее). Исходя из этого можно предположить, что в ходе сжатия по мере расходования кислорода на определенной стадии процесса прекращается инициирование реакции, в результате чего происходит затухание цепей и остановка реакции в условиях, когда реагенты еще не израсходованы полностью. Таким образом, путем окислительного крекинга метан может быть превращен в высшие углеводороды—этан, этилен, пропилен, выход которых

достигает нескольких процентов. В расчете на израсходованный метан суммарный выход крекинговых продуктов (при разбавлении смеси на 50% аргонем) составляет 25%.

ԱԴԻԱԲԱՏ ՍԵՂՄՄԱՆ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ ՄԵԹԱՆԻ ՏՐՈՂՈՒՄԸ  
ԹԹՎԱՍՆԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Հ. Գ. ԹՈՐՉՅԱՆ, Յու. Շ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ա. Հ. ՄԱՆՔԱՇՅԱՆ և Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ

Ադիարատ սեղմման պայմաններում ուսումնասիրվել է մեթանի տրոհումը թթվածնի ներկայությամբ, երբ  $\text{CH}_4:\text{O}_2=9:1$  բաղադրությամբ ռեակցիոն խառնուրդը նոսրացվել է արգոնի տարբեր քանակություներով: Ուսումնասիրվել է նաև թթվածնի պարունակության ազդեցությունը պրոցեսի ընթացքի վրա:

Հաստատված է, որ նոսրացման աստիճանը մեծացնելիս, ինչպես նաև խառնուրդում թթվածնի պարունակությունը փոփոխելիս, փոխվում են գոյացած կրեկինգային արգասիքների ելքերի հարաբերությունները:

Որոշակի պայմաններում ծախսված մեթանի 20—25% փոխարկվում է էթանի, էթիլենի և ուրիշ ածխաջրածինների:

OXIDATIVE CRACKING OF METHANE UNDER THE  
CONDITIONS OF ADIABATIC COMPRESSION

H. G. TORCHIAN, Yu. Sh. GRIGORIAN, A. H. MANTASHIAN  
and A. B. NALBANDIAN

Oxidative cracking of methane with oxygen have been studied under conditions of the adiabatic compression in the mixture  $\text{CH}_4:\text{O}_2=9:1$  at different dilutions with argon. The influence of oxygen content on the rate of the process have been studied.

It has been established that the increasing of the dilution degree and oxygen content in the mixture changes the yields.

It has been shown that methane cracking in the presence of oxygen is accompanied by an oxidative reaction. Under definite conditions 20—25% of the consumed methane changes into ethane, ethylene and other high hydrocarbons.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Г. Торчян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 27, 271 (1974).
2. Ю. Н. Рябинин, ЖЭТФ, 23, 461 (1952); Ю. Н. Рябинин, Газы при больших плотностях и высоких температурах, Изд. Физматгиз, М., 1959.
3. И. Е. Волохонович, А. М. Маркевич, И. Ф. Мастеровой, В. В. Азатян, ДАН СССР, 146, 387 (1962).
4. Г. Г. Торчян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 28, 443 (1975).
5. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1958.