УДК 546.26, 542.97, 546.72, 542.943, 542.424

СОВМЕСТНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ МЕТАНА И ЭТАНА НА РЕЗИСТИВНОМ ФЕХРАЛЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОРОДА

© 2021 г. А. Р. Осипов¹, В. А. Борисов¹, В. Л. Темерев¹, Д. А. Шляпин^{1,*}

 1 Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН, Омск, 644040 Россия * E-mail: dash@ihcp.ru

Поступила в редакцию 19 ноября 2020 г. После доработки 3 августа 2021 г. Принята к публикации 1 октября 2021 г.

Изучено совместное превращение метана и этана при раздельной подаче холодных газовых смесей (30 об. % $\mathrm{CH_4} + 70$ об. % $\mathrm{N_2}$ (или $\mathrm{N_2} + \mathrm{O_2}$), 30 об. % $\mathrm{C_2H_6} + 70$ об. % $\mathrm{N_2}$ (или $\mathrm{N_2} + \mathrm{O_2}$)) в Т-образный реактор с резистивным фехралевым катализатором, нагретым до температуры $1000^{\circ}\mathrm{C}$. Показано, что одновременная подача в реактор смесей «метан–азот» и «этан–азот» приводит к увеличению селективности превращения метана по $\mathrm{C_3}$ -углеводородам. Предложено объяснение наблюдаемых явлений на основе предположения о реализации основного пути реакции через взаимодействие поверхностных форм метана и этана, стабилизированных в слое углеродных отложений на поверхности резистивного фехралевого катализатора. Отмечена роль углеродных отложений, формирующихся на катализаторе, в процессе стабилизации радикальных форм $\mathrm{CH_3^4}$, превращение которых протекает в направлении олигомеризации и полимеризации, в том числе в присутствии кислорода, за счет преимущественного протекания реакций развития цепи, а не окисления, ввиду того, что основная часть реакционной смеси имеет температуру, близкую к комнатной.

Ключевые слова: окислительный пиролиз метана, фехраль, резистивные катализаторы, C_1 – C_3 -углеводороды

DOI: 10.31857/S0028242121060095

Актуальной задачей для развития нефтехимии являются поиски оптимальной технологии переработки углеводородного сырья в ценные продукты. Широкое распространение СН₄ в природе в виде природного и попутного нефтяного газов, делает его перспективным сырьем для нефтехимии. Окислительная и паровая конверсия метана, по большей части, направлены на получение жидких углеводородов или метанола [1–10] Однако эти процессы протекают при повышенных давлениях и температурах, требуют сложного технологического оформления и отличаются низкой энергетической эффективностью.

Одно из перспективных направлений переработки метана и его смесей с низшими алканами связано с использованием резистивных, нагреваемых электрическим током катализаторов при подаче на них холодной газовой смеси, содержащей метан. Радикалы, образующиеся на поверхности катализатора, прежде всего метильные, уходящие в пограничный газовый слой, будут инициировать цепные процессы. Часть газа, не контактирующая с разогретым катализатором (проскок), при смешении с горячими продуктами, образовавшимися на катализаторе, будет способствовать их охлаждению (закалке) до T < 300°C.

В литературе описаны примеры исследования пиролиза низших алканов на резистивных катализаторах. Так, в работе [11] резистивным катализатором служила платиновая нить. Пиролиз метана проводили при температурах 1000–1350°С. Максимальный выход углеводородов, равный 13.4%, был

достигнут при температуре 1310°С. Авторы работ [12–14] проводили процесс пиролиза на никелевых сетках и сетках из монеля. По мнению этих авторов, при низких скоростях потока газовая пленка (пограничный слой) вокруг проволок затрудняет диффузию радикалов сквозь нее. Даже если СН3, Н' и десорбируются с поверхности, они успевают рекомбинировать в пленке с образованием вновь метана, а образующийся при рекомбинации метильных радикалов этан может легко разложиться в присутствии Н. Увеличение скорости потока способствует уменьшению толщины пограничного слоя вокруг катализаторных проволок, что облегчает выход радикалов в объем. Это приводит к образованию этана, так как продукты рекомбинации быстро охлаждаются (закаливаются) в потоке газа. И. Секине и К. Фуджимото [15] пропускали содержащую метан газовую смесь через инициирующую метильные радикалы нихромовую спираль, разогретую до 950°C. Газовая смесь, содержащая метильные радикалы, натекала затем через капилляр в кварцевую трубку, через которую проходил холодный газ, содержащий кислород. В результате реакции радикалов с кислородом образовывались оксигенаты, которые фиксировали на выходе из реактора. Известна также серия работ исследовательской группы П.Г. Цырульникова, посвященных исследованию пиролиза метана на резистивных фехралевых катализаторах [16-20]. При использовании в качестве такого катализатора фехраля, радикальные процессы пиролиза метана локализуются у поверхности катализатора и в приповерхностном газовом слое. При соприкосновении приповерхностного газового слоя с газовой смесью других углеводородов, например С2, С3, С4... возможно их вовлечение в радикальные цепные превращения с метаном [11, 21, 22].

