

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Б. А. ЗАХАРОВ и Л. И. ДУРЫНИНА

**КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕТАНИЗИРОВАННОГО
ГОРОДСКОГО ГАЗА (СМЕСИ МЕТАНА И ВОДОРОДА)**

(Представлено академиком С. С. Наметкиным 30 VII 1948)

Хорошо известно, что природный горючий газ, содержащий главным образом метан, горит весьма трудно. Для полного окисления метана до конечных продуктов — углекислоты и воды — требуется весьма высокая температура (около 1050°) ⁽¹⁾.

М. Б. Равич было выдвинуто предложение использовать активированный шамот в качестве катализатора для сжигания природного газа с высоким содержанием метана, причем, вследствие высокой температуры горения метана, можно было рассчитывать на достижение каталитического эффекта при более высокой температуре, чем при сжигании газов с малым содержанием метана.

Поэтому представляло большой интерес распространить на окисление природного газа метод каталитического горения, применив катализаторы, которые нами были ранее использованы для окисления других газов (H_2 ⁽²⁾), CO , выхлопного газа от двигателя внутреннего сгорания ⁽³⁾).

Мы экспериментально определили сравнительное действие различных катализаторов на температурную зависимость окисления смеси $CH_4 + H_2$. Разбавляя городской газ, хранимый в газометре, воздухом, мы получили газо-воздушную смесь, содержащую метана 3,18% и водорода 1,50% при 3,5-кратном избытке кислорода по сравнению с суммой горючих компонентов. Скорость такой смеси, проходящей через зернистый слой катализатора (длина слоя 8 см, объем 24 см³, зерна 0,5—0,7 см диаметром, кварцевая трубка 2 см диаметром), поддерживалась постоянной, равной 180 см³/мин. Это соответствовало линейной скорости газо-воздушного потока при граничных значениях температуры 0,03—0,06 м/сек. В температурном интервале $300—800^\circ$ (термопара в кварцевом чехле была погружена в контактный слой) определили активность следующих контактов (в скобках приведены весовые проценты катализатора к носителю): $Fe_2O_3 + MnO_2$ (10 + 2), Pd (2), K_2O (2) и $CuO + MnO_2$ (4 + 6) и носителя для катализаторов шамотового огнеупорного кирпича.

Анализ проводили следующим образом: прямое измерение углекислоты в продуктах реакции показывало величину полного окисления метана до CO_2 , а измерение сжатия, происходящего при дополнительном сжигании остатков горючих газов на платинированном асбесте при 700° , позволило оценить окисление смешанного газа ($CH_4 + H_2$).

Полученные экспериментальные данные приведены на рис. 1 и 2. Окисление метана до углекислоты в присутствии водорода на указан-

ных катализаторах при различных температурах показано на рис. 1, а на рис. 2 представлено окисление смеси $\text{CH}_4 + \text{H}_2$ (в процентах от теоретического значения величины сжигания для исходной смеси горючих, равного 8,60).

Из рассмотрения рис. 1 можно сделать следующие заключения. Нанесение на шамот каталитических материалов резко усиливает окисление CH_4 сравнительно с действием одного шамота: удалось достиг-

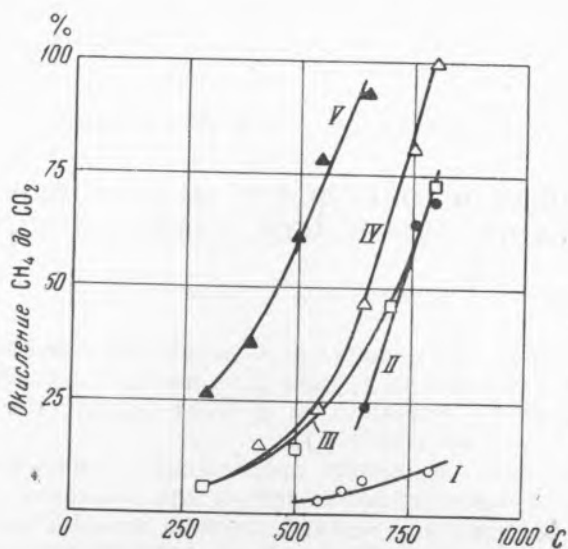


Рис. 1. Окисление CH_4 в присутствии H_2 при различных температурах. I — шамот, II — смесь окисей Fe и Mn на шамоте, III — K_2O на шамоте, IV — Pd на шамоте, V — смесь окисей Cu и Mn на шамоте

нуть высокой степени окисления при значительно более низких температурах. Так например, 25% окисления CH_4 находим на $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2$ при 650° , на K_2O при 570° , на Pd при 500° и на $\text{CuO} + \text{MnO}_2$ при 300° .

