

УДК 665.6.:665.66

**ПРЕВРАЩЕНИЯ АЦЕТИЛЕНА ПРИ МЕХАНООБРАБОТКЕ
В ПРИСУТСТВИИ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ****Сурков В.Г., Савельев В.В., Головкин А.К.***ФБУН «Институт химии нефти СО РАН», Томск, e-mail: sur@ipc.tsc.ru*

Эксперименты по механоактивации ацетилена в присутствии УДП Zn, Ni, W показали, что происходит его каталитические превращения. В результате образуются водород, метан, этан, бутан и бензол. Наибольшее количество бензола и бутана образуется в присутствии УДП W. Влияние УДП металлов на химические превращения ацетилена в условиях механического воздействия очевидно связано с хемосорбцией ацетилена и образующегося при его деструкции водорода на поверхности частиц. Образующиеся при этом радикалы рекомбинируют и образуют высокомолекулярные линейные и циклические углеводороды.

Ключевые слова: механообработка, ацетилен, ультрадисперсные порошки, водород, метан, этан

**THE MECHANICAL ACTIVATION OF THE ACETYLENE IN THE PRESENCE
OF ULTRAFINE METAL POWDERS****Surkov V.G., Savelyev V.V., Golovko A.K.***Institute of Petroleum Chemistry SB RAS, Tomsk, e-mail: sur@ipc.tsc.ru*

Mechanical activation of the acetylene in the presence of ultrafine powders of metals Zn, Ni, W is its catalytic transformations. In the gaseous medium detected hydrogen, methane, ethane, butane and benzene. The highest amount of benzene and butane formed in the presence of ultrafine metal powder W. Effect of UDP metal to chemical conversion of acetylene in a mechanical action is obviously related to chemisorption acetylene formed during its degradation hydrogen on the surface of the particles. Thus formed radicals recombine to form high molecular weight linear and cyclic hydrocarbons.

Keywords: mechanoactivation, acetylene, ultrafine powders of metals, hydrogen, methane, ethane

В настоящее время быстро развивается весьма перспективное направление исследований, связанное с разработкой методов получения, исследованием свойств и поиском областей применения ультрадисперсных систем, в частности, ультрадисперсных порошков (УДП) металлов и их сплавов.

Известно, что введение в состав катализатора на основе высококремнезёмного цеолита ультрадисперсных порошков Zn и Ni и W существенно повышает их каталитическую активность в процессе превращения углеводородов C_1 - C_4 в ароматические углеводороды [1]. Возможность конверсии ацетилена в бензол, при механохимической обработке, в присутствии кварца показана в работе [3]. Можно предположить, что в случае использования в качестве твердой фазы при механообработке ацетилена УДП металлов, будут протекать его каталитические превращения.

Цель данной работы – изучение механохимических превращений ацетилена в присутствии УДП Zn, Ni, W.

Материалы и методы исследования

В работе использовались ультрадисперсные порошки Zn, Ni, W полученный методом электрического взрыва проволок в среде аргона (размер частиц 50–100 нм) и технический газообразный ацетилен (ГОСТ 121004-85) с объемной долей ацетилена не менее 98,5%.

Эксперименты по механообработке (МО) ацетилена были проведены на установке АГО-2. Ча-

стога вращения реакторов в переносном движении 1290 об/мин⁻¹, центробежное ускорение мелющих тел составляло 300 м/с². В качестве воздействующих тел использованы стальные шары диаметром 8 мм (60 шт.). В механохимический реактор (внутренний объем реактора – 120 см³) вносились мелющие тела и 10 г УДП. Для удаления воздуха реактор многократно промывался аргоном, ацетилен нагнетался в реактор под давлением 1–1,5 атм. Ацетилен и газообразные продукты реакции анализировали методом газожидкостной хроматографии. Углеводороды C_1 - C_4 и неуглеводородные компоненты (водород, азот, кислород, диоксид углерода) определяли на хроматографе «Хроматрон». Углеводороды, содержащие более 4 атомов углерода в молекуле, определяли на газожидкостном хроматографе «Кристалл – 2000М» с пламенно-ионизационным детектором. Удельная поверхность порошков определялась методом тепловой десорбции аргона на анализаторе удельной поверхности «Сорбтометр».

**Результаты исследования
и их обсуждение**

УДП металлов, полученные электрическим взрывом проволок являются энергонапряженными системами, стабильность которых при хранении обеспечивают сорбированные на поверхности газ, в среде которого производится взрыв и компоненты воздуха. Известно [3] что при незначительном нагревании (100–250°C) происходит десорбция газов с поверхности УДП металлов и за счет запасенной внутренней энергии они спекаются. Аналогичное поведение УДП металлов должно наблюдаться и в на-

ших экспериментах, поскольку локальное повышение температуры при трении и соударении шаров может достигать $300\div 500^\circ\text{C}$, что заведомо выше температуры активации процесса самоспекания.

