

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

А. А. Манташян и В. К. Саркисян

О возможных путях синтеза ацетилена из метана
 в неизотермических условиях

(Представлено академиком АН Армянской ССР А. Б. Натбандяном 17/III 1965.)

В настоящее время большое практическое значение приобретает синтез ацетилена путем крекинга метана. Исследованиями (^{1,2}) показано, что механизм крекинга метана может быть представлен следующей брутто схемой:



Установлено, что скорость накопления ацетилена значительна при температурах 1500—1800 К и что наряду с его образованием при этих температурах протекает заметный распад на сажу и водород, что является основной причиной низкого выхода ацетилена. Сажеобразование при промышленном производстве ацетилена приводит к осложнениям технологического характера.

Установление детального механизма крекинга метана, кроме чисто теоретического, имеет и практический интерес.

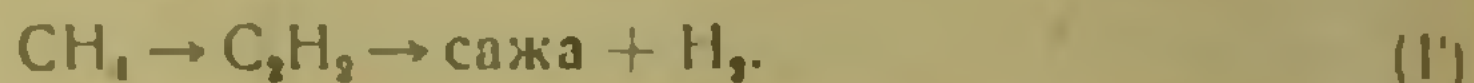
Согласно схеме (1) существенным фактором, приводящим к увеличению выхода ацетилена, является скорость охлаждения продуктов крекинга — скорость „закалки“. Благодаря „закалке“ удается в определенной степени уменьшить дальнейший распад ацетилена на сажу и водород. Существенным является и то обстоятельство, что распад ацетилена начинается еще до достижения максимальной температуры. Поскольку соотношение скоростей образования и распада ацетилена определяется кинетическими и термодинамическими параметрами, то очень важную роль для получения различных соотношений указанных скоростей должно играть время достижения максимальной температуры. Из вышесказанного следует, что в осуществлении неизотермического процесса крекинга метана в C_2H_2 существенную роль должен играть режим изменения температуры, или степень неизотермичности, который определяется производной $\frac{dT}{dt} = \varphi$. Очевидно существова-

ние связи между концентрациями продуктов реакции, степенью неизотермичности и термодинамическими и кинетическими параметрами

процесса. Для простейшей обратимой реакции типа $A \rightleftharpoons B$ такая связь установлена в работах (3, 4).

С этой точки зрения А. М. Маркевичем с сотрудниками (1) изучался крекинг метана в неизотермических условиях. Результаты исследований показали, что выход ацетилена растет с увеличением температуры и проходит через максимум при температурах 1800–2000 К. Процесс изучался до $T = 2400$ К. При более высоких температурах, как отмечают авторы, наблюдается интенсивное сажеобразование. Показано, что с увеличением φ выход ацетилена на максимум несколько растет.

Согласно уравнению (1) метан по сложному пути превращается в ацетилен, и последний распадается на сажу и водород по брутто-схеме



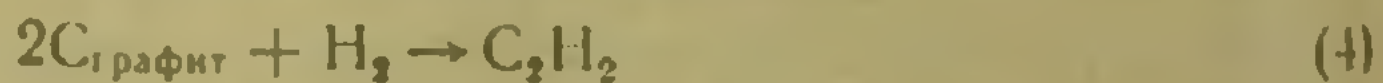
Но сажа и водород в определенных условиях могут реагировать с образованием углеводородов, в частности ацетилена, по реакции



Эта реакция протекает с тепловым эффектом $Q = -54,2$ ккал/моль. Существование реакции (2) позволяет записать схему (1') в другом виде



Температурная зависимость выхода ацетилена, полученная в работе (1), обуславливается осуществлением стадий (а) и (b). В условиях отсутствия реакции (с) дальнейшее повышение температуры (если продолжить эксперимент А. М. Маркевича (1), должно привести к нулевому значению выхода ацетилена при некоторой довольно высокой температуре. При наличии же стадии (с) выход ацетилена не должен доходить до нулевого значения. В этом случае он должен проходить через минимум и затем снова расти вследствие протекания обратной реакции синтеза ацетилена из элементов. При этом второй максимум может быть и выше первого, так как будет соответствовать наиболее полному превращению метана в ацетилен. Согласно рассчитанной А. В. Фростом (5) константе равновесия реакции



заметный выход ацетилена должен наблюдаться при температурах 3000–4000 К и достигать высоких значений при температурах 6000–7000 К. Отсюда можно предположить, что минимум выхода ацетилена должен соответствовать температурам, близким по значению приведенным выше, и будет зависеть от состояния углерода, образующегося при распаде ацетилена. Надо полагать, что углерод, образующийся по стадии (b) в реакционной схеме (3), при низких концентрациях исходного метана может быть не в виде графита, а в более активной форме — радикальной, атомарной.