Настоящая работа направлена на исследование возможности совместного превращения метана с другими углеводородами и посвящена изучению взаимодействия метана и этана в присутствии резистивных катализаторов на основе фехраля, способность которых активировать метан была описана ранее [16, 19, 20].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фехралевая (FeCrAl) проволока использовалась в качестве резистивного катализатора для активаВставка для термопары

Секция 1

Пирометр

Вход 2

Рис. 1. Схема реактора для реакции совместного превращения метана с С₂-углеводородами [13].

ции метана в наших предыдущих исследованиях [18, 19]. Исходный металлический сплав содержал 70% железа, 22% хрома, 6% алюминия и порядка 2% других примесей и представлял собой проволоку диаметром 1 мм. Проволоку из резистивного сплава разрезали на стержни длиной 30 см, скручивали в спирали диаметром 7 мм, обезжиривали спирали в ацетоне и прокаливали в муфельной печи при температуре 1000°С в течение 12 ч. В результате высокотемпературной обработки поверхность фехраля становилась шероховатой [18, 19] и неоднородной по морфологии, на ее поверхности формировались островки корунда (α-Al₂O₃) и гематита.

Обработанную фехралевую спираль помещали в двухсекционный проточный реактор (рис. 1) и проводили эксперимент по превращению метана и этана. Реактор состоял из двух секций, представляющих собой кварцевые трубки с внутренним диаметром 13 мм и 20 мм соответственно, соединенные под прямым углом во избежание прямого нагрева C_2 -углеводорода от спирали. Фехраль помещали в

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 6 2021

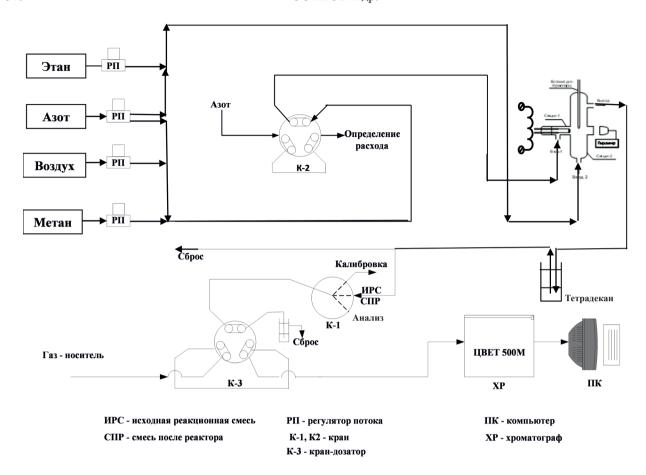


Рис. 2. Схема установки для реакции совместного превращения метана с С2-углеводородами.

секцию 1 реактора. Оба конца спирали соединяли с контактами, присоединенными к источнику электрического тока. При подаче переменного электрического тока фехралевая спираль разогревалась вследствие выделения джоулева тепла. Температуру спирали контролировали при помощи оптического пирометра ПД-10 (ОАО «Эталон», г. Омск) с лазерным наведением. Принципиальная схема исследовательской установки представлена на рис. 2.

Содержание остаточных реакционных газов (метана и этана) и продуктов реакции (этилена, ацетилена, C_3 - и C_4 -углеводородов) определяли хроматографически в следующих условиях: капиллярная колонка (30 м), неподвижная фаза — SiO_2 , газ-носитель — азот, давление перед колонкой $101.3~\mathrm{k\Pi a}$, температура колонки — $50^{\circ}\mathrm{C}$, пламенно-ионизационный детектор (ПИД), питание ПИД — воздух (300 мл/мин) и водород (30 мл/мин).

Степени превращения метана и этана рассчитывали по данным хроматографического анализа в соответствии с формулой, %:

$$X_{C_x H_y} = \frac{C_{C_x H_y}^0 - C_{C_x H_y}^{\text{act}}}{C_{C_x H_y}^0} \times 100,$$

где $X_{\mathrm{C}_x\mathrm{H}_y}$ — степень превращения метана или этана, %; $C_{\mathrm{C}_x\mathrm{H}_y}^0$ — исходная концентрация соответствующего компонента, об. %; $C_{\mathrm{C}_x\mathrm{H}_y}^{\mathrm{act}}$ — текущая концентрация соответствующего компонента, об. %.

Азот использовали как внутренний стандарт при оценке изменения объема реакционной смеси. Селективность по продуктам реакции рассчитывали в соответствии со следующей формулой:

$$S_{\text{product}} = \frac{v_{\text{C}}^{\text{product}} C_{\text{product}}^{\text{act}}}{2C_{\text{C}_{2}\text{H}_{6}}^{0} X_{\text{C}_{2}\text{H}_{6}} + C_{\text{CH}_{4}}^{0} X_{\text{CH}_{4}}} \times 100,$$

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 6 2021

D-0-	Состав газов, подаваемых в реактор		
Этап	вход 1	вход 2	
1	$N_2 + O_2 - 200$ мл/мин	C_2H_6-60 мл/мин	
		$N_2 - 140$ мл/мин	
2	CH ₄ – 60 мл/мин	C_2H_6 — 60 мл/мин	
	$N_2 + O_2 - 140$ мл/мин	$N_2 - 140$ мл/мин	
3	${ m CH_4} - 60$ мл/мин	$N_2 - 200$ мл/мин	
	$N_2 + O_2 - 140$ мл/мин		

Таблица 1. Составы газовых смесей, подаваемых в реактор

где $S_{\rm product}$ — селективность по продукту реакции (этилен, ацетилен, C_3 и C_4), %; $C_{\rm product}^{\rm act}$ — текущая концентрация продукта реакции, об. %; $v_{\rm C}^{\rm product}$ — число молей углерода в 1 моль продукта реакции, мол %.

