

ФИЗИЧЕСКАЯ
ХИМИЯ

УДК 544.43+536.46

ОБРАЗОВАНИЕ И ПРЕВРАЩЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО УГЛЕРОДА C_2
В УСЛОВИЯХ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА ПРИ ГОРЕНИИ МЕТАНА

© 2010 г. Ю. А. Колбановский, Ю. А. Борисов

Представлено академиком О.М. Нефедовым 25.02.2010 г.

Поступило 09.03.2010 г.

В процессе получения синтез-газа при горении сверхбогатых метано-кислородных смесей наряду с целевыми продуктами — H_2 и CO — всегда образуются продукты глубокого окисления — H_2O и CO_2 . Кроме того, помимо остаточных количеств CH_4 и O_2 в продуктах присутствуют возникающие в процессе горения этилен и предшественник сажи — ацетилен. Фаза твердого углерода является самым нежелательным побочным продуктом, подавление образования которого — одна из основных проблем при реализации соответствующих технологий [1].

Элементный состав получающейся при горении метано-кислородной смеси твердой фазы характеризуется низким содержанием водорода — не более 0.3–0.5 мас. % [2, 3]. Наши экспериментальные результаты согласуются с этими показателями — 0.4 мас. % [4], т.е. в твердой фазе на один атом водорода приходится 23–25 атомов углерода. Такой состав невозможно получить только за счет процессов образования конденсированных ароматических углеводородов, которые, согласно современным воззрениям [5], приводят к появлению сажи. Ее предшественнике — ацетилене — 8.3 мас. % водорода (в фенантрене 6.0 и бензпирене 5.0 мас. %). Из кинетических оценок следует, что за время процесса горения сверхбогатых метано-кислородных смесей дегидрирование полиядерных систем происходить не успевает. Таким образом, одним из объяснений низкого по водороду элементного состава сажи, образующейся при горении, может быть участие дикарбена C_2 в процессах сажеобразования.

Двухатомный углерод и его реакции привлекают внимание многих исследователей (см., напри-

мер, [6–8]). В частности, большое внимание реакциям C_2 уделено в недавних экспериментальных исследованиях [7]. Однако реакции C_2 с продуктами горения не изучены.

В нашем сообщении рассмотрены образование C_2 в реакциях горения и механизм его взаимодействия с основными водородсодержащими компонентами синтез-газа — самим водородом, парами воды и остаточным метаном, а также реакция димеризации C_2 .

С этой целью нами выполнены квантово-химические расчеты методом конфигурационного взаимодействия (CISD) с учетом энергий нулевых колебаний при использовании коррелированных базисов Даннинга (aug-cc-pVDZ). Впервые установлено, что первичным интермедиатом взаимодействия C_2 с водородом является винилиден $H_2C=C<$ (I_1), неустойчивый по отношению к 1,2-сдвигу водорода, в результате которого образуется молекула колебательно-возбужденного ацетилена. Аналогично протекает и реакция с метаном: на первой стадии образуется метилзамещенный винилиден (I_2), а затем при 1,2-сдвиге водорода — колебательно-возбужденный метилацетилен. На первой стадии взаимодействия C_2 с H_2O образуется ранее неизвестный гидрат дикарбена C_2 (I_3), который в ходе последующих реакций превращается в ацетиленовый спирт и кетен (рис. 1).

Отметим, что в большинстве работ, включая и недавние (см., например, [7]), C_2 считают свободным радикалом. Мы опускаем свидетельства ошибочности такой точки зрения и, следуя [9], рассматриваем C_2 как синглетный дикарбен (образование триплетного дикарбена в ряде реакций запрещено по спине). Наши неэмпирические квантово-химические расчеты подтверждают эту точку зрения.

Нужно подчеркнуть, что подход к C_2 как к синглетному дикарбену, а не радикалу не является формально терминологическим. Известно, что реакции радикалов и синглетных карбенов суще-

Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева

Российской Академии наук, Москва

Институт элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова

Российской Академии наук, Москва

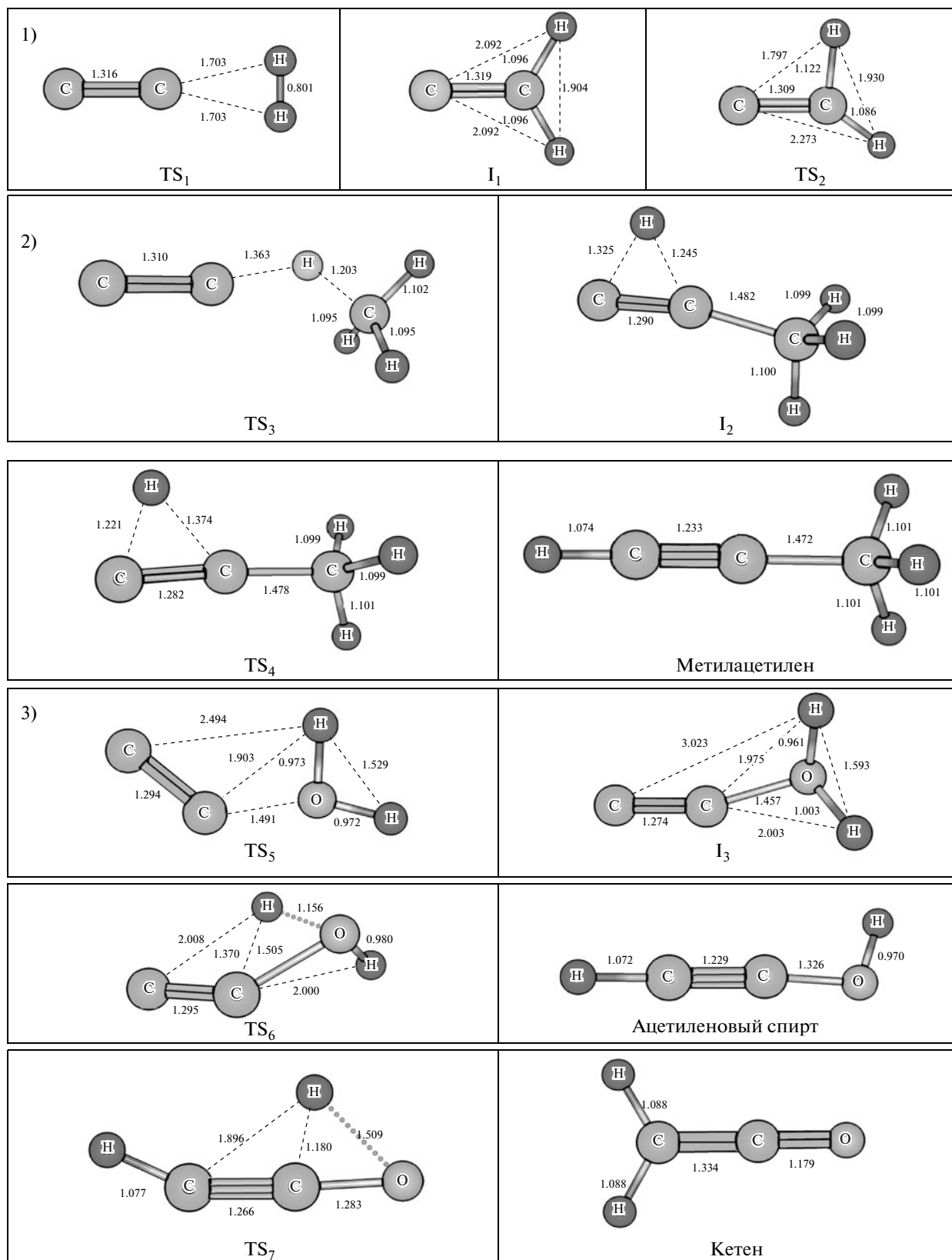


Рис. 1. Схемы протекания реакций C_2 с водородом, метаном и водой:

1) $C_2 + H_2 \rightarrow TS_1 \rightarrow I_1 \rightarrow TS_2 \rightarrow HC \equiv CH$,

2) $C_2 + CH_4 \rightarrow TS_3 \rightarrow I_2 \rightarrow TS_4 \rightarrow HC \equiv C-CH_3$,

3) $C_2 + H_2O \rightarrow TS_5 \rightarrow I_3 \rightarrow TS_6 \rightarrow HC \equiv C-OH \rightarrow TS_7 \rightarrow H_2C=C=O$.

Обозначения: TS_i – переходные состояния элементарных процессов, I_i – интермедиаты.

ственно различны. В нашем случае особенно важно, что при взаимодействии синглетных карбенов с молекулами, не содержащими кратных связей, имеет место реакция внедрения по σ -связи. В частности, это основная реакция в промышленном процессе пиролитического синтеза гексафторпропилена из тетрафторэтилена [10]. Различаются и продукты реакций рекомбинации радикальных и карбеновых интермедиатов. Однако дикарбены стоят особняком в этом ряду. При рекомбинации всех активных частиц их свойства утрачиваются и только дикарбен остается дикарбеном, но с удвоенной молекулярной массой; его способность к дальнейшему наращиванию углеродной цепи сохраняется. Димеризация дикарбенов происходит без энергии активации. При этом образуются два новых синглетных дикарбена C_4 : димер с линейной структурой и системой кумулированных двойных связей и ромбический димер. Расчет энтальпий образования этих продуктов показал, что ромбический димер несколько стабильнее линейного.

В связи с этим подчеркнем, что синтез таких углеродных материалов, как нанотрубки, фуллерены и графены, может происходить в газовой фазе непосредственно из дикарбеновых интермедиатов без участия стабильных молекул.

