

## ТЕРМИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ АЦЕТИЛЕНА В УСЛОВИЯХ АДИАБАТИЧЕСКОГО СЖАТИЯ И РАСШИРЕНИЯ

В. К. САРКИСЯН и Р. В. ПАРОНЯН

Лаборатория химической физики АН Армянской ССР

Поступило 15 VI 1971

Изучен термический крекинг ацетилен на установке адиабатического сжатия и расширения в температурном интервале 900—2000°K.

Показано, что первичными продуктами реакции являются винилацетилен и бензол. Определен порядок реакции образования винилацетилен по ацетилену. Получена величина, близкая к единице. В опытах по изменению начального давления исходной смеси при постоянном парциальном давлении ацетилен показано, что скорость образования винилацетилен зависят также от концентрации аргона в первой степени. Для константы скорости образования винилацетилен получено выражение

$$K_1 = 1,2 \cdot 10^{-14} \exp \left( \frac{-30000 \pm 2000}{RT} \right) \text{ см}^3 \cdot \text{частиц}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1},$$

которое охватывает температурный интервал от 900 до 1250°K.

Рис. 4, библи. ссылок 13.

Метод адиабатического сжатия и расширения, как метод измерения констант скорости элементарных химических процессов в области высоких температур и давлений, по точности сравним с методом ударных труб [1,2,3]. Однако, до настоящего времени он не нашел еще широкого применения для изучения механизма химических процессов.

В настоящей работе метод адиабатического сжатия и расширения применялся для изучения термического крекинга ацетилен.

Изучению механизма термического крекинга ацетилен посвящено много работ [4,5,6,7]. Это связано с тем, что ацетилен является промежуточным продуктом при образовании углерода в процессах крекинга и окисления других углеводородов, а проблема исключения или уменьшения образования углерода в этих процессах имеет большое практическое значение.

Несмотря на многочисленность выполненных работ, данные различных авторов, касающиеся как природы первичного акта реакции, так и значения энергии активации и предэкспоненциального множителя этого акта, резко расходятся. Кроме того, в упомянутых работах суммарному порядку реакции приписываются разные значения (от 1/2 до 3).

При высоких температурах первичным продуктом реакции считается диацетилен [7], а при низких—винилацетилен [6,8].

Согласно мнению некоторых авторов [5,6,7] первичной и лимитирующей стадией в механизме термического крекинга ацетиленов является образование возбужденной молекулы ацетиленов в результате столкновения нормальной молекулы  $C_2H_2$  с другой частицей, роль которой могут играть также стенки реакционного сосуда.

Если это так, то в условиях адиабатического сжатия и расширения, когда роль стенок практически исключается, образование возбужденных молекул ацетиленов может протекать только в объеме, и тогда следует ожидать существования зависимости между скоростью процесса и общим давлением системы.

Исходя из этого, в наших опытах изучалось влияние парциального давления инертного разбавителя (Ar) на реакцию.

С целью исследования зависимости состава продуктов от температуры опыты проводились в широком интервале температур.

### Экспериментальная часть

Нами применена установка адиабатического сжатия и расширения конструкции Рябинина [9,11]. Ствол установки термостатировался с помощью специально изготовленной рубашки, через которую подавалась вода из термостата. Улучшение герметизации установки позволяло откачивать систему до  $10^{-2}$  тор перед каждым опытом.

Чтобы иметь возможность работать с различными исходными давлениями (при неизменном парциальном давлении ацетиленов), вместо летящего клапана [9,11] ставилось сконструированное нами специальное приспособление [10]. Из уравнения движения поршня следует [2, 11], что при прочих равных условиях времена сжатия (расширения) будут меняться как

$$\frac{t_1}{t_2} = \sqrt{\frac{m_1 P_2^0}{m_2 P_1^0}},$$

где  $m$  — масса поршня,  $P^0$  — исходное давление исследуемого газа.