Содержание других продуктов превращения количественно не оценивали в силу отсутствия возможности контроля с помощью хроматомасспектрометрии. Эти продукты представляли собой в основном, углеродные отложения на поверхности катализатора, С5-углеводороды и их более тяжелые аналоги, их кислородсодержащие производные. Наблюдали также выделение водорода, выход его находился на уровне 2-5% в расчете на превращенный метан, однако выбранный хроматографический режим не позволял одновременно фиксировать H_2 и целевые продукты (C_1 – C_4 -углеводороды) Углеродные отложения очень прочно связаны с фехралевым катализатором, что делает невозможным их количественное отделение. С5-углеводороды и их более тяжелые аналоги поглощались при прохождении смеси после реактора через ловушку с тетрадеканом, их количественное определение было также затруднено в силу малого их содержания. Кислородсодержащие продукты (главным образом СО и СО2, Н2О), в основном, концентрировались в колонке в условиях хроматографического анализа, оценка их качественного и количественного состава была также затруднена в силу малого их количества, высоких времен удерживания и низкой чувствительности детектора в выбранных условиях.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Эксперимент по совместному превращению метана и этана в присутствии кислорода проводили в

три этапа, варьируя составы подаваемых в реактор, через входы 1 и 2, смесей (табл. 1, рис. 2.). На первом этапе в секцию 1 подавали азот с добавкой воздуха со скоростью 200 мл/мин. Концентрацию кислорода в азоте задавали равной 2.0 или 3.3 об. %. Температуру спирали, размещенной в данной секции, задавали 1000°С и поддерживали постоянной, контролируя ее с помощью пирометра. Одновременно в секцию 2 со скоростью 200 мл/мин подавали газовую смесь, содержащую 30 об. % этана в азоте. В области смешения двух потоков вблизи спирали проходила реакция превращения этана. Продукты превращения анализировали на выходе из реактора.

На втором этапе на вход 1 подавали смесь 30 об. % метана и 2.0 (или 3.3) об. % кислорода в азоте, также со скоростью 200 мл/мин. При этом фиксировали концентрацию метана, C_2 -, C_3 - и C_4 -углеводородов, а также кислорода и водорода в выходящей из реактора газовой смеси.

На третьем этапе на вход 1 также подавали смесь метана, кислорода и азота, а в секцию 2 – чистый азот со скоростью ранее подаваемой смеси, и фиксировали продукты превращения метана. Результаты проведенных экспериментов представлены ниже.

Как видно из данных (табл. 2) добавление небольших количеств кислорода (2.0 и 3.3 об. %) к азоту при проведении эксперимента в отсутствие метана (этап 1) приводит к увеличению конверсии этана на 12 и 24 отн. % соответственно. Очевидно, наблюдаемое увеличение конверсии можно связать с вовлечением в превращение кислорода, вступающего во взаимодействие с этаном в присутствии резистивного катализатора [11, 12, 14, 15]. Присут-

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 6 2021

Таблица 2. Влияние концентрации кислорода на конверсию метана и этана (в отн. %)

Смесь	Без О2	$CH_4/O_2 = 15/1$	$CH_4/O_2 = 9/1$
Этан (этап 1)	21.0	23.4	26.1
Метан (этап 2)	1.5	2	3.3
Этан (этап 2)	19.1	22.7	25.7
Метан (этап 3)	1.5	2.5	4.6

Таблица 3. Селективность продуктов реакции совместного превращения метана и этана при температуре 1000°C

Этап	Компонент	Без О2	$CH_4/O_2 = 15/1$	$CH_4/O_2 = 9/1$	Соотношения между компонентами смеси		понентами
1	Метан	10.0	9.1	7.3	1		10
	Этилен	59.9	54.6	48.0	6		60
	Ацетилен	22.0	13.4	9.8	2	6	
	C_3	1.1	1.0	0.8			1
	C_4	4.6	2.4	1.8		1	
2	Этилен	62.6	53.7	49.3			20
	Ацетилен	14.2	7.3	5.0		3	
	C_3	3.8	2.8	2.3			1
	C_4	5.8	2.7	1.9		1	
3	Этан	24.9	16.1	15.6			
	Этилен	10.8	11.6	15.5			
	Ацетилен	0.2	0.6	1.1			
	C_3	0.6	0.9	1.4			

ствие кислорода приводит также и к изменению состава газообразных продуктов реакции (табл. 3).

