

УДК 547.313.2.541.127

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. А. Анисонян

О механизме пиролиза метана при 750—1100°С

(Представлено академиком АН Армянской ССР А. Б. Налбандяном 19/1 1970)

Пиролиз метана при температурах выше 1300°С и коротком времени нагрева приводит к получению ацетилена. Реакция в этих условиях удовлетворительно описывается дегидрогенизационной схемой Касселя^(1,2).

В интервале температур 750—1100°С основными продуктами гомогенной реакции являются бензол и другие ароматические углеводороды⁽³⁾. Реакция протекает с автоускорением, а добавки этана увеличивают скорость реакции. Механизм пиролиза в этой области температур пока не выяснен.

В работах^(4,5) сделано предположение, что пиролиз идет по цепному пути. Однако предложенные схемы не включают реакции образования ароматических углеводородов.

В данной работе, на основании собственных экспериментальных данных предлагается возможный механизм пиролиза метана при 750—1100°С, который объясняет образование ароматических углеводородов.

Опыты проводились на статической и струевой установках. В первой установке реактором служил кварцевый сосуд, емкостью 870 мл, внутренние стенки которого заранее покрывали пиролитическим углеродом посредством разложения метана при 900°С. На ней было изучено изменение давления и состава пирогаза по ходу реакции. Для определения состава газа в разное время опыта реакция останавливалась быстрым охлаждением реактора. Эксперимент, проведенный в динамических условиях, включал в себя серию опытов по изучению влияния различных добавок. Реактором на этой установке служила У-образная кварцевая трубка, которая тоже предварительно с внутренней стороны покрывалась углеродом. Метан, очищенный от O₂ и осушенный на молекулярных ситах (точка росы—65°) поступал в реактор либо один, либо в смеси с другими углеводородами. Полученные продукты проходили через ловушку, погруженную в твердую углекислоту, и собирались в газометр. Количество образовавшегося углерода и жидких углеводородов определяли путем взвешивания. При этом жидкие углеводороды принимались как бензол.

