

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ РАЗЛОЖЕНИЯ
УГЛЕВОДОРОДОВ В ВЫСОКОВОЛЬТНОМ ИМПУЛЬСНОМ
РАЗРЯДЕ

И. И. ВИШНЕВЕЦКИЙ, Л. А. БЫКОВА, Л. Ф. КОТЛОВА, Б. В. СЕМКИН,
С. И. СМОЛЬЯНИНОВ

(Представлена научно-методическим семинаром органических кафедр
химико-технологического факультета)

В настоящее время ведутся поиски новых прогрессивных путей получения ацетилена и низкомолекулярных олефинов, причем наиболее перспективными являются термоокислительный и плазменный пиролиз углеводородного сырья [1, 2].

Одним из наиболее перспективных методов является процесс разложения жидких углеводородов в импульсных разрядах, которые позволяют в широких пределах варьировать соотношения получающихся продуктов при очень благоприятных условиях закалки [3].

Нами в качестве источника высоковольтных импульсных разрядов, обеспечивающего пробой жидкости, был использован генератор импульсных напряжений. Разложению подвергались парафиновые углеводороды нормального и изостроения, циклопарафиновые, ароматические. Анализ газа проводился методом газоадсорбционной хроматографии с использованием в качестве адсорбентов молекулярных сит и алюмогеля [4].

Смесь жидкости и сажи после опыта взвешивалась, сажа отфильтровывалась от жидкого остатка, обе части анализировались.

Газообразные продукты представлены водородом, низшими предельными и непредельными углеводородами. Основным продуктом, образующимся из любого углеводорода, является водород. Его концентрации колеблются от 50% об. (из парафиновых углеводородов) до 80% об. (из ароматических углеводородов) (таблица).

Количество ацетилена в газе колеблется в пределах 30—57% вес. Этилен в достаточных количествах образуется из парафиновых углеводородов нормального строения и циклопарафинов (30% вес). Содержание метана в газе определяется числом метильных групп в молекуле исходного углеводорода. Кроме вышеперечисленных соединений, в газообразных продуктах содержится этан (до 1,5% об.), пропан (до 0,3% об.), пропилен (до 2,5% об.), метил-ацетилен (до 1% об.) и другие гомологи ацетилена.

Оставшаяся после разложения исходного сырья жидкость имеет красновато-бурый цвет, обладает резким неприятным запахом, при длительном стоянии из нее выпадает осадок. Ее плотность, вязкость, молекулярная масса незначительно выше по сравнению с исходным сырьем. Анализ показал, что вновь образующиеся продукты предста-

ляют собой ненасыщенные соединения — диены, полиены или ацетиленовые.

Таблица
Состав газа разложения индивидуальных углеводородов в импульсном разряде

Исходный углеводород	Состав газа, % вес			
	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂
Н-гексан	8,3	13,1	32,5	35,7
Н-гептан	9,6	14,3	30,8	35,2
Н-октан	10,3	14,5	31,9	35,0
2,2,4-триметилпентан	7,4	17,6	12,0	31,0
Н-нонан	10,2	13,4	32,5	34,7
Н-декан	10,4	16,1	31,4	33,3
Н-гексадекан	9,8	12,7	31,2	36,0
Циклогексан	8,6	8,4	28,8	49,6
Бензол	22,1	13,0	9,3	56,8
Толуол	18,7	17,5	11,1	53,1
Ксиол	15,4	19,3	12,5	50,7

Спектральный анализ (определение ИК-спектров) показал, что все остатки, полученные после отгонки любого исходного сырья, одинаковы. Полосы поглощения в областях 620—800 см⁻¹, 920 см⁻¹ и 330 см⁻¹, отвечающие валентным колебаниям групп с двойной и тройной связью, указывают на наличие непредельных соединений. Гидрирование жидких продуктов позволило установить, что это ацетиленовые производные углеводородов C₅, C₆. На свету они полимеризуются до соединений с молекулярной массой 200—250 г/моль.

Сажа, полученная в результате электроокрекинга углеводородов, имеет следующие характеристики:

удельная геометрическая поверхность — 132,7 м²/г;
удельная адсорбционная поверхность — 133,5 м²/г;
масляное число — 60 мл/100 г;
оптическая плотность бензольного экстракта — 1,15;
элементный состав — 98,8% С; 0,8% Н.

Выводы

1. Исследованы продукты разложения углеводородов в высоковольтном импульсном разряде. В результате разложения образуются газ и сажа. Исходная жидкость изменяется по физико-химическим свойствам.

2. Крекинг-газ содержит 50—80% об. H₂, 30—57% вес; C₂H₂, 30% об. C₂H₄.

3. Сажа, образующаяся в результате разложения, обладает большой адсорбционной поверхностью — 133 м²/г.

ЛИТЕРАТУРА

- Д. Н. Андреев. Органический синтез в электрических разрядах. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1953.
- Химические реакции органических продуктов в электрических разрядах. М., «Наука», 1966.
- С. З. Рогинский, А. Б. Шехтер. ЖПХ, № 3, 1937, стр. 473—485.
- С. И. Смольянинов, А. В. Кравцов, Д. Ф. Котлова, И. И. Вишневецкий, Л. Ф. Данилова. Известия ТПИ, т. 268, Томск, изд-во ТГУ, 1976.