Чтобы иметь возможность количественно сопоставлять между собой данные, полученные при различных  $P^0$ , необходимо оставлять неизменным время процесса  $t$ . Этому мы добивались соответствующим изменением массы поршня  $m$ , для чего полость внутри поршня заполнялась разным количеством свинца. При изменении исходного давления смеси необходимо было оставлять неизменным в установке также начальное парциальное давление (начальную концентрацию) ацетиленов. С этой целью начальное давление устанавливалось таким образом, чтобы при впускании в установку смесей  $C_2H_2$  с Ar различного содержания каждый раз выполнялось соотношение

$$\frac{P_1^0}{P_2^0} = \frac{C_2^0}{C_1^0},$$

где  $P_1^0$  и  $P_2^0$  — общие начальные давления, а  $C_1^0$  и  $C_2^0$  — концентрации ацетиленов в первоначальных смесях (в об. %).

В этом случае, независимо от величины  $P^0$ , концентрация ацетилена в установке (выраженная в *частицах/см<sup>3</sup>*) будет постоянной. В первоначальных отдельных случаях содержание  $C_2H_2$  в аргоне составляло 0,5—1 об. %. Начальные давления менялись от 2 до 1 атм, соответственно.

Ацетилен получали из карбида кальция и очищали от примесей [12]. Вместо хлорида ртути применяли концентрированную серную кислоту. Хроматографический анализ на чистоту показал присутствие лишь незначительных слодов винилацетилена. Чистый аргон марки «А» использовали без дальнейшей очистки.

Идентификация основных продуктов реакции проводилась масс-спектрометрическим способом, на приборе МХ-1303, с предварительным разделением компонентов смеси на препаративной хроматографической колонке. Для хроматографического анализа  $C_1$ ,  $C_2$  углеводородов использовали адсорбционную колонку с силикагелем. Водород анализировали на аналогичной колонке с молекулярным ситом—Линде 5А. Винилацетилен, диацетилен, метилацетилен и бензол разделяли на распределительной колонке, наполненной силиконовым маслом на хромосорбе «Р» (таким же наполнителем была заполнена препаративная колонка). Температуру в реакционной зоне определяли расчетным путем [2,11]. Эксперименты проводились в диапазоне температур 900—2000°K.

### Результаты

Среди продуктов реакции были обнаружены винилацетилен, диацетилен, метилацетилен, бензол, метан, этилен и водород. В незначительных количествах (не более  $10^{-4}$  % общей смеси) присутствовали также другие, неидентифицированные нами, вещества.

На рис. 1 приведены данные, характеризующие расходование ацетилена и накопление продуктов реакции в зависимости от максимальной степени сжатия для смеси состава 0,61%  $C_2H_2$  и 99,39% Аг. Из рис. 1 видно, что весь температурный интервал, заключенный между значениями  $\alpha_m = 6+20$ , можно разделить на три области, в каждой из которых зависимость расходования ацетилена от температуры имеет различный характер. Основными продуктами в первой области ( $\alpha_m = 6+10$ ) являются винилацетилен и бензол. Начиная от температуры около 1200°K, наблюдается образование метилацетилена (максимальный выход не более 0,003% общей смеси), этилена и метана. Вторая область ( $\alpha_m = 10+15$ ) характерна тем, что в ней происходит интенсивное расходование основных продуктов первой области—винилацетилена и бензола (кривые накопления этих продуктов проходят через максимум). При тех  $\alpha_m$ , когда концентрации бензола и винилацетилена максимальны, расходование ацетилена по температуре замедляется, т. к. в результате разложения этих продуктов снова образуется ацетилен. Такое предположение согласуется с данными работы [13]. Диацетилен и водород образуются начиная с 1500°K, а выше 1700°K (третья область) начи-

нается интенсивное сажеобразование (продукты реакции состоят из сажи и водорода).

