

УДК 547.313.2.541.127

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. А. Анисонян

О путях образования углерода при пиролизе метана в интервале  
 800 — 1100°

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

При пиролизе метана в пустой трубке до 1100°, если реакция проводится достаточно глубоко, образуются, в основном, углерод и водород. Вопрос о том, каким путем образуется углерод при пиролизе метана, есть, по сути дела, вопрос о путях превращения метана в этом процессе. Согласно (1,2), образование углерода при разложении органических веществ представляет собой процесс многостадийной дегидрополиконденсации углеобразующего материала, которым может быть как само исходное вещество, так и продукты его предварительного объемного превращения. В работах (1,2) (3), очищенный от O<sub>2</sub> и осушенный на молекулования при пиролизе метана на мелких кусочках силикагеля при 700—1000°. Было выяснено, что образование основного количества углерода происходит за счет дегидрополиконденсации самого метана на поверхности, и лишь небольшая часть углерода образуется через стадию ароматических смол. Настоящая работа посвящена изучению образования углерода в процессе пиролиза метана в пустом реакторе и в реакторах с различной насадкой. Опыты велись на струевой установке, в кварцевом реакторе. Внутренние стенки реактора и насадка предварительно покрывались углеродом посредством разложения метана при 1000°. Метан Мелитопольского месторождения, в котором практически не содержится других углеродов (менее 10<sup>-4</sup> %), очищенный от O<sub>2</sub> и осушенный на молекулярных ситах (точка росы — 65°), пройдя реометр, поступал на пиролиз. Полученные продукты проходили ловушку, погруженную в твердую углекислоту, и собирались в газометр. Количество образовавшегося углерода и жидких углеводородов определяли весовым путем. Анализ реакционного газа производился хроматографическим методом. Газообразные углеводороды, кроме метана, определялись при помощи ДИП-1, а CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> и N<sub>2</sub> на ХЛ-3. При составлении баланса углерода жидкие углеводороды принимались как бензол.

Сравнительно недавно А. А. Баладину и его ученикам (2) удалось

показать, что основным продуктом объемного разложения метана при 800—1000° являются не ацетилен и другие газообразные углеводороды, как полагали ранее, а ароматические углеводороды. Присутствующие же в газе  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$  и  $C_3H_8$  представляют собой побочный продукт поликонденсации на поверхности в углистое вещество ароматических углеводородов и метана. Однако следует отметить, что при малых степенях разложения метана, а также при разбавлении метана водородом в объеме идет образование только  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$  и следов  $C_2H_2$ , а ароматические углеводороды практически не образуются. В табл. 1 и 2 представ-

Таблица 1

Влияние величины поверхности на термическое разложение метановодородной смеси

Свободный объем реактора 6 мл. Продолжительность опыта 2 часа

Размер насадки, мм	Увеличение объема газа	Выделилось углерода, мг	Найдено в реакционном газе (объемн. %)				Суммарно: содержание углерода в газообразных продуктах превращения метана, мг	Образовалось пиролизического углерода, мг	
			$C_2H_4$	$C_2H_6$	$C_3H_8$	$C_3H_4$		за счет разложения углеводородов $C_2$ и $C_3$	за счет прямого разложения $CH_4$

Расход газа — 510 мл/час;  $T$  опыта = 1000° С  
Исходный газ:  $CH_4 = 28\%$ ;  $H_2 = 71\%$ ;  $N_2 = 1\%$  об.

Без насадки	1,16	30,8	0,228	1,483	0,019	0,1	22,8	—	—
5	1,17	45,8	0,176	0,85	0,007	0,027	12,4	41,2	4,6
2	1,2	55,2	0,162	0,653	0,003	0,01	10,0	43,6	11,6
0,25	1,26	76	0,046	0,1	0,0	0,0	2,0	51,6	25,4
Сажа уд. поверхность 100 м <sup>2</sup> /г	1,57	231,8	0,016	Следы	0,0	0,0	0,2	53,4	178,4

Расход газа — 250 мл/час;  $T$  опыта = 1100° С  
Исходный газ:  $CH_4 = 30\%$ ;  $H_2 = 69\%$ ;  $N_2 = 1\%$  об.

Без насадки	1,09	9,0	0,15	0,38	0,03	0,0	3,2	—	—
5	1,095	11,6	0,07	0,12	Следы	0,0	1,2	11,2	0,4
2	1,1	24,8	0,029	0,067	0,0	0,0	0,4	11,8	13,0
0,25	1,3	45,6	Следы	Следы	0,0	0,0	0,0	3,2	42,4

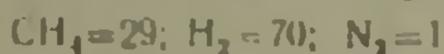
лены данные наших опытов по пиролизу метано-водородной смеси. Из них видно, что в пустом или заполненном крупной насадкой реакторе основное количество углерода образуется из углеводородов  $C_2$  и  $C_3$ , т. е. из продуктов предварительного объемного реагирования метана, а в реакторе, заполненном мелкой насадкой, наоборот, из самого метана.