При проведении эксперимента без кислорода в продуктах реакции появляется метан, присутствие которого можно связать с диссоциацией молекул этана на резистивном катализаторе с образованием метильных радикалов [23, 24] (термическая диссоциация этана в объеме смеси в условиях эксперимента маловероятна, так как подаваемые в реактор газовые потоки имеют температуру, близкую к комнатной, за исключением небольшого объема вблизи спирали резистивного катализатора, нагретой до температуры 1000°С); селективность по метану достигает 10%. Основные продукты реакции – этилен, образующийся в количествах, превышающих метан в 6 раз, и ацетилен, количество которого в 2.2 раза больше, чем метана. В продуктах реакции присутствуют также С₃-углеводороды в количестве, в ~10 раз меньшем, чем количество образующегося метана, и С₄-углеводороды, которых образуется в ~2 раза меньше.

Введение кислорода способствует развитию реакций образования тяжелых углеводородов; их доля, рассчитываемая как разница между количеством этана, пошедшим на образование метана, C_{2} -, C_{3} - и C_{4} -углеводородов, и общим количеством превращенного этана, возрастает в 8 и 14 раз при концентрациях кислорода 2.0 и 3.3 об. % Соответственно. В то же время, механизм окислительного пиролиза этана [25], приводящий к образованию метана, C_2 -, C_3 - и C_4 -углеводородов не меняется, в пользу чего свидетельствуют значения селективности. Действительно, как показывают данные, между количествами образующихся углеводородов, вне зависимости от присутствия кислорода в смеси, существуют устойчивые соотношения, определяемые последовательностью их превращений. Так, количества образующихся этилена, ацетилена и метана находятся в соотношении 6:2:1; общее количество образующихся С₄-углеводородов и количество ацетилена связаны приблизительным мольным соотношением 6:1; количества образующихся

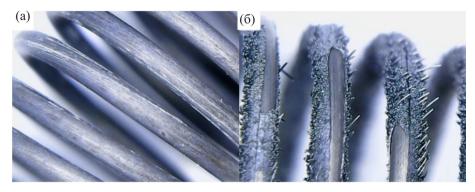


Рис. 3. Фотография исходного образца фехралевого катализатора (а) и образца с отложениями углерода после совместного превращения метана и этана в присутствии O₂ (б).

этилена, метана и C_3 -углеводородов — приблизительным соотношением 60:10:1.

При проведении эксперимента в условиях, когда оба потока, входящих в реактор, содержат углеводороды (этап 2), общая величина степени превращения этана остается приблизительно на том же vровне, но заметно меняется качественный состав продуктов реакции. В 3 раза возрастает отношение $C_3:C_2H_4$, с 1:60 до 1:20, и мы также видим, что это соотношение является устойчивым, не зависит от присутствия кислорода в реакционной смеси, и отражает тот факт, что этилен является предшественником С₃-углеводородов в цепочке превращений. Устойчиво воспроизводится также соотношение между количествами образующегося ацетилена и C_4 -углеводородов, равное 3:1, что дает также, основания предполагать, что С₄-углеводороды являются продуктом димеризации присутствующих на поверхности катализатора ацетиленовых форм.

При подаче в реактор метана, в отсутствие этана (этап 3) определенных устойчивых соотношений между продуктами реакции не выявлено, можно отметить тенденцию к росту доли этилена, ацетилена и С₃-углеводородов с увеличением содержания кислорода в реакционной смеси, а также существенно более высокую долю нецелевых продуктов, к каковым относится отлагающийся на поверхности фехралевой проволоки углерод (рис. 3) и образующиеся в присутствии кислорода оксиды углерода.

На основе анализа состава продуктов реакции можно предположить протекание следующей цепи превращений на поверхности резистивного ката-

лизатора и в объеме вблизи него. Как уже было описано ранее для пиролиза метана на фехралевом катализаторе [19], активными центрами резистивного фехралевого катализатора являются ион-радикалы кислорода, существующие на поверхности корунда и гематита на окисленном фехрале. Они являются дегидрирующими агентами и в указанном интервале температур участвуют в реакциях отрыва водорода с образованием метильных радикалов, которые частично десорбируются в газовую фазу. Метильные радикалы в газовой фазе рекомбинируют с образованием этана и участвуют в развитии цепных реакций. Кислород, при наличии его в реакционной смеси, реокисляет поверхность катализатора, регенерируя активные кислородные центры. Кислород газовой фазы выступает дегидрирующим агентом для этана, т.е. в газовой фазе протекают реакции отрыва водорода от этана с образованием радика- ла $C_2H_5^{\bullet}$, а затем и этилена.

Этан, адсорбируясь на поверхности фехралевого резистивного катализатора (1), дегидрируется до этилена (2) и, далее, до ацетилена (3). Димеризация адсорбированных форм ацетилена приводит к образованию C_4 -углеводородов (уравнения (4)–(6), (24), (25)), а диссоциация – к образованию СН-форм (7) и, далее – метана (уравнения (9), (10), (16)). Углеводороды C_3 образуются путем взаимодействия поверхностных форм этилена и метана ((11)–(14), (26)–(28)). Введение в смесь метана увеличивает количество образующихся из него метильных и метиленовых форм, что и выражается в увеличении доли C_3 -углеводородов ((9)–(16)). Присутствие кислорода в реакционной смеси можно, отнести,

скорее, к факторам, оказывающим негативное влияние, т.к. при незначительном увеличении степени превращения происходит снижение доли целевых С₃- и С₄-углеводородов, возрастание количества отлагающегося углерода и оксидов углерода ((17), (18), (20), (21)). Процессу образования углерода. по-видимому, способствует и взаимодействие адсорбированных форм кислорода и водорода на поверхности катализатора, приводящее к удалению воды, и способствующее развитию процессов взаимодействия адсорбированных углеводородных форм и образованию полииновых структур, из которых, далее, формируются частицы углерода. Процесс формирования углеродных отложений. по-видимому, протекает согласно моделям, описанным в работах Словецкого [26] и Крестинина [27].