Наиболее наглядно, возможность спекания демонстрируют эксперименты по механообработке ацетилена в присутствии УДП цинка. После 30 минутной МО в реакторе остаются шарики цинка диаметром $1,5\text{--}2\text{ мм}$ (рис. 1).



Рис. 1. Внешний вид цинка после обработки УДП в механоактиваторе

Видимых визуальных изменений УДП Ni после обработки в механоактиваторе

не обнаружено, однако удельная поверхность порошка несколько уменьшается ($S_{\text{уд}}^{\text{исх.}} - 5,7\text{ м}^2/\text{г}$, $S_{\text{уд}}^{\text{мо}} - 5,1\text{ м}^2/\text{г}$) что указывает на возможность частичного спекания УДП Ni.

При механоактивации ацетилена в присутствии УДП Zn происходит его интенсивная деструкция, увеличивающаяся со временем механообработки (рис. 2, а).

Механодеструкция ацетилена в присутствии УДП Zn протекает более интенсивно, чем в присутствии кварца (рис. 2, а), о чем свидетельствуют остаточные количества ацетилена в газовой смеси, для всех времен МО (81% при 10 минутах, 51% при 20 минутах, 28% при 30 минутах для кварца и 50%, 10%, 2% соответственно для УДП Zn). Экспериментальные данные по механообработке ацетилена, в присутствии кварца взяты из [3]. Объемная доля водорода растет с увеличением длительности механообработки и достигает 80%, при 30 минутной МО. Содержание метана (рис. 2, б), с увеличением времени механообработки падает до следовых количеств (с 6 до 1–2% при 10, 20, 30 минутах МО соответственно). Объемная доля этана достигает максимального значения 9,2% при 10 минутной механообработке, и практически не изменяется с увеличением времени МО.

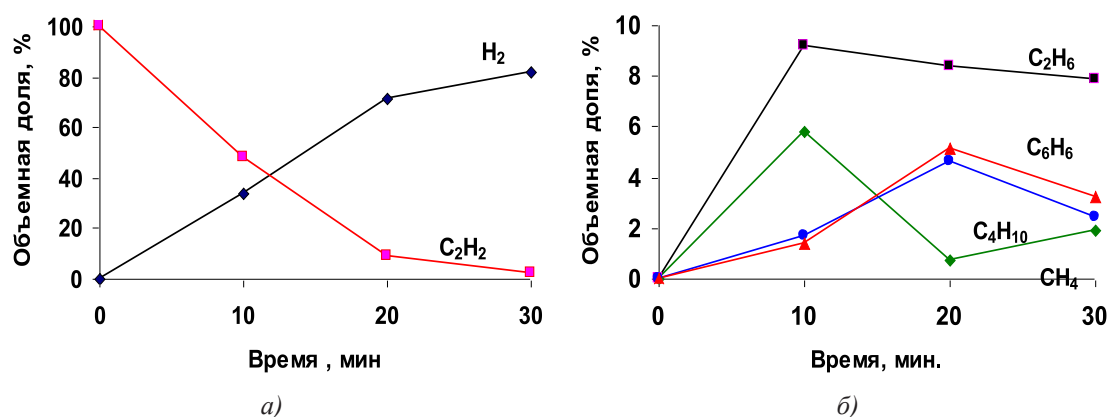


Рис. 2. Зависимость концентрации газов от времени МО в присутствии УДП Zn (а – ацетилен, водород; б – метан, этан, бутан, бензол)

При механообработке ацетилена в присутствии УДП Zn происходит образование бутана и бензола (рис. 2, б) содержание которых, однако незначительно 4,6% для бутана и 5,1% мол. для бензола при 20 минутах МО. В процессе механоактивации ацетилена, с использованием в качестве твердой фазы ультрадисперсного порошка Zn, происходит агломерация частиц Zn в промежутке 20–30 минутной МО. В результате чего снижается его каталитиче-

ская активность, о чем свидетельствует снижения содержаний бутана и бензола, при механическом воздействии свыше 20 минут.

При этом деструкция ацетилена протекает с образованием углерода и водорода (рис. 3), который в данном процессе является основным продуктом. Таким образом, для процесса превращения ацетилена с использованием УДП Zn, 20 минутная механообработка, является пороговым значени-

ем времени для получения незначительных количеств предельных углеводородов и бензола.

