

УДК 544.43

К ВОПРОСУ ОТНОСИТЕЛЬНО ОБРАЗОВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ C₊₂ В РЕАКЦИИ УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА

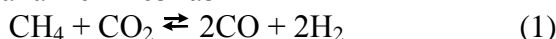
Р.В.Алиева, В.С.Гаджи-Касумов

*Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г.Мамедалиева Национальной АН Азербайджана
e-mail: anipcr@dcasc.ab.az*

Рассмотрены механизм, маршруты и основные закономерности образования углеводородов C₊₂ при риформинге метана

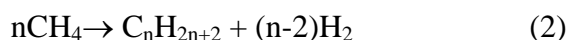
Ключевые слова: углеводороды C₊₂, конверсия метана

В реакции окислительной конверсии метана в синтез газ



на оксидных и металлических катализаторах в контактном газе зачастую идентифицируются углеводороды C₊₂ в концентрациях, не превышающих десятых долей процента [1]. Ранее [2] мы показали, что реакция (1) может протекать также и на нанокompозитах Ni на полимерной подложке. Отличительной особенностью нанокompозитов в данном случае является то, что выход углеводородов C₊₂ заметно увеличивается и достигает 2.0-2.5 %. Учитывая это обстоятельство, целесообразным является, по нашему мнению, рассмотреть литературные данные по механизму, маршрутам и основным закономерностям образования углеводородов C₊₂ при конверсии метана, в том числе и его димеризации.

Прямая конденсация метана в высшие углеводороды по уравнению:



является термодинамически очень невыгодным процессом и начинает протекать (при n=2) лишь при температуре выше 1350 °С. В отличие от этой, реакция окислительной конденсации метана с образованием высших углеводородов относится к термодинамически выгодным процессам.

Современные представления теории селективных окислительных превращений предельных углеводородов по связи C-H предусматривают ее гетеролитическую активацию при взаимодействии исходного углеводорода с нуклеофильным атомом

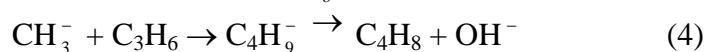
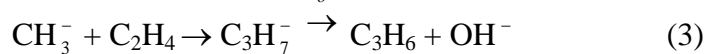
кислорода катализатора, отрывом H⁺ и образованием поверхностного карбанионного фрагмента [3-6].

Образующийся метильный радикал димеризуется в этан, который далее дегидрируется в этилен, что четко прослеживается при анализе данных по влиянию условного времени контакта на выход этана и этилена. Этан превращается в этилен по механизму окислительного дегидрирования, причем не исключается вероятность того, что этот процесс частично реализуется в газовой фазе. Прямое окислительное дегидросочетание метана в этан протекает как на поверхности катализатора, так и по гомогенному механизму [1,3]. Параллельно наблюдается образование перекисных радикалов CH₃OO*, которые являются основными предшественниками продуктов глубокого окисления: моно- и диоксида углерода по механизмам раздельного и слитного взаимодействия метана и кислорода с катализатором или цепным путем в газовой фазе.

Протон H⁺, димеризуясь, десорбируется в газовую фазу в виде молекулярного водорода или связывается на поверхностных центрах основной природы с последующим отщеплением молекулы воды и образованием кислородной вакансии. Кислород, поступающий в реакционную зону извне в молекулярном или «свободном» виде (продукт диссоциации CO₂, CO и O*), регенерирует исходное состояние катализатора, т.е. процесс образования C₊₂ углеводородов протекает по классическому окислительно-восстановительному механизму.

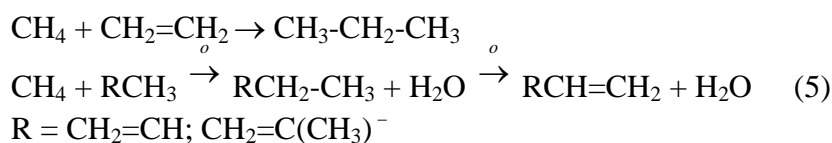
Образование C_3 и C_4 углеводородов обусловлено дальнейшими последователь-

ными реакциями радикалов CH_3^- с другими молекулами:



При этом относительные скорости взаимодействия метильного радикала с углеводородами определяются прочностью связи С-Н в углеводороде. Сокоонденсация метана с олефинами и кросс-сочетание метана (окислительное метилирование)

также термодинамически весьма благоприятны. Эти реакции можно считать, по-видимому, в большей степени ответственными за образование предельных и непредельных углеводородов $C_3 - C_4$:



В некоторых случаях увеличение выходов C_3 - C_4 углеводородов может быть обусловлено протеканием в системе реакции Фишера-Тропша, конечным результатом которой является образование углеводородов взаимодействием оксида углерода и водорода [4].