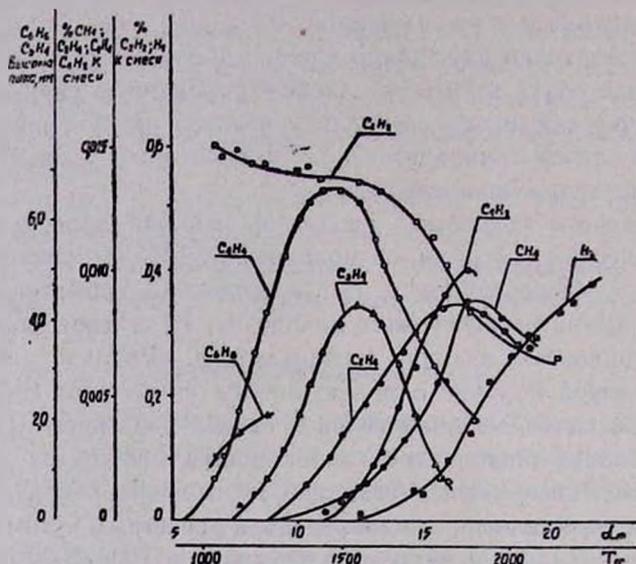


Рис. 1. Расходование ацетилена и накопление продуктов реакции в зависимости от  $\alpha_m$ .

На рис. 2 показано влияние начального давления на выход бензола и винилацетилена. Как видим, при одинаковой степени сжатия (одинаковой температуре) повышение общего начального давления значительно увеличивает выход винилацетилена и бензола.

Рис. 3 иллюстрирует влияние изменения исходного содержания ацетилена на накопление винилацетилена и диацетилена при постоянстве общего начального давления смеси.

Полученные экспериментальные данные позволяют записать кинетическое уравнение образования винилацетилена в следующем виде:

$$\frac{1}{V} \frac{dN_{C_2H_4}}{dt} = K_0 [C_2H_2]^n [Ar]^m e^{-E/RT}, \quad (1)$$

где  $N_{C_2H_4}$  — число частиц винилацетилена,  $n$  и  $m$  — порядок реакции по ацетилену и аргону, соответственно,  $K_0$  — предэкспоненциальный множитель ( $см^3/частица$ ) $^{n+m-1} сек^{-1}$ ,  $E$  — энергия активации.

Заменяя текущие значения  $(C_2H_2)$ ,  $(Ar)$ ,  $V$ ,  $T$  на  $(C_2H_2) = [C_2H_2]_0 \alpha$ ;  $(Ar) = [Ar]_0 \alpha$ ;  $V = V^0 \frac{1}{\alpha}$ ;  $T = T^0 \alpha^{\gamma-1}$ , где  $[C_2H_2]_0$ ;  $[Ar]_0$  — концентрации ацетилена и аргона в исходной смеси,  $V^0$  — начальный объем,  $T^0$  — начальная температура,  $\alpha$  — степень сжатия, а также подставляя вместо  $dt$  выражение, найденное интегрированием уравнения движения поршня [2, 11] и интегрируя при  $n$ ,  $m$  и  $\gamma = const$ , уравнение (1) можно привести к следующему виду:

$$(C_4H_4)_{\text{конеч.}} = 2K_0 [C_2H_2]^n [Ar]^m \sqrt{\frac{mL(\tau-1)}{2S\rho^0}} \int_{\alpha'}^{\alpha_m} \frac{e^{-E/RT^0\alpha^{\tau-1}} d\alpha}{\alpha^{3-k} \sqrt{\alpha_m^{\tau-1} - \alpha^{\tau-1}}}, \quad (2)$$

где  $(C_4H_4)_{\text{конеч.}} = \frac{N_{C_4H_4}}{V^0}$  — концентрация винилацетилена;  $L$  — длина канала ствола;  $S$  — площадь сечения канала ствола;  $k = m + n$  — суммарный порядок реакции, а множитель 2 учитывает симметричность процессов сжатия и расширения.

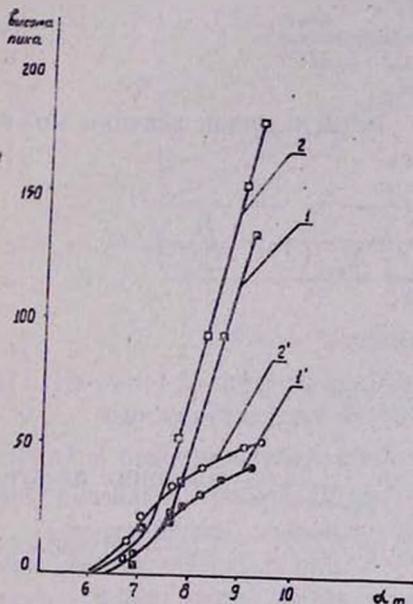


Рис. 2. Влияние начального давления на выход продуктов. 1, 2 — винилацетилен; 1', 2' — бензол; 1, 1' —  $P_1^0 = 670$  тор,  $C_2H_2^0 = 1\%$ ,  $m_n = 162$  г; 2, 2' —  $P_2^0 = 935$  тор,  $C_2H_2^0 = 0,7\%$ ,  $m_n = 228$  г.