$C_{2}^{11_{2}}(adc) \leftrightarrow C_{2}^{11_{2}}(1),$	(23)
C_4H_6 (аде) \leftrightarrow C_4H_6 (г),	(24)
C_4H_8 (аде) \leftrightarrow C_4H_8 (г),	(25)
C_3H_8 (аде) \leftrightarrow C_3H_8 (г),	(26)
C_3H_6 (аде) \leftrightarrow C_3H_6 (г),	(27)
C_3H_4 (аде) \leftrightarrow C_3H_4 (г),	(28)
H_2 (аде) \leftrightarrow H_2 (г),	(29)
CO (ад c) \leftrightarrow CO (Γ)	(30)
CO_2 (адс) \leftrightarrow CO_2 (г),	(31)
2H (адс) +O (адс) \rightarrow H ₂ O (адс),	(32)
H_2O (адс) $\rightarrow H_2O$ (г).	(33)

 C_2H_2 (алс) \leftrightarrow C_2H_2 (г)

(23)

$$\begin{array}{c} C_2H_6 \ (\Gamma) \leftrightarrow C_2H_6 \ (a\pi c), & (1) \\ C_2H_6 \ (a\pi c) \leftrightarrow C_2H_4 \ (a\pi c) + 2H \ (a\pi c), & (2) \\ C_2H_4 \ (a\pi c) \leftrightarrow C_2H_2 \ (a\pi c) + 2H \ (a\pi c), & (3) \\ 2C_2H_2 \ (a\pi c) \leftrightarrow C_4H_4 \ (a\pi c), & (4) \\ C_4H_4 \ (a\pi c) + 2H \ (a\pi c) \leftrightarrow C_4H_6 \ (a\pi c), & (5) \\ C_4H_6 \ (a\pi c) + 2H \ (a\pi c) \leftrightarrow C_4H_8 \ (a\pi c), & (5) \\ C_4H_6 \ (a\pi c) + 2H \ (a\pi c) \leftrightarrow C_4H_8 \ (a\pi c), & (6) \\ C_2H_2 \ (a\pi c) \leftrightarrow 2CH \ (a\pi c), & (7) \\ CH \ (a\pi c) \leftrightarrow C \ (a\pi c) + H \ (a\pi c), & (8) \\ CH \ (a\pi c) \leftrightarrow C \ (a\pi c) + H \ (a\pi c), & (8) \\ CH \ (a\pi c) \leftrightarrow H \ (a\pi c) \leftrightarrow CH_2 \ (a\pi c), & (10) \\ CH_2 \ (a\pi c) \leftrightarrow H \ (a\pi c) \leftrightarrow CH_3 \ (a\pi c), & (11) \\ CH_2 \ (a\pi c) \leftrightarrow H \ (a\pi c) \rightarrow C_3H_7 \ (a\pi c), & (12) \\ CH_4 \ (a\pi c) \leftrightarrow CH_2 \ (a\pi c) \rightarrow U^2 \ C_3H_6 \ (a\pi c), & (13) \\ CH_4 \ (a\pi c) \leftrightarrow CH_4 \ (a\pi c) \leftrightarrow 2H \ (a\pi c), & (14) \\ CH_4 \ (\Gamma) \leftrightarrow CH_4 \ (a\pi c), & (15) \\ CH_4 \ (a\pi c) \leftrightarrow CH_3 \ (a\pi c), & (16) \\ CH_4 \ (a\pi c) \leftrightarrow CH_3 \ (a\pi c), & (17) \\ CH_4 \ (a\pi c) \leftrightarrow CH_3 \ (a\pi c), & (17) \\ CH_4 \ (a\pi c) \leftrightarrow CH_3 \ (a\pi c), & (17) \\ CH_4 \ (a\pi c) \leftrightarrow CH_3 \ (a\pi c), & (17) \\ CH_4 \ (a\pi c) \leftrightarrow CH_3 \ (a\pi c), & (18) \\ CH_4 \ (a\pi c) \rightarrow H_2 \ (a\pi c), & (19) \ (a\pi c) \\ CH_4 \ (a\pi c) \rightarrow H_2 \ (a\pi c), & (19) \ (a\pi c) \\ CH_4 \ (a\pi c) \rightarrow H_2 \ (a\pi c), & (19) \ (a\pi c) \\ CH_4 \ (a\pi c) \rightarrow H_2 \ (a\pi c), & (19) \ (a\pi c) \\ CH_4 \ (a\pi c) \rightarrow H_2 \ (a\pi c), & (19) \ (a\pi c) \\ CH_4 \ (a\pi c) \rightarrow H_2 \ (a\pi c), & (19) \ (a\pi c) \\ CH_4 \ (a\pi c) \rightarrow H_2 \ (a\pi c), & (19) \ (a\pi c) \\ CH_4 \ (a\pi c) \rightarrow H_2 \ (a\pi c), & (19) \ (a\pi c) \\ CH_4 \ (a\pi c) \rightarrow H_2 \ (a\pi c), & (19) \ (a\pi c) \\ CH_4 \ (a\pi c) \rightarrow H_2 \ (a\pi c), & (19) \ (a\pi c) \\ CH_4 \ (a\pi c) \rightarrow H_2 \ (a\pi c), & (19) \ (a\pi c) \\ CH_4 \ (a\pi c) \rightarrow H_2 \ (a\pi c), & (19) \ (a\pi c) \\ CH_4 \ (a\pi c) \rightarrow H_2 \ (a\pi c), & (19) \ (a\pi c) \\ CH_4 \ (a\pi c) \rightarrow H_2 \ (a\pi c), & (19) \ (a\pi c) \\ CH_4 \ (a\pi c) \rightarrow H_2 \ (a\pi c), & (19) \ (a\pi c) \\ CH_4 \ (a\pi c) \rightarrow H_2 \ (a\pi c), & (19) \ (a\pi c) \\ CH_4 \ (a\pi c) \rightarrow H_2 \ (a\pi c), & (19) \ (a\pi c) \\ CH_4 \ (a\pi c) \rightarrow H_2 \ (a\pi c), & (10) \ (a\pi c) \\ CH_4 \ (a\pi c) \rightarrow H_2 \ (a\pi c), & (10) \ (a\pi c) \\ CH_4 \ (a\pi c) \rightarrow H_2 \ (a\pi c), & (10) \ (a\pi c) \\ CH_4 \ (a\pi c) \rightarrow H_2 \$$