Последующие опыты были выполнены на одном метане. Степень разложения метана в этих опытах достигала заметной величины — 20%. Полученные результаты представлены в табл. 3 и 4. Из этих данных видно, что при пиролизе метана в пустой трубке, если реакция идет достаточно глубоко, углерод образуется, в основном, из жидких ароматических углеводородов. Действительно, при увеличении величины реакцион-

ной поверхности (табл. 3) количество жидких углеводородов в продуктах пиролиза уменьшается, причем при небольших величинах реакционной поверхности уменьшение количества жидких углеводородов (в расчете на углерод) равно или близко прибавке веса свободного углерода. Кроме того, при увеличении расхода метана (табл. 4) количество свободного углерода не увеличивается и не остается постоянным, а умень-

Таблица 2

Влияние скорости потока на термическое разложение метановодородной смеси. Свободный объем реактора 6 мл. Реактор заполнен шариками  $d = 2$  мм, заранее покрытыми углеродом. Продолжительность опыта 2 часа. Исходный газ (объемн. %):



Скорость потока, мл/час	Выделилось углерода, мг	Найдено в реакционном газе (объемн. %)			Содержится углерода в газообразных продуктах превращения метана, мг			Суммарное содержание углерода в продуктах превращения метана, мг	Прореагировало метана, мл
		$\text{C}_2\text{H}_6$	$\text{C}_2\text{H}_4$	$\text{C}_2\text{H}_2$	$\text{C}_2\text{H}_6$	$\text{C}_2\text{H}_4$	$\text{C}_2\text{H}_2$		

$T$  опыта —  $1100^\circ\text{C}$

1000	17,0	0,03	0,0846	0,0008	0,64	1,8	0,017	19,6	36,6
1200	6,8	0,021	0,107	0,004	1,88	9,6	0,36	18,8	35,0
9100	1,8	0,012	0,076	0,004	2,34	14,8	0,8	19,6	37,0

$T$  опыта —  $1050^\circ\text{C}$

1000	30,6	0,052	0,2	0,008	1,12	4,48	0,17	36,4	68
9100	9,6	0,022	0,088	0,027	4,5	19,5	5,2	38,8	72

шается. Следовательно, углерод образуется не прямо из метана, а из продуктов его объемного превращения. Важно отметить, что расход метана в этих опытах был очень маленьким, поэтому время нагрева не могло повлиять на их результаты. Обращает на себя внимание тот факт, что с ростом величины реакционных поверхностей (до определенного предела) количество  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  увеличивается. Данное обстоятельство находится в хорошем согласии с выводами, сделанными в (1-2) о том, что основное количество этих углеводородов возникает в качестве побочного продукта поликонденсации на поверхности в углистое вещество ароматических соединений.

При пиролизе метана независимо от того, проводится ли он в пустом или заполненном насадкой реакторе, в продуктах реакции мы находим мало жидких ароматических углеводородов по сравнению с другими веществами. Это создает ложное представление о том, что этих углеводородов образуется вообще мало. На самом деле, как мы видим, термическое превращение метана до  $1100^\circ$  в пустом реакторе идет, в основном, через стадию образования жидких ароматических углеводородов. Но в силу большой скорости реакции дегидрополиконденсации ароматических углеводородов (по сравнению со скоростью их образования) последние на поверхности быстро переходят в углерод. Иначе обстоит дело, когда пиролиз метана проводится в реакторе, заполненном мелкой насадкой.

Таблица 3

Влияние величины поверхности на процесс термического разложения метана  
 Свободный объем реактора 6 мл. Продолжительность опыта 2 часа.  
 Состав исходного газа:  $\text{CH}_4 = 99\%$ ,  $\text{N}_2 = 1\%$  (об.)