Такое же резкое различие в активности $\text{CuO} + \text{MnO}_2$ катализатора наблюдаем и для полного (100%) окисления метана: для K_2O и $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2$ полное окисление CH_4 наблюдали приблизительно при 850° , для Pd при 300° и, наконец, для $\text{CuO} + \text{MnO}_2$ при 650° , в то время как для шамота при 800° получено всего лишь 10% окисления CH_4 .

На основании обсуждения каталитического окисления метанизированного городского газа ($\text{CH}_4 + \text{H}_2$), согласно рис. 2, можно сделать определенные заключения. Нанесение катализаторов на поверхность шамота чрезвычайно сильно благоприятствует окислению газа. Так например, для 25% окисления метанизированного газа на шамоте требуется температура, равная 800° , на $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2$ и K_2O около 600° , на $\text{CuO} + \text{MnO}_2$ 500° и на Pd около 400° . Полное окисление метанизированного газа на активных контактах достигается при $750-770^\circ$.

Таким образом, исследованные катализаторы дают значительное снижение температуры (300°), необходимой для полного гомогенного окисления газа.

Выводы. 1. Шамот, употребленный в виде носителя для катализаторов, дает даже при высокой температуре (800°) незначительный размер окисления метанизированного городского газа.

2. Активные контакты ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2$, K_2O , Pd, $\text{CuO} + \text{MnO}_2$) значительно катализируют окисление метанизированного газа, различие в активности особенно резкое при низкой степени окисления газа.

3. Каталитическое действие активных контактов на полное окисление метанизированного городского газа эквивалентно температурной разнице в 250—300°.

4. $\text{CuO} + \text{MnO}_2$ катализатор значительно активнее других исследованных контактов при окислении метана в присутствии водорода.

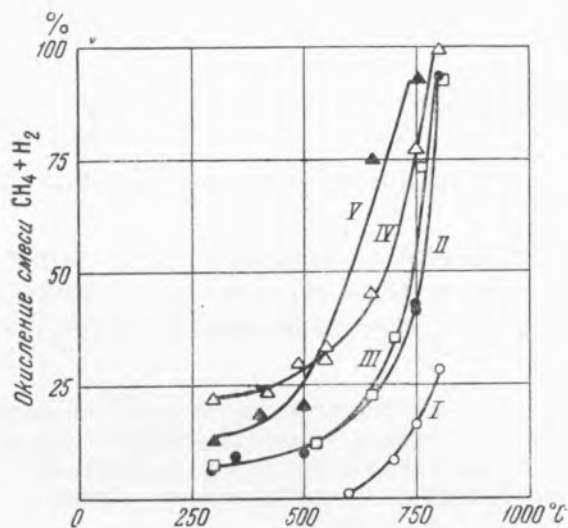


Рис. 2. Окисление природного газа ($\text{CH}_4 + \text{H}_2$) при разных температурах, характеризуемое в процентах изменения объема при постоянном давлении. I — шамот, II — смесь окисей Fe и Mn на шамоте, III — K_2O на шамоте, IV — Pd на шамоте, V — смесь окисей Cu и Mn на шамоте

Авторы приносят глубокую признательность акад. С. С. Наметкину за внимание к данной работе.

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

Поступило
18 VII 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Р. С. Яковлев, ЖПХ, 6, 333 (1933). ² М. Б. Равич и Б. А. Захаров, ДАН, 26, 64 (1940); ДАН, 27, 473 (1940). ³ Б. А. Захаров и Т. И. Николаева, Изв. АН СССР, ОТН, № 1, 79 (1948).