(20)

(21)

(22)

C (адc) + O^- (адc) \rightarrow CO (адc)

CO (адс) + O^- (адс) $\rightarrow CO_2$ (адс)

 C_2H_4 (адс) \leftrightarrow C_2H_4 (г),

Данная схема превращений во многом совпадает с представленной в литературе для процесса окислительного пиролиза легких углеводородов (метана, этана), однако имеется и ряд отличий. В частности, как указывалось в работах Flevs [28, 29], Holmen [30], M. Bistolfi [31], J.A. Sofranko [32], введение кислорода рассматривалось как мера, предотвращающая зауглероживание, в то время как в нашем случае кислород, наоборот, способствует образованию углеродных отложений, о чем свидетельствует фотография отработанного катализатора. С другой стороны, Holmen [30] сообщал о негативном влиянии добавления этана и пропана на селективность окислительного пиролиза метана по С2-углеводородам за счет преимущественного превращения допантов в углерод. Полученные нами данные свидетельствуют о том, что за образование углерода в большей степени ответственен метан. Реализация стадийного окислительно-восстановительного механизма, предполагающего окислительное превращение углеводородов на активных центрах, содержащих кислород, с образованием радикалов СН₃, С₂Н₅, в случае резистивного катализа затруднена, ввиду быстрого покрытия поверхности катализатора углеродом. Развитие радикальных процессов в объеме реактора также затруднено, т.к. основная часть реакционных потоков имеет температуру, близкую к комнатной. Соответственно, основные превращения развиваются на поверхности углеродных отложений, способных стабилизировать радикалы, образующиеся при термической диссоциации углеводородов на поверхности, разогретой до 1000°C. Сам же углерод, как известно [33, 34], является катализатором разложения углеводородов на углерод и водород, а также способствует образованию С2-углеводородов. Отлагающийся на поверхности катализатора углерод, чаще всего, является графитоподобным, что является главным фактором стабилизации радикальных форм, обеспечивая взаимодействие неспаренных электронов образующихся радикалов с делокализованной электронной плотностью графеновых слоев [35, 36]. Поскольку основная часть реакционной смеси имеет температуру близкую к комнатной, реакции окисления развиваются в меньшей степени, нежели радикальные реакции роста цепи, что и приводит к наблюдаемым нами результатам, зауглероживанию поверхности катализатора, отложению углерода на поверхности реакционной зоны кварцевого реактора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследования совместного превращения холодных газовых смесей 30%СН₄ +N₂, 30%С₂H₆+N₂ на разогретом до температуры 1000°С резистивном фехралевом катализаторе установлено, что продукты превращения этана и смеси «метан + этан» находятся в устойчивых количественных соотношениях, не зависящих от присутствия кислорода в газовой смеси. Существование этих устойчивых соотношений позволило сделать предположения о последовательности протекающих превращений углеводородов, которая отличается от описанной в литературе для процесса окислительного пиролиза легких углеводородов (метана, этана). Эти отличия заключаются в преимущественном протекании в присутствии кислорода реакций олигомеризации и полимеризации, а не реакций окисления и обусловлены каталитическим эффектом углеродных отложений и ограниченностью зоны высокой температуры, в которой могли бы развиваться радикальные реакции окисления, а также небольшим объемом вблизи спирали катализатора. Протекание реакций в слое углеродных отложений повышает вероятность взаимодействия радикальных форм метана и этана с образованием C_3 -углеводородов.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Осипов Алексей Романович, м.н.с, ORCID: https://orcid.org/0000-0001-6599-6417