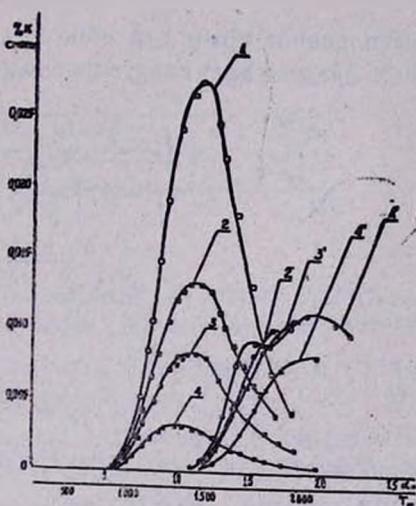


Рис. 3. Накопление винилацетилена (1, 2, 3, 4) и диацетилена (1', 2', 3', 4') в зависимости от  $\alpha_m$ , при различном содержании ацетилена в исходной смеси. 1, 1' —  $C_2H_2$  — 0,96%; Ar — 99,04%; 2, 2' —  $C_2H_2$  — 0,61; Ar — 99,39%; 3, 3' —  $C_2H_2$  — 0,43%; Ar — 99,57%; 4, 4' —  $C_2H_2$  — 0,23%; Ar — 99,77%.

Используя уравнение (2) и полученные нами экспериментальные данные (рис. 2,3), были определены кинетические константы реакции образования винилацетилена. Методика определения аналогична описанной в работе [2].

Оказалось, что до 1250°K порядок реакции по ацетилену практически равен единице, а с 1250°K значение его увеличивается с температурой и при 1500°K (когда кривые винилацетилена проходят через максимум) достигает 1,5.

До 1250°K значение  $m$  также может быть принято равным единице, но с повышением температуры оно уменьшается.

Для определения энергии активации можно воспользоваться тем [2], что для данной смеси и для начальной стадии процесса, когда  $(C_2H_2) \approx (C_2H_2)_0$ , прямая пропорциональность между концентрацией  $(C_4H_4)$  конеч. (образующегося при различных максимальных степенях сжатия) и значением интеграла в правой части уравнения (2) выполняется только при  $E$ , равной энергии активации процесса.

Решение несобственного интеграла

$$J_{(\alpha_m)} = \int_{\alpha'}^{\alpha_m} \frac{e^{-E/RT^{\alpha'} \gamma^{-1}} d\alpha}{x^{3-k} \sqrt{\alpha_m^{\gamma-1} - \alpha^{\gamma-1}}}, \quad (3)$$

выполненное нами для общего случая, когда порядок реакции может быть любым, дает следующее выражение:

$$J_{(\alpha_m)} = \frac{\sqrt{\pi} x_m^{p+1/2} e^{-x_m}}{(\gamma-1) \left(\frac{E}{RT^{\alpha'}}\right)^q} \left[ \Phi(\sqrt{x-x_m}) \left(1 + \frac{P}{2x_m}\right) - \frac{P \cdot \sqrt{x-x_m}}{2x_m} \Phi'(\sqrt{x-x_m}) + Q \right], \quad (4)$$

где  $x = \frac{E}{RT^{\alpha'} \gamma^{-1}}$ ,  $\Phi(\sqrt{x-x_m})$  и  $\Phi'(\sqrt{x-x_m})$  — значения интеграла вероятности и его производной при  $\sqrt{x-x_m}$ ;  $Q$  — погрешность вычислений,

$$P = \frac{(5-2k)-\gamma}{2(\gamma-1)}, \quad q = \frac{(3-2k)+\gamma}{2(\gamma-1)}.$$