Размер насадки, мм	Полано газа, мл	Получено газа, мл	Выделилось углерода, мг	Получено жидких углеводородов		Найдено в реакционном газе (объемн. %)				Содержание углерода в газобразных продуктах превращения метана, мг	Образование углерода (мг) за счет		
				мг	в ших углевода, мг	$\text{C}_2\text{H}_6$	$\text{C}_3\text{H}_8$	$\text{C}_2\text{H}_2$	$\text{C}_2\text{H}_4$		разложения жидких углеводородов	разложения углеводородов $\text{C}_2$ и $\text{C}_3$	прямого разложения метана
Скорость подачи газа — 1000 мл/час; $T$ опыта — 900 С													
Без насадки	2052	2128	0,0	50,0	46,0	0,16	0,59	0,21	0,11	25,6	0,0	0,0	0,0
5	2020	2100	30,0	9,2	8,0	0,13	1,08	0,1	0,08	32,0	30,0	0,0	0,0
2	2040	2220	66,0	7,4	6,8	0,18	1,12	0,08	0,06	34,0	39,2	0,0	26,8
0,25	2000	2560	163,6	1,4	1,4	0,12	0,48	0,0	0,02	37,4	44,6	8,2	110,8
Скорость подачи газа — 3000 мл/час; $T$ опыта — 1000 С													
Без насадки	6000	6000	0,0	10,0	9,2	0,076	0,15	0,022	0,026	18,2	0,0	0,0	0,0
5	6140	6140	12,6	1,6	1,4	0,12	0,2	0,02	0,04	26,8	7,8	0,0	4,4
2	6150	6160	31,4	0,6	0,6	0,21	0,5	0,012	0,068	51,6	8,6	0,0	22,8

Таблица 4

Влияние скорости потока на процесс термического разложения метана  
 Продолжительность каждого опыта 2 часа.  
 Реактор заполнен шариками  $d = 5$  мм. Свободный объем реактора 6 мл

Скорость потока, мл/час	Полано газа, мл	Получено газа, мл	Выделилось уг- лерода, мг	Получено жидких уг- леродородов		Найдено в реакционном газе (объемн. %) )				Содержание уг- лерода в газооб- разных продуктах превращения ме- тана, мг	Процент реагиро- вания исходного метана
				С <sub>2</sub>	и их углеро- да, мг	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>		
Состав исходного газа (объемн. %) CH <sub>4</sub> = 99; N <sub>2</sub> = 1; T опыта = 950°											
500	1000	1070	14	46	42,8	0,194	1,66	0,34	0,2	28,0	15,0
1500	3000	3090	7,4	38	35	0,14	0,2	0,3	0,2	30,6	1,4
2040	4080	4140	0,8	11	10,2	0,1	0,2	0,2	0,04	24,0	0,8
3100	6000	6000	0,0	1,6	1,4	0,056	0,09	0,2	0,01	20,2	0,7

Состав исходного газа (объемн. %): CH<sub>4</sub> = 99; N<sub>2</sub> = 1; T опыта 1000 С

1500	3064	3360	67,2	93,0	86,0	0,15	1,52	0,3	0,1	74,8	5,0
5000	10000	10120	2,94	18,0	16,6	0,045	0,22	0,05	0,04	46,0	0,8

Здесь, как следует из данных табл. 4 и в соответствии с (1-2), уг-лерод образуется, главным образом, из самого метана.

Ա. Ա. ԱՆԻՍՈՆՅԱՆ

800—1100°-ի միջակայքում մեթանի պիրոլիզի ժամանակ ածխածին զոյանալու ուղիների մասին

Աշխատանքի նպատակն է եղել պարզել թե դատարկ և ներլիցք պարունակող սեպտորներում 800—1100°-ի միջակայքում մեթանի պիրոլիզի ժամանակ ածխածնի իմնական քանակությունը որ ելույթներից է զոյանում՝ ելանյութ մեթանից. թե նրա նախապես ծաղալային փոխարկման պրո-դուկտներից:

Թևուկցիան ուսումնասիրելով S/V-ի տարրեր մեծությունը գեպտորում, ինքնակը լանգել է այն եզրակացությունը, որ դատարկ սեպտորում ածխածնի իմնական քանակությունը զոյանում է մեթանի նախապես ծաղալային փոխարկման արգասիքներից՝ ինչուկ արոմատիկ ածխաջրածին-րից: Մանր ներլիցք պարունակող սեպտորում ածխածինը զոյանում է մեթանից:

Л И Т Е Р А Т У Р А — Գ Ր Ա Վ Ա Ն Ո Ւ Մ Յ Ո Ւ Ն

1 А. П. Руденко, А. А. Баландин, Кинетика и катализ, т. II, вып. 4, стр. 529—533 (1961). 2 А. П. Руденко, А. А. Баландин, М. М. Заболоцкая, «Известия АН СССР», отд. хим. наук, № 6, стр. 989—995 (1961). 3 А. П. Руденко, А. А. Баландин, С. Я. Коган, «Известия АН СССР», отд. хим. наук, стр. 981—988 (1960). 4 П. С. Шантаревич, Б. В. Павлов, Журнал физ. химии, т. XXX, вып. 4 (1956). 5 П. А. Теснер, М. М. Полякова, С. С. Михеева, Труды ВНИИГАЗа, Переработка и использование природного га-за, вып. 40/48. Изд. «Недра», 1968.