

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Б. А. ЗАХАРОВ и Л. И. ДУРЫНИНА

**СОВМЕСТНОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕТАНА, ОКИСИ УГЛЕРОДА  
И ВОДОРОДА В ФАРФОРОВОЙ ТРУБКЕ**

(Представлено академиком А. А. Баландиным 12 IV 1948)

Выяснение влияния температуры на окисление отдельных газов при их совместном присутствии имеет большое принципиальное значение для разрешения проблемы каталитического сжигания технических горючих газов.

При исследовании гомогенного окисления индивидуальных газов (водород и окись углерода) и газовых смесей (из окиси углерода и водорода или из метана и водорода), а также в присутствии различных окисных катализаторов нами было установлено, что окисление водорода и окиси углерода при их совместном присутствии весьма сходно: оба газа показали при 500°C высокую и близкую чувствительность к воздействию окисных катализаторов.

Иные результаты были получены со смесью водорода и метана. Здесь нами сделаны два весьма интересных наблюдения. Для полного сжигания на катализаторах водорода в присутствии метана требовалась температура на несколько сотен градусов выше, чем для чистого водорода. В течение всего периода горения метана (вплоть до 720°C) в газовой смеси присутствовал водород. Смесью водорода и метана менее чувствительна к действию катализаторов, чем смесь водорода и окиси углерода.

Нами было сделано предположение, что постоянное наличие водорода в продуктах каталитического горения смеси водорода и метана, даже при значительном избытке кислорода и при высоких температурах, связано с частичным окислением метана до CO и H<sub>2</sub>.

Для экспериментальной проверки этого взгляда нами проведено исследование окисления в фарфоровой трубке при атмосферном давлении трехкомпонентной горючей смеси, содержащей метан, водород и окись углерода, с дифференцированным анализом отдельных компонентов.

Экспериментальные условия можно кратко охарактеризовать следующим образом. Газо-воздушная смесь имела постоянный состав: CH<sub>4</sub> 1,46%, H<sub>2</sub> 1,51% и CO 0,84%. Отношение кислорода к сумме горючих газов равно 4,5. Скорость потока газо-воздушной смеси составляла 170 см<sup>3</sup> в мин. Фарфоровую трубку диаметром 15 мм нагревали на расстоянии 0,5 м до 400—800°. Время пропускания смеси через печь до забора пробы составляло 20 мин.

Газовый анализ ввиду присутствия азота проводили следующим путем. Каждую порцию газа разделяли на две части. В одной части через поглотительный анализ определяли CO (абсорбент — аммиачный раствор однохлористой меди), а другую часть сжигали при 700° на

платинированном асбесте, фиксируя при этом сжатие и количество образованной  $\text{CO}_2$ .

Специальная бюретка позволила при начальном объеме  $100 \text{ см}^3$  газа вести отсчет изменения объема с точностью до  $0,0035 \text{ см}^3$ . Этот метод анализа водорода, окиси углерода и метана при их совместном присутствии в газо-воздушной смеси оказался весьма удобным и давал удовлетворительно воспроизводимые результаты.