Борисов Вадим Андреевич н.с., к.х.н., ORCID https://orcid.org/0000-0001-6289-8029

Темерев Виктор Леонидович, н.с., к.х.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-4524-4178

Шляпин Дмитрий Андреевич с.н.с., к.х.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0001-6280-9292

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект AAAA-A21-121011390009-1).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Christian E.B., Lødeng R., Holmen A.* A review of catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas with emphasis on reaction mechanisms over transition metal catalysts // Appl. Catal. A: Gen. 2008. V. 346. P. 1–27. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.05.018
- Holmen A. Direct conversion of methane to fuels and chemicals // Catal. Today 2009. V. 142. P. 2–8. https:// doi.org/10.1016/j.cattod.2009.01.004
- 3. *Gao Z., Zhang J., Wang R.* Formation of hydrogen in oxidative coupling of methane over BaCO₃ and MgO catalysts // J. Nat. Gas Chem. 2008. V. 17. P. 238–241. https://doi.org/10.1016/S1003-9953(08)60057-2
- Dedov A.G., Loktev A.S., Moiseev I.I., Aboukais A., Lamonier J.-F., Filimonov I.N. Oxidative coupling of methane catalyzed by rare earth oxides: Unexpected synergistic effect of the oxide mixtures // Appl. Catal. A: Gen. 2003. V. 245. P. 209–220. https://doi.org/10.1016/ S0926-860X(02)00641-5
- Gambo Y., Jalil A.A., Triwahyono S., Abdulrasheed A.A.
 Recent advances and future prospect in catalysts for
 oxidative coupling of methane to ethylene: A review //
 J. Ind. Eng. Chem. 2018. V. 59. P. 218–229. https://doi.
 org/10.1016/j.jiec.2017.10.027
- Fang T., Yeh C. Interactions of methane with ThO₂SiO₂ surface at 1073 K // J. Catal. 1981. V. 69. P. 227–229. https://doi.org/10.1016/0021-9517(81)90149-4

- Aparicio L.M., Rossini S.A., Sanfilippo D.G., Rekoske J.E., Trevino A.A., Dumesic J.A. Microkinetic analysis of methane dimerization reaction // Ind. Eng. Chem. Res. 1991. V. 30. P. 2114–2123. https://doi.org/10.1021/ ie00057a009
- 8. *Sokolovskii V.D., Aliev S.M., Buyevskaya O.V., Davydov A.A.* Type of hydrocarbon activation and nature of active sites of base catalysts in methane oxidative dehydrodimerization // Catal. Today. 1989. V. 4. P. 293–300. https://doi.org/10.1016/0920-5861(89)85025-4
- Fujimoto K., Sekine Y. Low temperature direct oxidation of methane to methanol // Studies in Surface Science and Catalysis. 1997. V. 107. P. 63–66. https://doi.org/10.1016/s0167-2991(97)80317-5
- 10. *Sekine Y., Fujimoto K.* Low-Temperature direct conversion of methane to methanol with filament wire initiation method // Energy & Fuels. 1996. V. 10. P. 1278–1279. https://doi.org/10.1021/ef960009f
- 11. Sun Q., Tang Y., Gavalas G. Methane Pyrolysis in a Hot Filament Reactor // Energy & Fuels. 2000. V. 14. P. 490–494. https://doi.org/10.1021/ef9901995
- 12. *Quah E.B.H., Li C.Z.* Effects of radical desorption on catalyst activity and coke formation during the catalytic pyrolysis and oxidation of light alkanes // Applied Catalysis A: General. 2003. V. 250. № 1. P. 83–94. https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00288-6
- 13. *Quah E.B.H., Mathews J.F., Li C.Z.* Interinfluence between reactions on the catalyst surface and reactions in the gas phase during the catalytic oxidation of methane with air // Journal of Catalysis. 2001. V. 197. № 2. P. 315–323. https://doi.org/10.1006/jcat.2000.3080
- 14. *Quah E.B.H., Li C.Z.* Roles of desorbed radicals and reaction products during the oxidation of methane using a nickel mesh catalyst // Applied Catalysis A: General. 2004. V. 258. № 1. C. 63–71. https://doi.org/10.1016/j. apcata.2003.08.023
- Секине И., Фуджимото К. Новый метод прямой конверсии метана // Кинетика и катализ. 1999. № 3. С. 327.
- 16. Sigaeva S.S., Temerev V.L., Kuznetsova N.V., Tsyrulni-kov P.G. Methane pyrolysis on deposited resistive MeO_x/carborundum catalysts, where MeO_x is MgO, CaO, MgO/Al₂O₃, MgO/ZrO₂, CaO/Al₂O₃, and CaO/ZrO₂ // Catal. Ind. 2017. V. 9. P. 277–282. https://doi.org/10.1134/S2070050417040080
- Sigaeva S.S., Temerev V.L., Kuznetsova N.V., Tsyrulnikov P.G. Pyrolysis of methane on oxide catalysts supported by resistive fechral and carborundum // Catal. Ind. 2017. V. 9. P. 181–188. https://doi.org/10.1134/ S2070050417030114
- 18. Sigaeva S.S., Tsyrul'nikov P.G., Shlyapin D.A., Dorofeeva T.S., Voitenko N.N., Vershinin V.I., Davletkil'deev N.A., Kuznetsov G.B., Kanashenko S.L. Catalysts of