Таблица 1

Результаты опытов термического разложения метана на статической установке

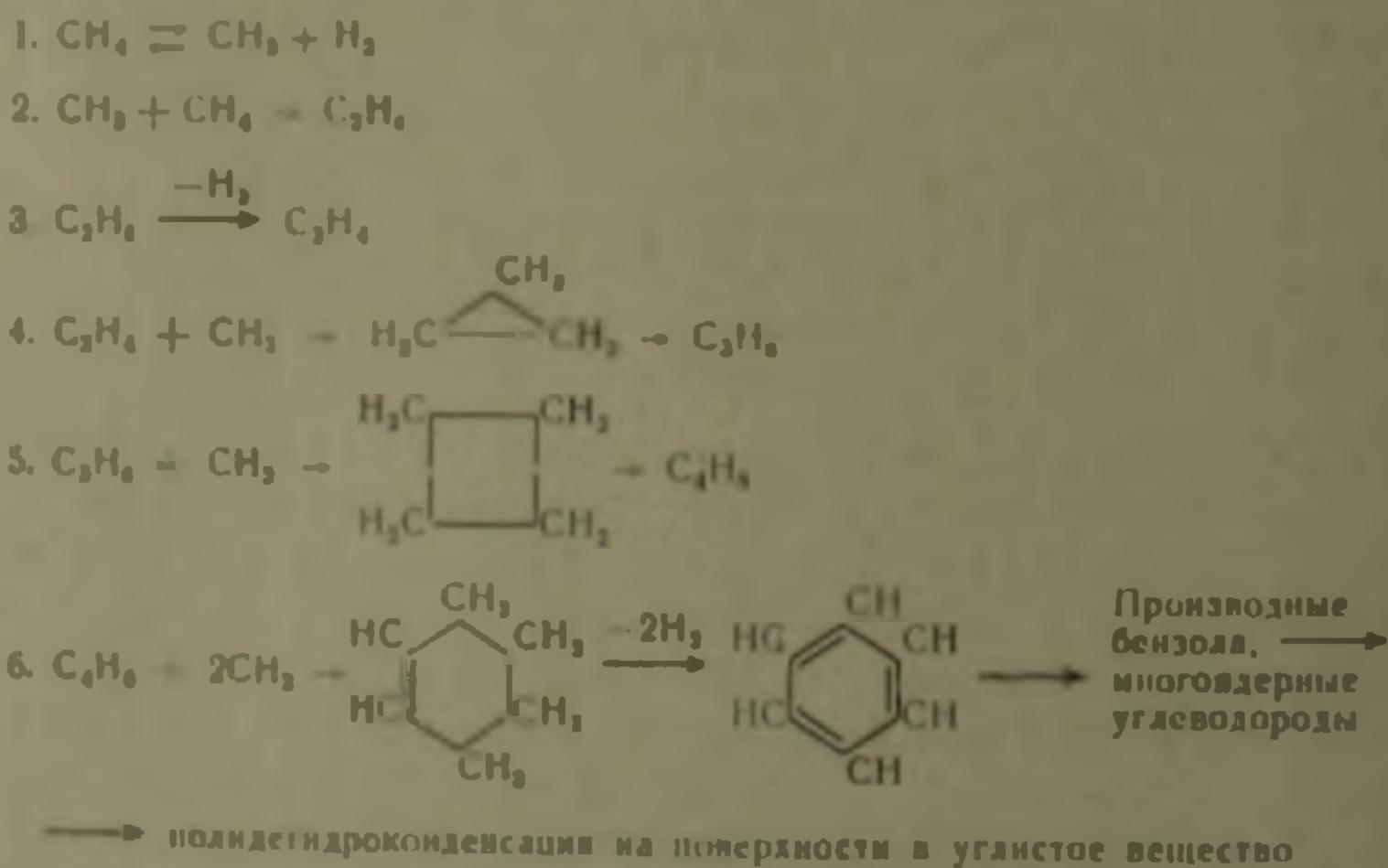
Время реакции, мин	Найдено в реакционном газе (в объемных %)						Измеренный прирост дав- ления, $P_{изм.}$ мм рт. ст.	Расчетный прирост дав- ления $P_{рас.}$ мм рт. ст.
	C_2H_6	C_2H_4	C_2H_2	C_3H_8	C_4H_{10}	C_6H_6		
$T = 760^\circ P_{нач.} = 250$ мм рт. ст.								
0,5	0,036	0,012	0,003	0,0	0,0	0,0	Не измерялось	
1	0,04	0,015	0,003	0,0	0,0	0,0	Не измерялось	
2	0,042	0,016	0,003	0,0	0,0	0,0	0,089	0,114
5	0,046	0,03	0,004	0,0	0,0	0,0	0,092	0,115
10	0,049	0,039	0,01	0,0	0,0	0,0	0,198	0,202
15	0,049	0,055	0,008	следы	0,0	0,0	0,271	0,287
25	0,05	0,09	—	0,008	0,0	0,0	0,465	0,357
$T = 790^\circ P_{нач.} = 250$ мм рт. ст.								
1	0,044	0,03	0,002	0,0	0,0	0,0	0,0280	0,0272
3	0,07	0,05	0,024	0,0	0,0	0,0	0,0419	0,0449
15	0,12	0,12	0,004	0,01	0,0	0,0	0,1030	1,1113
30	0,13	0,34	—	0,012	0,0	0,0	0,2910	0,2900
60	0,14	0,4	0,004	0,024	0,0016	0,0	0,350	0,3525
70	0,14	0,35	0,001	0,02	0,015	следы	0,317	0,3067
90	0,15	0,28	0,0014	0,011	следы	есть		
$T = 850^\circ P_{нач.} = 250$ мм рт. ст.								
2	0,06	0,28	0,02	0,013	0,0	есть	1,358	0,837
3	0,067	0,31	0,034	0,015	0,0	.	3,636	1,460
5	0,09	0,424	0,058	0,02	0,0	.	4,70	1,76
10	0,089	0,52	0,06	0,02	0,0	.	9,790	2,10
15	0,079	0,46	0,013	0,012	0,0	.	16,172	1,65
20	0,079	0,46	0,042	0,012	0,0	.	17,410	1,64