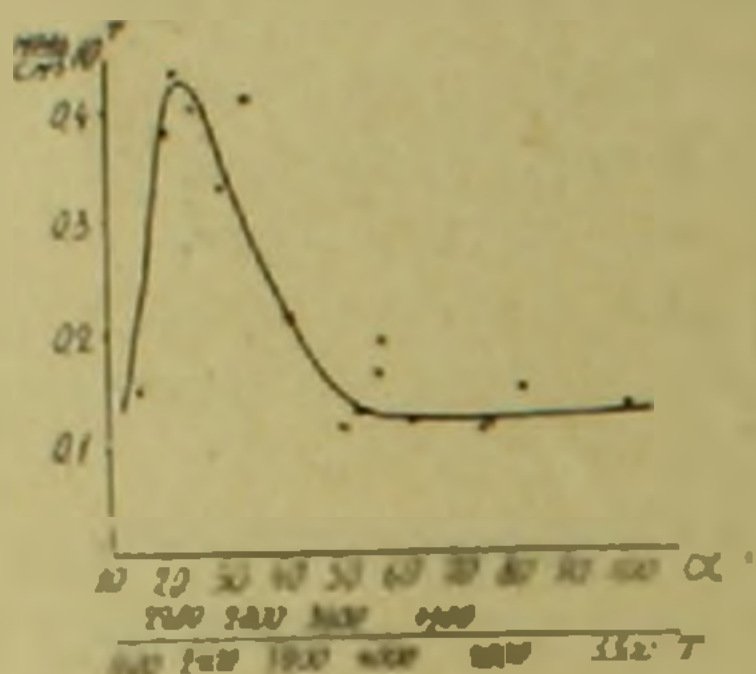
Приведенные рассуждения говорят о возможности синтеза ацетилена из элементов, полученных термическим разложением метана. Температурная зависимость выхода ацетилена, образующегося по этому пути, должна соответствовать второй восходящей ветви, и каждая точка на этой ветви будет определяться равновесным значением концентрации ацетилена согласно стадиям (b) и (c) реакционной схемы (3) и временем процесса при данной температуре. Однако при достаточно медленном понижении температуры в процессе охлаждения концентрация ацетилена будет уменьшаться в результате распада по стадии (b) и после охлаждения будет принимать значения, соответствующие минимуму. Для сохранения больших концентраций понижение температуры следует производить так быстро, чтобы не успевала заметно протекать стадия (b). Другими словами, выход ацетилена в этом случае должен сильно зависеть от степени неизотермичности процесса — φ .

В настоящей работе сделана попытка показать этот возможный путь превращения метана в ацетилен в условиях неизотермического протекания процесса. Крекинг метана изучался на установке адиабатического сжатия, подробно описанной в работе (6) и примененной для изучения механизма химических реакций в работах (1-7, 8). Установка позволяет реализовать температуры вплоть до 8000—9000°K, а также вести исследования при различных степенях неизотермичности. Изменение степени неизотермичности при данной степени максимального сжатия α_m , а следовательно, и максимальной температуре, достигается изменением веса поршня. Скорость изменения температуры на такой установке достигает 10° град/сек.