Из сравнения энтальпий образования интермедиата C_2 из ацетилена в процессе пиролиза [11] и в условиях горения сверхбогатых смесей (табл. 1, наши расчеты) следует, что при участии интермедиатов процесса горения образование C_2 может происходить при температурах, существенно более низких, чем при пиролизе.

Как видно из табл.2, дикарбен C_2 , возникший при горении, реагирует со стабильными продуктами процесса с образованием колебательно-возбужденных молекул (*) в реакциях (3) и (6). Отметим также, что реакция (11) является, по существу, новой реакцией зарождения цепи. Из данных табл. 2 следует, что практически все реакции C_2 являются экзотермическими.

В новейшей базе данных [12] из реакций C_2 со стабильными компонентами синтез-газа приведена как экспериментально подтвержденная только реакция с метаном: $C_2 + CH_4 \rightarrow C_3H_3^* + H$, протекание которой впервые объяснено нами образованием и распадом колебательно-возбужденных молекул метилацетилена.

Авторы признательны Т.Э. Кривоносовой и И.В. Билере за помощь при подготовке статьи.

Таблица 1. Энтальпии реакций, приводящих к C_2

Реакция	Процесс	ΔH , ккал/моль
$C_2H_2 \rightarrow C_2H + H$	Пиролиз	127.8
$C_2H \rightarrow C_2 + H$	Пиролиз	122.3
$C_2H + C_2H \rightarrow C_2H_2 + C_2$	Пиролиз	-5.4
$C_2H_2 + OH \rightarrow C_2H + H_2O$	Горение	20.1
$C_2H_2 + H \rightarrow C_2H + H_2$	Горение	29.8
$C_2H + OH \rightarrow C_2 + H_2O$	Горение	14.7
$C_2H + H \rightarrow C_2 + H_2$	Горение	24.4
$C_2H + O \rightarrow OH + C_2$ (О-синглет)	Горение	-29.4
$C_2H + O = C_2 + OH$ (О-триплет)	Горение	30.9
$C_2H_2 + O = C_2 + H_2O$ (О-синглет)	Горение	-9.4
$C_2H_2 + O = C_2 + H_2O$ (О-триплет)	Горение	51.0

Таблица 2. Энтальпии реакций C_2 со стабильными продуктами горения

Реакция	ΔH , ккал/моль
1. $C_2 + CO \rightarrow :C=C=O$	-87.6
2. $C_2 + CO_2 \rightarrow C_2O + CO$	-43.2
3. $C_2 + CH_4 \rightarrow HC \equiv C - CH_3^*$	-130.4
4. $HC \equiv C - CH_3^* \rightarrow H + C_3H_3$	96.1
5. $C_2 + CH_4 \rightarrow C_2H + CH_3$	-26.7
6. $C_2 + H_2 \rightarrow C_2H_2^*$	-152.2
7. $C_2H_2^* \rightarrow C_2H + H$	127.8
8. $C_2 + H_2O \rightarrow C_2H + OH$	-14.7
9. $C_2 + H_2O \rightarrow HC \equiv C - OH$	-35.1
10. $HC \equiv C - OH \rightarrow H_2C = C = O$	-94.5
11. $C_2 + O_2 \rightarrow C_2O + O$	20.8

Работа поддержана программой № 1 ОХНМ РАН "Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших химических реакций и процессов".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Борисов А.А., Трошин К.Я., Колбановский Ю.А. и др. Химическая технология. Тезисы докл. Междунар. конф. по химической технологии ХТ'07. М.: Ленанд, 2007. Т. 3. С. 269–271.
2. Теснер П.А. Образование углерода из углеводов газовой фазы. М.: Химия, 1972. 136 с.

3. *Kirk-Othmer*. Encyclopedia of Chemical Technology. 4th Ed. N.Y., 1992. V. 4. P. 949–1117.
4. *Систер В.Г., Богданов В.А., Колбановский Ю.А.* // Нефтехимия. 2005. Т. 45. № 6. С. 1–7.
5. *Варнатц Ю., Маас У., Диббл Р.* Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ. М.: Физматлит, 2003. 352 с.
6. *Hoffman R.* // Amer. Sci. 1995. V. 83. P. 309–311.
7. *Каноза А.* // Успехи химии. 2007. № 12. С. 1171–1184.
8. *Очкин В.Н.* Спектроскопия низкотемпературной плазмы. М.: Физматлит, 2006. 472 с.
9. *Нефедов О.М., Иоффе А.И., Менчиков Л.Г.* Химия карбенов. М.: Химия, 1990. 304 с.
10. *Колбановский Ю.А., Буравцев Н.Н.* // ДАН. 1998. Т. 358. № 1. С. 57–61.
11. *Kruse T., Roth P.* // J. Phys. Chem. A. 1997. V. 101. P. 2138–2146.
12. *Woodall J., Agundez M., Markwick-Kemper A.J., Millar T.J.* // Astron. Astrophys. 2007. V. 466. P. 1197–2202.