Анализ газа производился хроматографическим методом с применением ионизационно-пламенного детектора. После каждого опыта сводился баланс на углерод по продуктам реакции. В работе использовался метан Мелитопольского месторождения, который практически не содержал (менее 10^{-4} %) других углеводородов. Из данных опыта на статической установке при 760° и 790° (табл. 1) видно, что в процессе пиролиза идет синтез новых углеводородов с молекулярным весом, возрастающим по мере протекания реакции. Сначала из метана образуются углеводороды с двумя атомами углерода в молекуле, затем пропилен, потом бутулен и, наконец, бензол. До появления бензола измеренный манометром прирост давления $P_{изм.}$ равен приросту давления $P_{рас.}$ определенного расчетным путем по изменению числа молей газа. При $850^\circ C$ реакция за короткое время достигает значительной глубины. В продуктах пиролиза после одной минуты от начала реакции присутствуют почти все вышеуказанные углеводороды. В этом случае $P_{изм.}$ больше $P_{рас.}$ с самого начала опыта и разница между ними растет, что указывает на образование бензола и других конденсирующихся при обычной температуре ароматических углеводородов.

По имеющимся в настоящее время представлениям ароматизация алифатических углеводородов происходит в две фазы. В первой фазе об-

разуются низкомолекулярные моно- и диолефины, которые реагируют во второй фазе друг с другом по реакции Дильса-Альдера. Так как концентрация олефинов при пиролизе метана в любой момент опыта крайне мала и в продуктах реакции мы не обнаруживаем диолефинов трудно предполагать, что образование ароматических углеводородов здесь идет вышеуказанным путем. Кассель первый указал на важность реакции метилирования в процессе термического превращения метана. При этом, однако, он предполагал, что метилен взаимодействует только с метаном. За последние 10—15 лет было проведено широкое изучение реакции метилена (6), которое показало, что метилен способен внедряться не только в молекулу метана, но и в молекулу ряда других насыщенных, ненасыщенных и ароматических углеводородов. Причем внедрение метилена в молекулу метана идет много труднее, чем внедрение (присоединение) метилена в другие углеводородные молекулы. Было выяснено также, что взаимодействие метилена с этиленом приводит к образованию циклопропана, с пропиленом — циклобутана, с ацетиленом — метилацетиленом.

Исходя из указанного и на основании данных табл. 1, механизм пиролиза метана при 800—1100°C можно представить следующей схемой.



Согласно данной схеме, мы должны наблюдать увеличение скорости реакции разложения метана при добавке в него ряда других углеводородов. В литературе имеются данные об ускорении этой реакции при добавке в метан C_2H_6 , C_2H_4 и C_2H_2 (7).

Отмечено также, что при введении в метан ацетилена в количестве 0,3%, концентрация метилацетилена в пирогазе увеличивается почти в 10 раз. Последний мог образоваться только по реакции $\text{CH}_2 + \text{CH} \rightleftharpoons \text{CH} \cdot \text{H}_2\text{C} - \text{C} \equiv \text{CH}$.

В табл. 2 приводятся данные наших опытов по влиянию добавок трех различных углеводородов на скорость термического разложения метана. Из них видно, что этилен, пропилен и бензол в одинаковой мере ускоряет

Таблица 2

Влияние добавок на процесс термического разложения метана. Свободный объем реактора 10 мл. Температура опыта 1000°C

Подано на реакцию										Выделилось углерода мл/ч	Получено жидких углеводородов		Найдено в реакционном газе								Содержание углерода в продуктах превращения, мл/ч	% реализованного исходного метана	
CH ₄			C ₂ H ₄		C ₂ H ₆		C ₄ H ₆		Содержание углерода в исходных продуктах, мл/ч		Получено реакционно-го газа, мл/ч	мл/ч	в нем угле-родов, мл/ч	C ₂ H ₂		C ₂ H ₄		C ₂ H ₆		C ₃ H ₈			
% объем.	мл/ч	в нем угле-родов, мл/ч	% объем.	в нем угле-родов, мл/ч	% объем.	в нем угле-родов, мл/ч	% объем.	в нем угле-родов, мл/ч						% объем.	в нем угле-родов, мл/ч	% объем.	в нем угле-родов, мл/ч	% объем.	в нем угле-родов, мл/ч	% объем.			в нем угле-родов, мл/ч
100	5250	2812	—	—	—	—	—	—	2812	5187	7,2	36,6	33,8	0,14	7,8	0,77	42,7	0,46	25,6	0,16	13,3	130,4	4,6
97,8	5163	2766	2,2	124,5	—	—	—	—	2890	5502	16,8	173,1	159,8	0,145	8,6	1,4	42,5	0,63	37,1	0,3	26,5	331,3	7,0
94,7	5208	2790	5,3	312,3	—	—	—	—	3102,5	5900	82,4	390,4	390,4	0,15	9,5	1,8	43,8	0,85	53,7	0,3	28,4	648,0	11,6
96,8	5343	2862	—	—	3,2	285	—	—	3147	5685	95,1	236	217,9	0,13	7,9	1,46	45,9	0,74	40,1	0,63	57,6	512,2	8,0
98,5	5400	2793	—	—	—	—	1,5	270	3163	5291	37,3	323,5	298,6	0,15	8,5	1,3	73,7	0,62	35,2	0,08	6,8	40,0	7,2
94,6	5400	2893	—	—	—	—	5,4	987	3880	6045	389,1	939,8	867,3	0,124	8,0	1,2	77,7	0,42	27,3	0,056	5,9	1375,3	13,4