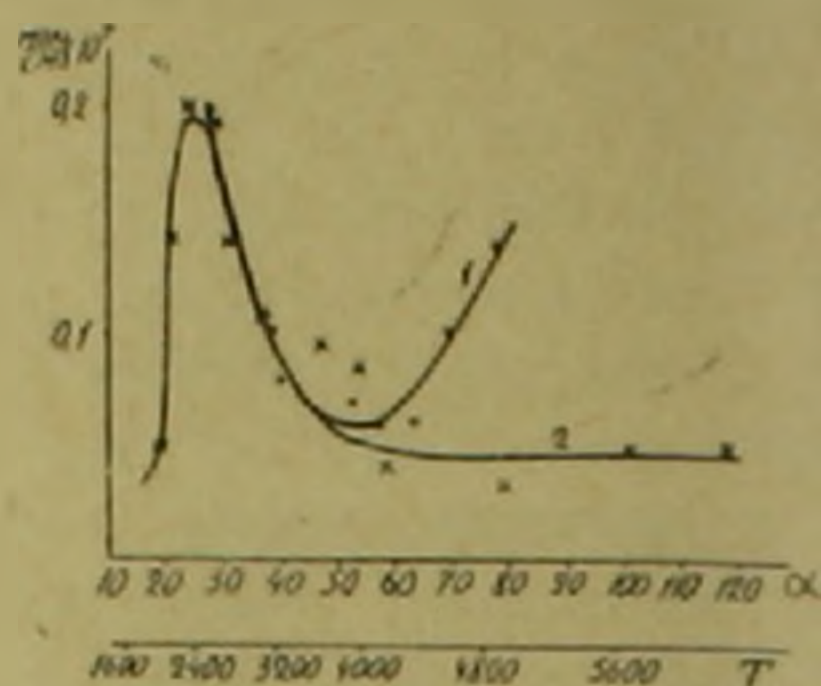
В наших опытах с целью получения высоких температур при относительно малых степенях сжатия метан разбавлялся аргоном. Содержание метана в смеси составляло десятые доли процента. Температура определялась расчетным путем по уравнению, полученному в предположение адиабатичности процесса, доказанной в работе (7). Методика измерений, расчетов и определения ацетилена аналогична описанной в работе (1).

На рис. 1 приведены результаты исследований для смеси 0,5% CH_4 и 99,5% аргона. В этой серии опытов был использован поршень весом 200 г. Как видно из рисунка, выход ацетилена проходит через максимум, затем падает, доходит до некоторого минимального значения и далее с повышением температуры остается неизменным. Интересным является факт наличия ацетилена при всех изученных температурах вплоть до 6000°K. Эти данные говорят о существовании другого пути образования ацетилена помимо стадии (a) в реакционной схеме (3). Таким путем, по-видимому, является стадия (c). Отсутствие же увеличения выхода ацетилена после достижения некоторого минимального значения при повышении температуры может быть объяснено низкими значениями φ , не позволяющими сохранить большие концентрации.

Из рассмотрения кинетического уравнения движения поршня и его связи с исходным давлением и степенью сжатия следует, что степень неизотермичности φ обратно пропорциональна корню квадратному из массы поршня $\varphi \approx m^{-1/2}$. Отсюда, с уменьшением веса поршня следует ожидать увеличение выхода ацетилена после достижения минимального значения. Как показали опыты, при использовании более легких поршней выход ацетилена с повышением температуры после достижения некоторого минимального значения действительно растет.



Фиг. 1. Зависимость образования ацетилена от максимальной степени сжатия. Состав исходной смеси: CH_4 — 0,5%, аргон — 99,5%. Вес поршня — 200 г. Материал поршня — латунь. Исходная температура смеси $T_0 = 295^\circ\text{K}$.



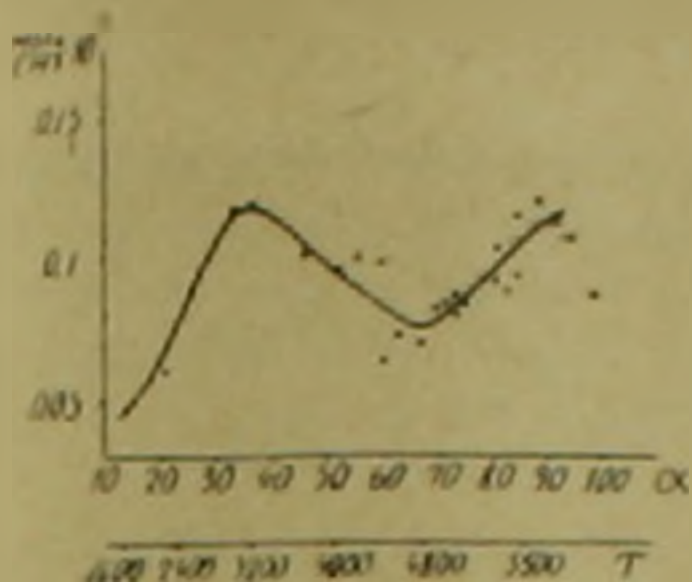
Фиг. 2. Зависимость образования ацетилена от максимальной степени сжатия. Состав исходной смеси: CH_4 — 0,5%, аргон — 99,5%. Исходная температура смеси $T_0 = 295^\circ\text{K}$. (1) кривая: вес поршня — 150 г, материал поршня — латунь; (2) кривая: вес поршня — 400 г, материал поршня — латунь.

