

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

П. А. ТЕСНЕР и И. С. РАФАЛЬКЕС

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ УГЛЕРОДА
НА ПОВЕРХНОСТИ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ
УГЛЕВОДОРОДОВ**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 17 X 1952)

Несмотря на то, что всякий процесс разложения углеводородов сопровождается образованием твердого углерода, можно указать ряд работ, в которых изучалось образование углерода при термическом разложении углеводородов в различных условиях (¹, ²), но кинетика этого процесса до сих пор совершенно не изучена.

Термическое разложение углеводородов сопровождается образованием твердого углерода, т. е. представляет собой процесс возникновения новой твердой фазы, и его нельзя понять без самого внимательного изучения процесса образования углерода.

Настоящая работа представляет собой первую попытку такого исследования.

Методика исследования

При разработке методики исследования процесса образования углерода на поверхности был использован тот экспериментальный факт, что при определенных условиях процесс термического разложения углеводородов протекает с образованием твердого слоя углерода на стенках реакционного объема и не сопровождается одновременным образованием сажевых частиц ни на стенках, ни в реакционном объеме.

Это позволило разработать простую весовую методику измерения скорости процесса образования углерода на поверхности, которая заключалась в определении привеса некоторой навески вещества, помещаемой на определенное время в реакционное пространство, через которое с постоянной скоростью пропускался исследуемый углеводород. Этот метод, кроме того, оказался своеобразным и весьма тонким методом исследования свойств самой углеродной поверхности и привел к разработке нового способа измерения удельной поверхности сажи (³).

В качестве веществ, на поверхности которых изучалась скорость образования слоя углерода, применялись сажи и платиновая фольга.

Благодаря большому значению величины удельной поверхности сажи (50—100 м²/г) измерения с навесками сажи, не превышающими 100—200 мг, можно было проводить при значительно более низких температурах, чем при применении любых других материалов. Это преимущество оказалось весьма существенным, так как позволило вести измерение скорости образования углерода на твердой поверхности при таких температурах, при которых не наблюдалось еще заметного разложения углеводорода в газовом объеме.

При разложении углеводорода на поверхности платины на последней через некоторое время образуется блестящий слой углерода, до мельчайших микроскопических подробностей воспроизводящий поверхность платины.

На рис. 1 изображена углеродная пленка толщиной порядка 4000 \AA при увеличении в 180 раз. При этом только левая часть изображенного на фотографии поля покрыта углеродом, а правая представляет собой поверхность платиновой фольги, на которой происходило образование углерода.

Вследствие значительно меньшей, чем у платины, отражательной способности, поверхность углерода по сравнению с поверхностью платины кажется значительно более темной. Граница между темным и светлым полем представляет собой край слоистой углеродной пленки.

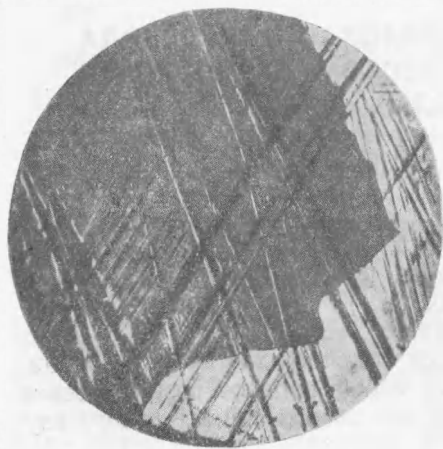


Рис. 1

Обращает на себя внимание факт, что все микроскопические царапины и борозды, имевшиеся на поверхности платины, сохраняются не только на внутренней поверхности углеродной пленки, соприкасающейся с поверхностью платины, но и на внешней растущей поверхности. Этот факт обнаруживает существенное различие между обычным процессом, роста кристаллической поверхности, наблюдаемым, например, при росте кристаллов из раствора, и процессом образования углерода на поверхности при разложении на ней углеводородов. При росте кристаллов из раствора всегда в первую очередь зарастают вся-

кие пороки и нарушения кристалла. В исследуемом процессе образования углерода на поверхности все дефекты и нарушения воспроизводятся в последующих слоях кристаллической решетки.

Этот результат доказывает отсутствие поверхностного перемещения атомов углерода, образующихся при разложении молекул углеводорода. Таким образом, образование углерода на поверхности нельзя рассматривать как послойный процесс постепенного прорастания слоев кристаллической решетки. Картина такого послойного роста недопустима также и из структурных соображений, так как слой блестящего углерода не только не представляет собой монокристалла, но и образующие его ультрамикроскопические кристаллиты не имеют правильной решетки графита (4).