Для реакции образования винилацетилена, когда  $k = m + n = 2$ ,  $P = -\frac{1}{2}$ ,  $q = \frac{1}{2}$  уравнение (6) принимает вид:

$$J_{(\alpha_m)} = \frac{\sqrt{\pi} e^{-x_m}}{(\gamma-1) (E/RT^{\alpha'})^{1/2}} \left[ \Phi(\sqrt{x-x_m}) \left(1 - \frac{1}{4x_m}\right) + \frac{\sqrt{x-x_m}}{4x_m} \Phi'(\sqrt{x-x_m}) + Q \right]. \quad (5)$$

На рис. 4 представлена зависимость между количеством образовавшегося винилацетилена  $(C_4O_4)$  конеч. и значением  $J_{(\alpha_m)}$  для трех различных величин энергии активации.

Значения  $J_{(\alpha_m)}$  вычислены для смеси состава 1%  $C_2H_2$  и 99%  $Ar$  при  $T^1 = 900^\circ K$ ,  $\alpha' = 5,4$ ,  $\gamma' = 1,6400$ ,  $E = 20, 30, 40$  ккал/моль, и  $\alpha_m = 7; 7,25; 7,75; 8$ .

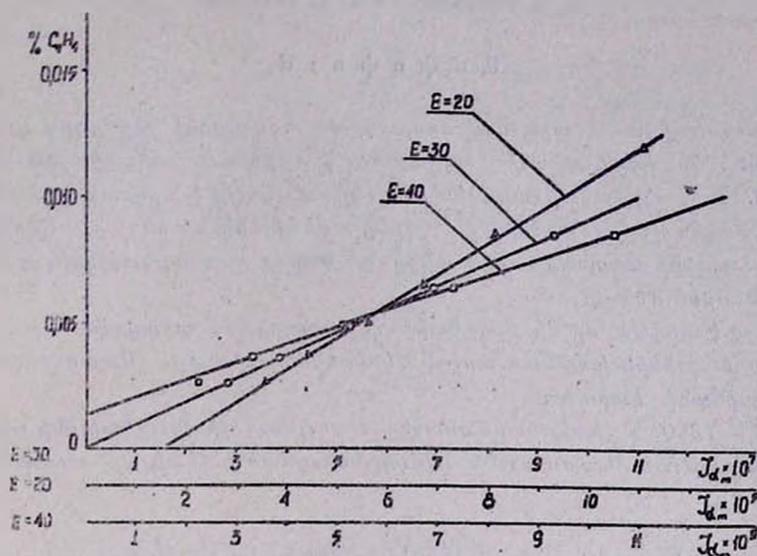


Рис. 4. Определение энергии активации.

Из рис. 4 видно, что прямая пропорциональность между  $(C_2H_2)_{конеч.}$  и  $J_{(\alpha_m)}$  выполняется при  $E = 3000$  ккал/моль (прямая 2). По наклону прямой 2 был определен предэкспоненциальный множитель  $K^0$ , который оказался равным  $1,2 \cdot 10^{-14}$  см<sup>3</sup>·частиц<sup>-1</sup>·сек<sup>-1</sup>.

Таким образом, для константы скорости образования винилацетилена при термическом крекинге ацетилена в условиях адиабатического сжатия и для температурного интервала  $900^\circ - 1250^\circ K$  получено выражение

$$K_1 = 1,2 \cdot 10^{-14} \exp\left(\frac{-30000 \pm 2000}{RT}\right) \text{ см}^3 \cdot \text{частиц}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}.$$

В указанном температурном интервале общее давление в зоне реакции, рассчитанное по выражению  $P = P^1 \left(\frac{\alpha}{\alpha'}\right) \gamma'$ , составляет 29—39 атм.

Аналогичные расчеты, выполненные на основе данных по расходованию ацетилена при тех же экспериментальных условиях, показали, что порядок реакции по ацетилену также равен единице. Если предположить первый порядок и по аргону (в этой серии зависимость расхода  $C_2H_2$  от  $P^0$  аргона не онималась), то для константы скорости расходования ацетилена получится выражение

$$K_2 = 3,2 \cdot 10^{-14} \exp\left(\frac{-28000 \pm 2000}{RT}\right) \text{ см}^3 \cdot \text{частиц}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1},$$

что весьма близко к значению  $K_1$ .