- methane pyrolysis: Pretreatment and study of Fechral support // Russ. J. Appl. Chem. 2009. V. 82. P. 307–311. https://doi.org/10.1134/S1070427209020268
- Sigaeva S.S., Temerev V.L., Borisov V.A., Tsyrul'nikov P.G.
 Pyrolysis of methane on fechral resistive catalyst with
 additions of hydrogen or oxygen to the reaction mixture // Catal. Ind. 2015. V. 7. P. 171–174. https://doi.
 org/10.1134/S2070050415030101
- Sigaeva S.S., Likholobov V.A., Tsyrul'nikov P.G. Pyrolysis of methane on a heat-treated FeCrAl coil heated with electric current // Kinet. Catal. 2013. V. 54. P. 199–206. https://doi.org/10.1134/S0023158413010126
- Pogosyan N.M., Pogosyan M.D., Strekova L.N., Tavadyan L.A., Arutyunov V.S. Effect of the concentrations of methane and ethylene on the composition of the products of their cooxidation // Russ. J. Phys. Chem. B. 2015. V. 9. P. 218–222. https://doi.org/10.1134/S1990793115020104
- Pogosyan N.M., Pogosyan M.D., Shapovalova O.V., Nikitin A.V., Arutyunov V.S. Activation of the radical-promoted conversion of light hydrocarbons by the products of a rich methane flame // Russ. J. Phys. Chem. B. 2016. V. 10. P. 907–911. https://doi.org/10.1134/ S1990793116060075
- 23. *Xia X.*, *Gao Y*. Depletion of 13C in residual ethane and propane during thermal decomposition in sedimentary basins // Org. Geochem. 2018. V. 125. P. 121–128. https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2018.09.003
- 24. *Shinde V.M.*, *Pradeep P.* Detailed gas-phase kinetics and reduced reaction mechanism for methane pyrolysis involved in CVD/CVI processes // J. Anal. Appl. Pyrolysis 2021. V. 154. N 104998. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2020.104998
- 25. *Naik C.V.*, *Dean A.M.* Detailed kinetic modeling of ethane oxidation // Combust. Flame. 2006. V. 145. P. 16–37. https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2005.12.006
- 26. *Krestinin A.V.* Detailed modeling of soot formation in hydrocarbon pyrolysis // Combust. Flame. 2000. T. 121. № 3. C. 513–524. https://doi.org/10.1016/S0010-2180(99)00167-4
- 27. Slovetskii D.I., Mankelevich Yu.A., Slovetskii S.D., Rakhimova T.V. Mathematical modeling of the plasma-chemical pyrolysis of methane // High Energy Chemistry. 2002. T. 36. № 1. C. 44–52. https://doi.org/10.1023/A:1013600628538
- 28. *Fleys M., Simon Y., Marquaire P.-M.* Discussion on the oxidative and the pyrolysis routes of the CH₃ radicals in the partial oxidation of methane over La₂O₃ // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2007. V. 79. P. 259–267. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2006.09.001
- 29. Fleys M., Shan W., Simon Y., Marquaire P.M. Detailed kinetic study of the partial oxidation of methane over La₂O₃ catalyst. Part 1: Experimental results // Ind. Eng.

- Chem. Res. 2007. V. 46. P. 1063–1068. https://doi.org/10.1021/ie060342z
- 30. Holmen A., Olsvik O., Rokstad O.A. Pyrolysis of natural gas: chemistry and process concepts // Fuel Process. Technol. 1995. V. 42. P. 249–267. https://doi.org/10.1016/0378-3820(94)00109-7
- 31. Bistolfi M., Fornasari G., Molinari M., Palmery S., Dente M., Ranzi E. Kinetic model for methane oxidative coupling reactors // Chem. Eng. Sci. 1992. V. 47. P. 2647–2652. https://doi.org/10.1016/0009-2509(92)87107-2
- 32. Sofranko J.A., Leonard J.J., Jones C.A. The oxidative conversion of methane to higher hydrocarbons // J. Catal. 1987. V. 103. P. 302–310. https://doi.org/10.1016/0021-9517(87)90122-9

- 33. *Muradov N.* Catalysis of methane decomposition over elemental carbon // Catal. Commun. 2001. V. 2. P. 89–94. https://doi.org/10.1016/S1566-7367(01)00013-9
- 34. Lee E.K., Lee S.Y., Han G.Y., Lee B.K., Lee T.-J., Jun J.H., Yoon K.J. Catalytic decomposition of methane over carbon blacks for CO₂-free hydrogen production // Carbon N. Y. 2004. V. 42. P. 2641–2648. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.06.003
- 35. Mandeltort L., Choudhury P., Johnson J.K., Yates J.T. Methyl radical reactivity on the basal plane of graphite // J. Phys. Chem. C. 2012. V. 116. P. 18347–18357. https://doi.org/10.1021/jp3063367
- 36. Sharma A.R., Schneider R., Toussaint U., Nordlund K. Hydrocarbon radicals interaction with amorphous carbon surfaces // J. Nucl. Mater. 2007. V. 363–365. P. 1283–1288. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.01.180