Результаты

Измерения на саже и платине показали одинаковые кинетические закономерности, но из-за обнаруженного резкого торможения процесса водородом не дали точных значений абсолютной скорости образования углерода в расчете на единицу поверхности.

Измерение скорости образования углерода на поверхности при различной концентрации углеводорода в смеси углеводород — азот показало, что этот процесс имеет первый порядок по концентрации углеводорода.

На рис. 2 показаны экспериментальные результаты для различных углеводородов.

Аналогичные измерения для смесей углеводород — водород показали резкое торможение процесса водородом.

На рис. 3 показана зависимость скорости образования углерода на поверхности платины при термическом разложении метана при 950° от концентрации водорода. В этом, как и во всех других случаях, наблюдается резкое снижение скорости процесса при малых концентрациях водорода и все более медленное при более высоких концентрациях.

Кривые торможения процесса водородом имеют вид перевернутых изотерм адсорбции и показывают, что торможение не связано с прибли-

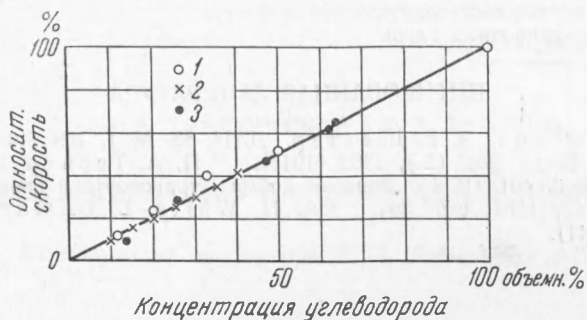


Рис. 2. 1 — метан, 2 — ацетилен, 3 — бензол

жением системы по мере увеличения концентрации водорода к термодинамическому равновесию, так как в этом случае торможение при увеличении концентрации водорода должно было бы усиливаться. Наблюдаемое торможение объясняется активированной адсорбцией водорода углеродной поверхностью, которая имеет место при температурах $700-1000^\circ$.

Измерение скорости образования углерода на неуглеродных поверхностях показало, что во всех исследованных случаях (на платине, форфоре, кварце, окиси алюминия, алюмосиликатах и т. д.) скорость этого процесса меньше, чем на углеродной поверхности. Поэтому по мере покрытия поверхности углеродом скорость образования углерода растет, пока не достигнет предела, соответствующего скорости процесса на поверхности углерода.

Интенсивное торможение процесса водородом не дало возможности измерить описанным методом температурный коэффициент скорости, а следовательно, и найти энергию активации процесса. Было найдено только, что процесс образования углерода на поверхности имеет относительно высокий температурный коэффициент скорости и энергию активации в пределах $70-100$ ккал/моль.

Измерение при помощи электрического газоанализатора количества водорода, соответствующего количеству образовавшегося на поверхности углерода, показало, что количества одновременно образующихся углерода и водорода соответствуют их стехиометрическим отношениям в молекулах разлагающихся углеводородов.

Этот результат показывает, что образование слоя углерода при термическом разложении углеводородов происходит за счет разрушения молекул исходного углеводорода на поверхности без какой-либо предварительной стадии реакции в объеме.

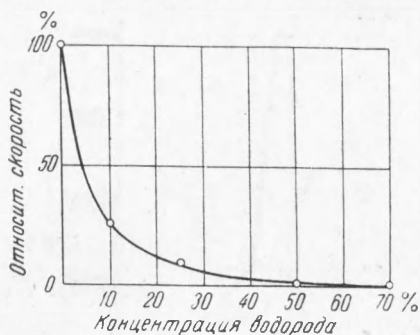


Рис. 3

Таким образом, процесс образования углерода при термическом разложении углеводородов представляет собой пример чисто поверхностной реакции и никак не связан с одновременно протекающими процессами преобразования углеводородов, идущими в объеме.

Авторы выражают благодарность чл.-корр. АН СССР С. З. Рогинскому за интерес к данной работе и ценные советы.

Институт физической химии
Академии наук СССР и
Всесоюзный научно-исследовательский институт
природных газов

Поступил
15 X 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. В. Клименок, А. Б. Шехтер, ДАН, **83**, № 1, 109 (1952). ² R. Iley, H. L. Riley, J. Chem. Soc. (L.), 1362 (1948). ³ П. А. Теснер, И. С. Рафалькес, ДАН, **80**, № 3, 401 (1951); Вопросы добычи, транспорта и переработки природных газов, М.—Л., 1951, стр. 394. ⁴ A. H. White, L. U. Germer, J. Chem. Phys., **9**, 492 (1941).