В наших экспериментах при использовании в качестве исходного сырья метана (99.6%) в контактном газе идентифицированы углеводороды C_2 и незначительные количества пропана и пропилена. Бензол и ароматические углеводороды не были обнаружены ни в одном из опытов. Отметим также в этой связи, что в опытах по углекислотному риформингу природного газа происходит заметное перераспределение углеводородных компонентов примесного характера за счет увеличения доли углеводородов C_3 - C_4 , однако ни бензол, ни толуол также не были обнаружены.

В опытах с пустым кварцевым реактором при различных значениях объемных скоростей потока метана на входе (600-1400 ч⁻¹) и температур (600-900 °С) во всех случаях на поверхности сосуда наблюдалось образование кокса, который выжигался воздухом или диоксидом углерода. В последнем случае расход CO_2 был значительно больше, чем при использовании в качестве окислителя

воздуха. При напуске в реактор смеси CH_4+CO_2 также наблюдалось зауглероживание поверхности, возрастающее с увеличением температуры, мольного соотношения метан: диоксид углерода, времени контакта исходной газовой смеси и продолжительности проведения эксперимента, однако интенсивность коксообразования была меньше, чем в опытах с использованием только метана (без диоксида углерода).

В пустом кварцевом реакторе степень превращения метана в углеводороды C^{2+} невелика, но количественно фиксируется; в реакторе, заполненном кварцевой насадкой, пренебрежимо мала. Без катализатора реакция углекислотной конверсии метана в синтез-газ практически не протекает, углеводороды C^{2+} также не образуются в количестве, превышающем соответствующую величину в каталитических опытах.

Варьирование объема катализатора с одновременным изменением свободного объема над катализатором не привело к какому-либо заметному возрастанию скорости реакции, однако в этом случае несколько увеличивалась концентрация углеводородов C_{2+} в отходящей реакционной смеси. Следовательно, если радикалы CH_3^- вылетают в объем, то с диоксидом углерода они не взаимодействуют.

ЛИТЕРАТУРА

1. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. М.: Академкнига. 2005. 525 с.
2. В.С.Гаджи-Касумов, Р.В.Алиева // Химические проблемы. 2010. № 2. С. 244.
3. Байдикова И.В., Висловский В.П., Мамедов Э.А. и др. //Кинетика и катализ. 1998. т.32. № 4. С.483.
4. Крылов О.В. Окислительные превращения метана. М.: Наука. 1998.350 с.
5. Мамедов А.Г. Автореферат дисс. на соискание ученой степени докт. хим.наук. Баку. ИТПХТ. 1991. 42 с.
6. Висловский В.П. Автореферат дисс. на соискание ученой степени докт. хим. наук. Баку. ИТПХТ. 1996. 42 с.

***METANIN KARBON OKSIDİ İLƏ KONVERSIYASI REAKSIYASINDA
C₊₂ KARBOHİDROGENLƏRİNİN ƏMƏLƏ GƏLMƏSİNƏ DAİR***

R.V.Əliyeva, V.S. Hacı-Qasımov

Metanın karbon oksidi ilə konversiyası zamanı C₊₂ karbohidrogenlərinin əmələ gəlməsinin əsas qanunauyğunluqları, proses zamanı mümkün mexanizmlər və marşrutlar araşdırılmışdır.

***ON FORMATION OF HYDROCARBONS C₊₂
IN THE REACTION OF CARBONOXIDE CONVERSION OF METHANE***

R.V.Aliyeva, V.S.Gadji-Kasumov

Mechanism, routes and the basic laws of formation of C₊₂ hydrocarbons in carbonoxide conversion of methane have been examined.