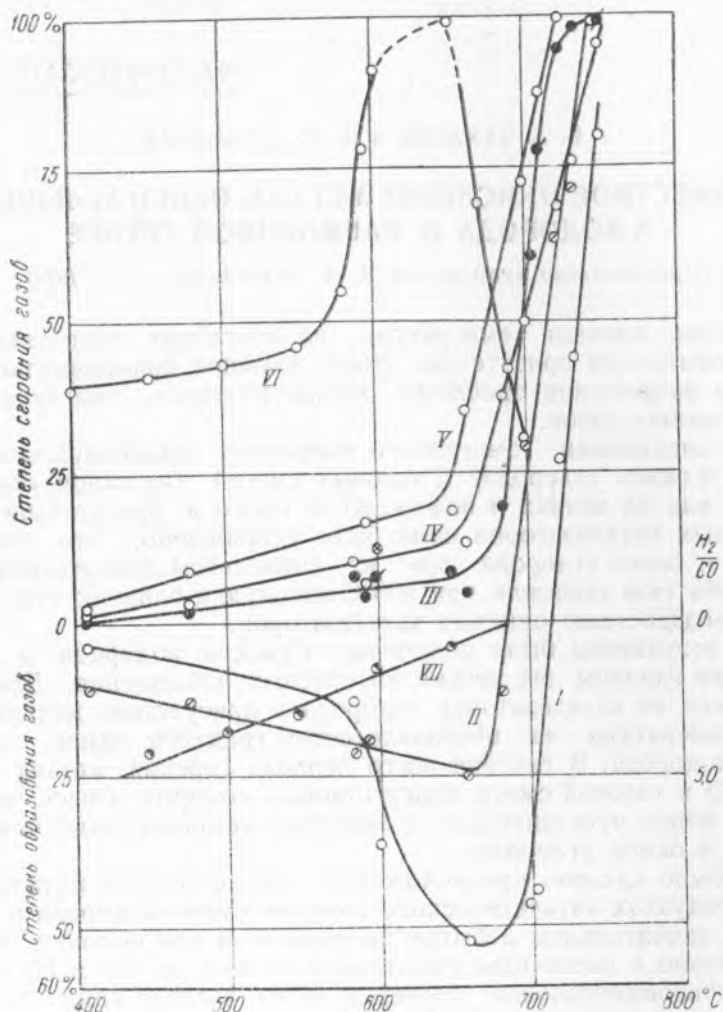


Рис. 1. Температурная зависимость окисления смеси  $\text{CH}_4 + \text{H}_2 + \text{CO}$ . I —  $\text{CO}$ , II —  $\text{H}_2$ , III —  $\text{CH}_4 + \text{H}_2 + \text{CO}$ , IV —  $\text{CO} + \text{CH}_4$ , V —  $\text{CH}_4$ , VI —  $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CO}$ , VII —  $\text{H}_2/\text{CO}$  в продуктах частичного окисления  $\text{CH}_4$  в присутствии  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$ . Точки, отличные от обычных, принадлежат к серии опытов, в которой концентрации всех трех горючих компонент были вдвое меньше обычных, ранее указанных концентраций

Экспериментальные данные и их обсуждение. На рис. 1 приведены экспериментальные данные по действию температуры на окисление трехкомпонентной горючей смеси. График состоит из двух половин: в верхней половине показана убыль газов вследствие их окисления, а в нижней половине — увеличение концентраций  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$  за счет неполного окисления  $\text{CH}_4$ .

Температура вблизи  $670^\circ$  является критической. Ниже этой температуры в фарфоровой трубке даже при значительном избытке

кислорода (в 4,5 раза) над суммой горючих газов происходит частичное окисление  $\text{CH}_4$  с образованием  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$ . При указанной температуре этот процесс достигает максимума, и почти весь превращенный метан переходит в окись углерода.

Отношение  $\text{H}_2/\text{CO}$  в продуктах неполного сжигания  $\text{CH}_4$  с повышением температуры от 450 до 690° понижается с 4 до 0. Значительное превышение при низких температурах отношения  $\text{H}_2/\text{CO}$  над теоретическим значением (оно равно 2) для неполного окисления  $\text{CH}_4$  следует связать с возможностью образования кислородсодержащего продукта неполного окисления углеводорода (например  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). С повышением температуры его образование уменьшается и происходит более быстрое сравнительно с  $\text{CO}$  окисление водорода.

Температурная зависимость окисления трехкомпонентной горючей смеси, а также окисление отдельных ее компонент  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO} + \text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$  описывается определенными кривыми. Критическое значение температуры разделяет температурную зависимость окисления  $\text{CH}_4$ , трехкомпонентной смеси и  $\text{CO} + \text{CH}_4$  на две ветви с разным наклоном. Повышение величины окисления  $\text{CH}_4$  с ростом температуры протекает ниже 670° (частичное окисление) в 1,6 раза медленнее процесса окисления выше 670°. Окисление трехкомпонентной смеси определяется до 690° процессом частичного окисления  $\text{CH}_4$ .

Убывание начальной концентрации  $\text{H}_2$  начинается в присутствии  $\text{CH}_4$  лишь с 690°, а  $\text{CO}$  — с 716°. При 720° мы наблюдаем полное удаление  $\text{CH}_4$  из горючей смеси; при этой температуре убыль начального водорода достигает 55%, а окиси углерода — лишь 8%.

Как следует из рис. 1, полного окисления смеси  $\text{CH}_4 + \text{H}_2 + \text{CO}$  можно достигнуть в фарфоровой трубке при атмосферном давлении примерно при 760°. Вначале полностью удаляется метан, затем водород и последней — окись углерода.

В настоящее время проводится исследование влияния различных катализаторов на процесс окисления трехкомпонентной горючей смеси.

Авторы весьма признательны акад. А. А. Баландину за ознакомление со статьей и сделанные замечания.

Энергетический институт  
им. Г. М. Кржижановского  
Академии Наук СССР

Поступило  
7 III 1948