Это хорошо видно из данных, приведенных на фиг. 2. Эти данные (кривая 1) говорят о наличии ожидаемого эффекта и подтверждают его связь со степенью неизотермичности (кривая 2). Следует отметить, что в условиях реального эксперимента, помимо веса поршня, на степень неизотермичности влияет также трение поршня при движении по стволу пушки. При этом, как показали опыты, два поршня одного и того же веса могут приводить к различным значениям φ в зависимости от качества обработки и материала, из которого они сделаны. К сожалению, количественных заключений из приведенных данных делать нельзя, так как время процесса осциллографически определялось не систематически.

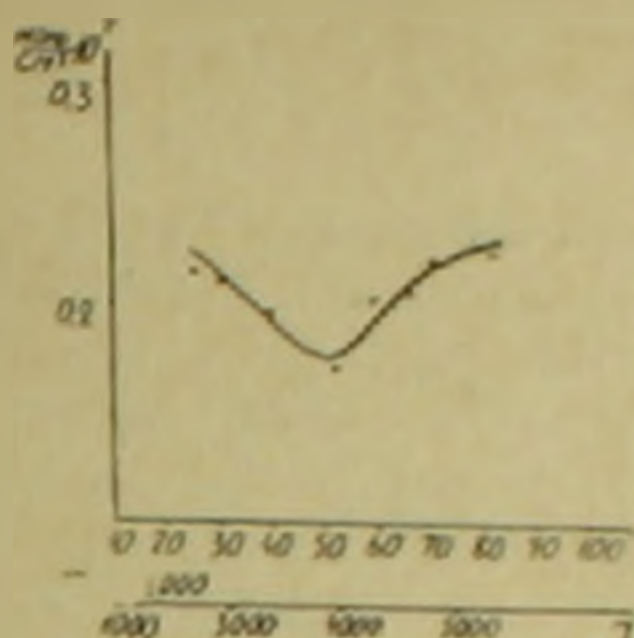
При использовании поршня весом 48,2 г рост выхода ацетилена на второй ветви с повышением температуры более резкий и принимает более высокие значения. Данные приведены на фиг. 3.

Для прямого доказательства того, что ацетилен, образующийся на второй ветви, возникает именно в результате протекания стадии (с), были поставлены прямые опыты с чистым ацетиленом. Готовилась исходная смесь с 0,2% содержанием ацетилена и 99,8% аргона. Ре-

зультаты приведены на фиг. 4. Как видно из рисунка, вначале с увеличением температуры содержание ацетилена уменьшается по сравнению с исходной смесью и доходит до некоторого минимума при $T \approx 4000^\circ\text{K}$, как и в случае метана, затем растет. Таким образом, до 4000°K протекает распад ацетилена по стадии (b), а при более высоких температурах с заметной скоростью протекает стадия (c).



Фиг. 3. Зависимость образования ацетилена от максимальной степени сжатия. Состав исходной смеси: $\text{CH}_4 - 0.1\%$, аргон — 99.9% . Вес поршня — 48.27 г . Материал поршня — силумин. Исходная температура $T_0 = 296^\circ\text{K}$.



Фиг. 4. Изменение концентрации ацетилена от максимальной степени сжатия. Состав исходной смеси: $\text{C}_2\text{H}_2 - 0.2\%$, аргон — 99.8% . Вес поршня — 48.27 г . Материал поршня — силумин. Исходная температура $T_0 = 296^\circ\text{K}$.

Совокупность полученных экспериментальных данных, на наш взгляд, подтверждает выдвинутое предположение. Количественное и более детальное исследование наблюдаемого эффекта может иметь определенный интерес как для получения кинетических и термодинамических характеристик элементарных стадий процесса, так и для выявления возможностей осуществления процессов в неизотермических условиях.