ԱՅՅԵՏԻԼԵՆԻ ՋԵՐՄԱՅԻՆ ԿՐԵԿԻՆԳ ԱԴԻԱԲԱՏԻԿ ՍԵՂՄԱՆ ԵՎ  
ԸՆԴԱՐՁԱԿՄԱՆ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ

Վ. Կ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ ԵՎ Ռ. Վ. ՊԱՐՈՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրած է արգոնով նոսրացրած ացետիլենի շերմաչին կրեկինգը Ռյաբիլիևի կոնստրուկցիայի արդիաբարտիկ սեղմման տեղակայանքի վրա  $900^{\circ}$ — $2000^{\circ}$  K շերմաստիճանային տիրույթում: Յուլյց է տրված, որ ռեակցիայի առաջնային վերջանյութեր են՝ վինիլացետիլենը և բենզոլը: Որոշված է վինիլացետիլենի առաջացման ռեակցիայի կարգը ըստ ացետիլենի. ստացված է մեկին մոտ մեծություն:

Յուլյց է տրված, որ վինիլացետիլենի առաջացման արագությունը կախված է նաև ացետիլենին խառնած արգոնի կոնցենտրացիայից: Ստացված է առաջին աստիճանի կախում:

$900^{\circ}$ — $1250^{\circ}$  K շերմաստիճանային տիրույթում վինիլացետիլենի առաջացման արագության հաստատունի համար ստացված է հետևյալ արտահայտությունը՝

$$K_1 = 1,2 \cdot 10^{-14} \exp\left(\frac{-30000 \pm 2000}{RT}\right) \text{ սմ}^3 \text{ մասնիկ}^{-1} \text{ վրկ}^{-1}$$

THERMAL CRACKING OF ACETYLENE UNDER ADIABATIC  
COMPRESSION AND EXPANSION

V. K. SARGISSIAN and R. V. PARONIAN

The thermal cracking of acetylene has been studied under adiabatic compression and expansion at  $900$ — $2000^{\circ}$ K temperature range. It has been shown that vinylacetylene and benzene are the primary products. The reaction is nearly of the first order in respect to acetylene. The rate of vinylacetylene formation also depends upon the argon concentration. The influence of temperature on the rate constant of vinylacetylene formation in the range  $900$ — $1250^{\circ}$ K may be expressed by the following equation.

$$K_1 = 1,2 \cdot 10^{-14} \exp\left(\frac{-30000 \pm 2000}{RT}\right)$$

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. Н. Кондратьев, «Термическое разложение метана», Сб. «Химическая кинетика и цепные реакции», «Наука», М., 1966, стр. 165.
2. И. Е. Волохович, А. М. Маркевич, И. Ф. Мастеровой, В. В. Азатян, ДАН СССР, 146, 387 (1962).

3. Ф. Б. Вурзель, Л. С. Полак, В. С. Щипачев, Кинетика и Катализ, 7, 6, 1068 (1966).
4. Д. А. Франк-Каменецкий, ЖФХ, 18, 329 (1944).
5. H. B. Palmer, L. F. Dormish, J. Phys. Chem., 66, 1553 (1964).
6. C. F. Cullis, N. H. Franklin, Proc. Roy. Soc. (London), A 280, 139 (1964).
7. D. Gay, G. B. Kistakowsky, J. V. Michael, H. J. Niki, J. Chem. Phys., 43, 1720 (1965).
8. И. Л. Марьясин, З. А. Набутовский, Кинетика и катализ, 11, 856 (1970).
9. Ю. Н. Рябинин, «Газы при больших плотностях и высоких температурах», Изд. физ. мат. лит., М., 1959.
10. В. К. Саркисян, Р. В. Паронян ЖФХ, 46, 2438, 1972.
11. А. М. Маркевич, Докт. дисс., ИХФ, АН СССР, 1962.
12. Ф. М. Рапопорт, А. А. Ильинская, «Лабораторные методы получения чистых газов», М., 1963.
13. С. С. Абаджев, В. У. Шевчук, Газовая промышленность, № 8, 33, (1965).