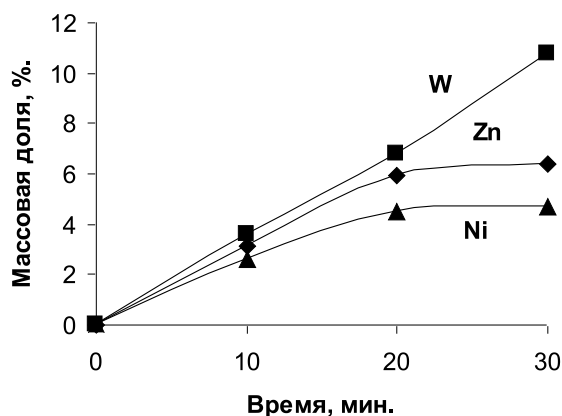
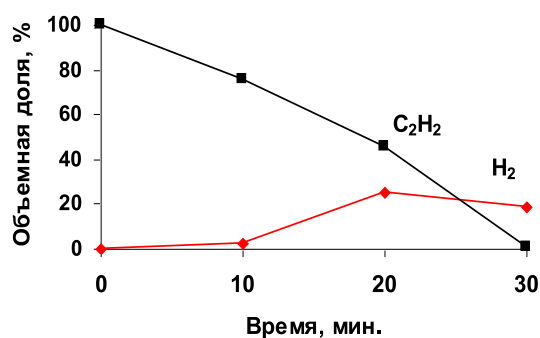


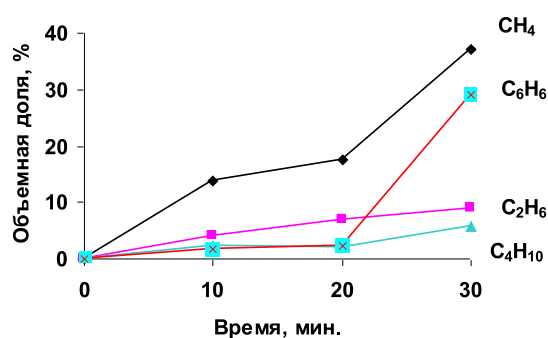
Рис. 3. Зависимость изменения содержания несвязанного углерода от времени МО ацетилена в присутствии УДП металлов (расчет)

При механоактивации ацетилена в присутствии УДП-Ni, в газовой фазе обнаруживаются водород, метан, этан. На рис. 4 представлены зависимости изменения состава и содержания образующихся газов от времени механообработки.



а)

Из рис. 4, а видно, что количество водорода увеличивается с увеличением длительности механообработки (при 10 минутах МО оно составляет 4%, а при 30 минутной длительности МО достигает 25,6% мол.). Количество метана (рис. 4, б) также возрастает с увеличением длительности МО (при 10 минутах образуется 13%, а при 30 минутной МО оно увеличивается почти в 5 раз, достигая 58%). В том же направлении увеличивается содержание этана (4% и 12% соответственно). Остаточное количество ацетилена уменьшается с увеличением длительности механообработки, спадая до следовых количеств, при 30 минутной МО. С увеличением длительности МО, увеличивается для свободного углерода (рис. 3). Полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что в присутствии УДП-Ni механохимические превращения ацетилена существенно интенсифицируются, причем это наиболее заметно при увеличении длительности МО. Основным продуктом деструкции ацетилена является метан. Аналогичное каталитическое воздействие УДП-Ni на превращения низших алканов отмечено в работе [1], что связывается авторами с избирательной способностью УДП-Ni разрывать связь между атомами углерода.



б)

Рис. 4. Зависимость концентрации газов от времени МО в присутствии УДП Ni (а – ацетилен, водород; б – метан, этан, бутан, бензол)

В процессе МО ацетилена происходит образование бензола и бутана. Из рисунка 4б видно, что длительность механообработки практически не влияет на содержание бензола в газовой фазе (при 20 минутах – 2%, а при 30 минутной длительности МО 1,8%). Аналогичные результаты превращения ацетилена в бензол посредством МО, получены при использовании в качестве твердой фазы природного минерала – кварца, как предполагают авторы работы [3] с образованием радикалов содержащих двойную связь, которые хемосорбируются на активных центрах кварца с последующим образованием бензола. Поскольку поверхность УДП порошков металлов обладает высокой химической активностью, можно предположить, что в случае УДП Ni механизм образования бензола аналогичен. Факт образования значительного количества бутана (до 15% мол.) трудно объяснить исходя из сложившихся представлений об УДП-Ni как катализаторе, поскольку в данном случае происходит не разрыв связей C–C, а наоборот их образование с последующим гидрированием.