Лаборатория химической физики
Академии наук Армянской ССР

Ա. Հ. ՄԱՆՔԱՇԾԱՆ Ե Վ. Կ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ

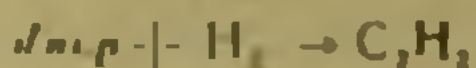
Մերանից ացետիլենի սինթեզի հեռագծոր ուղիների մասին,
ոչ իզոթերմիկ պայմաններում

Մերանի կրեկիլից ացետիլենի ստացումը նկարագրվում է հետևյալ սխեմայով.



Նախորդ հետազոտողները ցույց են տվել, որ ացետիլենի կուտակման արագությունը աճում է ջերմաստիճանի բարձրացման հետ միասին, $1800 - 2000^\circ\text{K}$ տեղում է մաքուր մուրի և ալյումինեան նվազում այն պատճառով, որ բարձր ջերմաստիճաններում ացետիլենի իներ զգալի արագություններով տարալուծվում է մրի և ջրածնի վերջին հանգամանքը հանգիստանում է ացետիլենի համեմատաբար ցածր սպտկաբ էլիքերի ստացման պատճառով:

Սակայն հայտնի է նաև, որ մուրը և ջրածինը որոշ պայմաններում կարող են սեպակվել առաջացնելով ածխաջրածիններ, ժանտավարակա ացետիլեն:



Մրից և ջրածնից ածխածինի գոյացման և տարրայուծման ուսումնասիրության համար ֆրանսիացի ինժեներ-քիմիկոս Գաբրիել Լուրգանը և ամերիկացի քիմիկոս Ջոն Բարդենը առաջին անգամ 1929 թ. հաստատեցին, որ ածխածինը և ջրածինը 3000-4000°K-ում կարելի է սպառել 6000-7000°K-ում:

Հետագայում ջերմաստիճանային լայն ինտերվալում մեթանի կրեկինգը կնկարագրվի հետևյալ ընդհանուր սխեմայով՝



Ներկա աշխատանքում ցույց է տրված մեթանի կրեկինգով ածխածինի գոյացման այլ հնարավոր ուղի. այն է՝ կրեկինգը կատարել այնպիսի ջերմաստիճաններում, երբ ածխածինը գոյանում է վերջին սխեմայի (c) ստադիայով, և սխեման արագ ցրտեցնելու միջոցով կասեցնել ածխածինի տարրայուծումը: Ցույց է տրված նաև, որ նշված պրոցեսը կարելի է իրականացնել միայն ոչ իզոթերմիկ պայմաններում և որ ածխածինի ելքը խիստ կախված է ոչ իզոթերմիկության աստիճանից:

Փորձերը կատարված են Րյաբինիների մշակած ադիաբատիկ սեղմման սարքավորման վրա:

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

- ¹ И. Е. Волхонич, А. М. Маркевич и др., ДАН СССР, т. 146, 387, (1962).
- ² Г. И. Козлов и В. Г. Кнорре, Инженерно-физический журнал, т. 7, 11 (1961).
- ³ Я. Б. Зельдович, П. Я. Садовников, Д. А. Франк-Каменецкий, Окисление азота при горении, Изд. АН СССР, М.—Л., 1947.
- ⁴ А. М. Маркевич, И. И. Тамм, Ю. Н. Рябинин, Журн. физ. хим., т. 33, 559 (1959).
- ⁵ А. М. Маркевич, И. И. Тамм, Ю. Н. Рябинин, Журн. физ. хим., т. 33, 764 (1959).
- ⁶ Крекинги углеводородов, Сб. обзорных статей ОНТИ НКТП СССР, стр. 325, М.—Л., 1935.
- ⁷ Ю. Н. Рябинин, Газы при больших плотностях и высоких температурах, Физматгиз, М., 1959; Ю. Н. Рябинин, Докторская диссертация, ИХФ АН СССР, 1950.
- ⁸ А. М. Маркевич, В. В. Азатян, Н. А. Соколова, Кинетика и катализ, т. 3, 431 (1962).
- ⁹ А. М. Маркевич, И. И. Тамм, Ю. Н. Рябинин, Журн. физ. хим., т. 32, 2242 (1958); Ю. Н. Рябинин, А. М. Маркевич, И. И. Тамм, ДАН СССР, т. 112, 283 (1957); А. М. Маркевич, И. И. Тамм, Ю. Н. Рябинин, ДАН СССР, т. 113, 856 (1957).