эту реакцию. На одну молекулу добавляемого углеводорода вступает в реакцию дополнительно 2—3 молекулы метана.

Таблица 3

Образование толуола из смеси метана и паров бензола. Свободный объем реактора — 12 мл

Температура реакции	Подано в реактор		Найдено в жидких продуктах реакции в %	
	метана, мл/час	бензола, мг/час	толуола	бензола и др. соединения
1000	3000	300	9,8	90,2
950	3000	300	19,4	80,6
950	3000	69	13,9	86,1
900	1000	460	18,5	81,5

При взаимодействии бензола с метиленом в числе других продуктов образуется толуол. Причем эта реакция идет с той же скоростью, что и реакция метилирования олифинов. Поэтому присутствие толуола в продуктах пиролиза смеси паров бензола с метаном может служить также доказательством справедливости предлагаемой схемы термического превращения метана. Из помещенных в табл. 3 данных по пиролизу смеси метан-бензол видно, что в определенных условиях до 20% бензола превращается в толуол.

Энергия активации процесса пиролиза, как можно заключить из схемы, должна быть равна энергии активации возникновения метилена, так как другие реакции являются быстрыми и характеризуются весьма низкими значениями энергии активации.

В предлагаемой схеме ацетилен не фигурирует, поскольку при пиролизе метана до 1100° его образуется очень мало.

Ա. Ա. ԱՆԻՍՈՆՅԱՆ

750—1100°-ում մեթանի պիրոլիզի մեխանիզմի մասին

Կատարված է 750—1100°-ում մեթանի պիրոլիզի ուսումնասիրությունն ստատիկ և շիբային տեղակայանքներում: Արված է հետևություն, որ եղված չերմային միջակայքում մեթանի պիրոլիզի պրոցեսի (համոզեն) ստադիայի զիխավոր պրոդուկտը բննգույն է և այլ արոմատիկ ախաչրածիները: Առաջարկվում է բննգույն գոյացման մեխանիզմը՝ մեթանի մեթիլային և այդ պրոցեսի բնթացում առաջացող օլիֆինների հաչորդական մեթիլման ռեակցիան: Ելնելով առաջարկված մեխանիզմից, տրվում է փորձերում նկատվող՝ մեթանի պիրոլիզի պրոցեսի կինետիկական շեղման բացատրությունը:

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

- ¹ L. Kassel, J. Amer. Chem. Soc., 54, 3949 (1932). ² Г. И. Козлов, В. Г. Кнуров, Сб. Использование твердых топлив сернистых мазутов и газа, вып. 5, Изд. «Научка», 1964. ³ А. П. Руденко, А. А. Биландин, Кинетика и катализ, вып. 4, 529—533, 1961. ⁴ J. Germain et R. Sueur, Bull. Soc. Chem. Frans. № 5, 1006—1009 (1962). ⁵ I. Schnelder, Zeit. Phys. Chem., 220, 199—209 (1962). ⁶ В. Курмсс, Химия метана, Изд. «Мир», 1966. ⁷ A. Gordon, J. Amer. Chem. Soc. 1, 395 (1948). ⁸ A. Gordon Материалы VI и VII Межд. симпозиума по горению. Изд. науч. тех. лнт. черной металлургии, стр. 129—138, М., 1963.