На рис. 5, а представлено влияние времени МО ацетилена в присутствии УДП W

на состав и содержание образующихся газов. Из рисунка видно, что, ацетилен в процессе механообработки разрушается. Доля остаточного ацетилена уменьшается с увеличением времени механического воздействия, спадая до следовых количеств при 30 минутной МО (3 %). Основным продуктом механоактивации ацетилена, при использовании в качестве твердой фазы ультрадисперсного порошка вольфрама, является метан, содержание которого непрерывно растет по мере увеличения длитель-

ности механообработки (40 %, 51 % и 62 % при 10, 20 и 30 минутной МО соответственно). По сравнению с результатами, полученными на кварце и цинке, выход водорода значительно снижается (аналогия с УДП Ni) в результате его интенсивной сорбции на свежесформированной поверхности W, образующейся в процессе механоактивации. В ходе МО ацетилена образуется этан, однако его выход практически не зависит от длительности механообработки и не превышает 3 %.

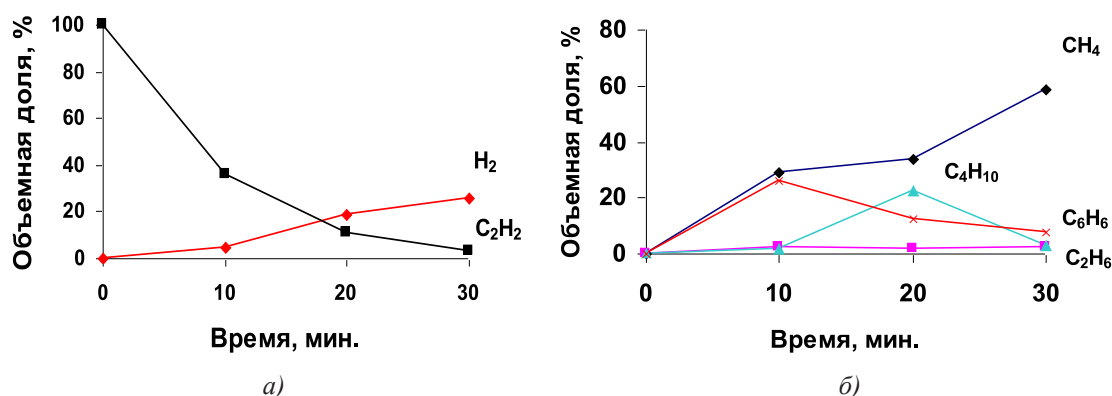


Рис. 5. Зависимость концентрации газов от времени МО в присутствии УДП W (а – ацетилен, водород; б – метан, этан, бутан, бензол)

Влияние времени МО ацетилена, в присутствии УДП W на содержание бутана и бензола в газовой фазе приведено на рис. 5, б. Рисунок показывает, что в отличие от результатов, полученных на УДП Ni, где содержание бензола возрастало с увеличением времени МО, в случае использования УДП W, выход бензола снижается в том же направлении. Это связано с тем, что в процессе механоактивации ацетилена, образующийся бензол при небольших временах обработки, разрушается при дальнейшем увеличении времени механического воздействия, с образованием легких углеводородов и водорода, о чем свидетельствует отсутствие иных углеводородных газов при хроматографическом исследовании продуктов механодеструкции ацетилена.

Так же как и при механообработке ацетилена с участием УДП Zn, Ni, в случае использования ультрадисперсного порошка W происходит образование бутана, причем в значительных количествах при 20 мин МО (21 %), однако при дальнейшем увеличении длительности механоактивации, выход бутана падает до следовых количеств (2 % при 30 минутной МО). Что очевидно, связано с разрушением бутана, в результате чего образуется в основном метан, достигая

62 % при 30 минутной МО. В ряду УДП Zn, Ni. Из рис. 5 видно, что W наиболее интенсивно катализирует разрушение ацетилена, при 30 мин МО доля свободного углерода достигает 11 % мас.

Выводы

- Показано, что при МО ацетилена, в присутствии УДП Zn, Ni, W происходит его частичная деструкция с образованием водорода, метана, этана, бутана и бензола.
- Определены оптимальные условия деструкции ацетилена по водороду, метану и бензолу.
- Установлено, что в зависимости от природы каталитической добавки и условий МО процесс механоактивации можно сделать избирательным.

Список литературы

1. Восмерилов А.В., Ермаков А.Е., Восмерикова Л.Н., Федущак Т.А. Превращения низших алканов в присутствии наночастиц металлов нанесенных на цеолитную матрицу // Кинетика и катализ. – 2004. – Т. 45. – № 2. – С. 232–236.
2. Иванов Г.В., Яворовский Н.А., Котов Ю.А., Давыдов В.И., Мельникова Г.А. Самораспространяющийся процесс спекания ультрадисперсных металлических порошков // Доклады АН СССР. – 1984. – Т. 275. – № 4. – С. 873–875.
3. Сурков В.Г., Головки А.К., Ломовский О.И. Превращения ацетилена при механической обработке в присутствии кварца // Химия в интересах устойчивого развития. – 2010. – Т. 18, № 2. – С. 165–170.