

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. И. УРИЗКО и М. В. ПОЛЯКОВ

О ВЛИЯНИИ ПОВЕРХНОСТИ СТенок НА ОКИСЛЕНИЕ МЕТАНА
В ФОРМАЛЬДЕГИД

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 17 II 1954)

Из ряда работ (1-3) известно, что стенки реакционных сосудов весьма сильно влияют на кинетику и механизм цепных реакций, в том числе реакций неполного окисления углеводородов в отсутствие катализаторов. В настоящее время не подлежит сомнению, что такого рода реакции протекают по гетерогенно-гомогенному механизму: зарождение и обрыв цепей осуществляются на поверхности стенок реакционных сосудов (4-6).

В связи с такой точкой зрения представляло интерес изучение влияния стенок реакционного сосуда на кинетику окисления метана в формальдегид методом раздельного калориметрирования (7), позволяющим выявлять ряд деталей, связанных с протеканием сложных цепных реакций по гетерогенно-гомогенному механизму. Исследование представляло также интерес в связи с проблемой превращения метана в формальдегид, в которой подбор материала реакторов, насадки и катализаторов является сложной, не разрешенной до сих пор задачей.

Ниже будет приведена часть опытных данных, полученных в статических условиях в кварцевом сосуде диаметром 56 мм и длиной 220 мм, со смесью, содержащей 15% метана и 85% воздуха, а также, в ряде опытов, 1,37% окислов азота по отношению к метану.

В приводимых здесь графиках содержание кислорода дано в объемных процентах ко всей смеси метан + воздух, а продукты реакции — в процентах к начальному содержанию в смеси метана. Условия постановки опытов указаны в подписях к рисункам.

Из рис. 1 видно, что разогрев в центре сосуда связан с гомогенным образованием формальдегида. В связи с данными рис. 1 приобрели интерес опыты с той же 15% метано-воздушной смесью с добавкой 1,37% окислов азота, снижающих температуру реакции и повышающих вывод формальдегида.

Из рис. 2 видно, что только при 525° кривая разогрева имеет обычный характер (см. рис. 1); остальные кривые разогрева имеют два макси-

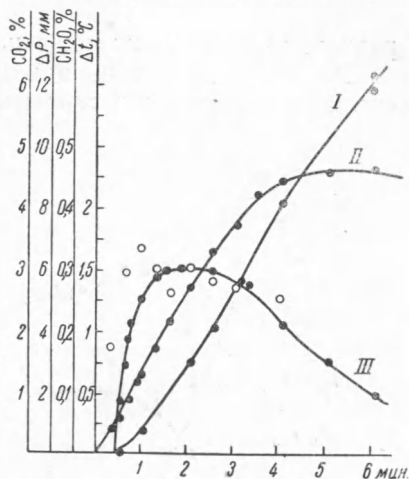


Рис. 1. Сопоставление кривой разогрева в газовом объеме (III) с кривой изменения давления (II), кривой накопления углекислого газа (I) и альдегида (светлые кружки). $P_0 = 442$ мм рт. ст. $t = 594^\circ$. Состав смеси: 15% CH_4 + 85% воздуха

му, причем время достижения второго максимума по мере понижения температуры закономерно увеличивается, в отличие от первого максимума, возникающего при всех изученных температурах почти в одно и то же время.

Аналогичные результаты были получены другими авторами при катализе HBr и NO_2 в реакции окисления пропана (^{8, 9}) и одновременно нами при катализе окислами азота в реакции окисления метана (¹⁰) *.

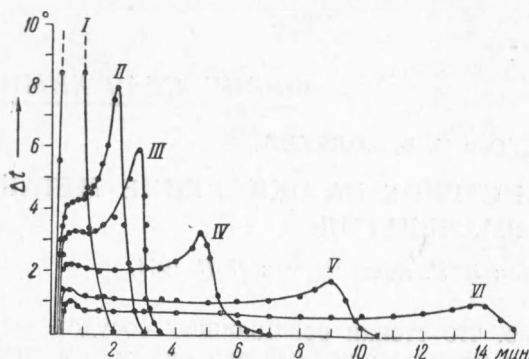


Рис. 2. Кинетика разогрева в газовом объеме при 525° (I), 515° (II), 510° (III), 500° (IV), 490° (V) и 480° (VI). P_0 — 300 мм рт. ст. Состав смеси: 15% CH_4 + 85% воздуха + 1,37% NO (по метану)

Результаты более детального изучения (при 510° и давлении 300 мм) причины возникновения второго максимума приведены на рис. 3. Рассмотрение этого рисунка приводит к заключению, что первый максимум разогрева действительно связан с образованием формальдегида (см. рис. 1); что же касается второго максимума, то он, повидимому, является следствием сгорания окиси углерода и водорода, образующихся в результате

разложения формальдегида на стенках кварцевого сосуда.

На рис. 4 приведены данные, полученные в том же кварцевом сосуде, стенки которого были покрыты тетраборатом калия. Из рис. 4 видно, что

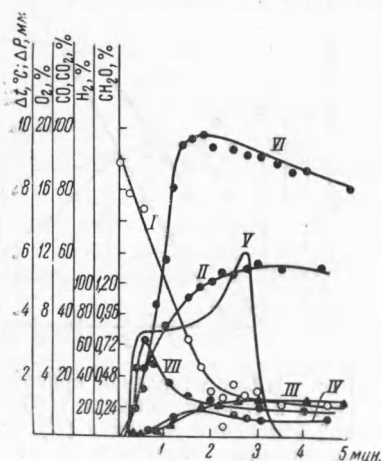


Рис. 3. Сопоставление кривой разогрева в газовом объеме (V) с кривой расходования кислорода (I), кривой накопления CO (II), CO_2 (III), H_2 (IV), формальдегида (VII) и кривой изменения давления (VI). P_0 = 300 мм рт. ст. t = 510°. Состав смеси: 15% CH_4 + 85% воздуха + 1,37% NO (по метану)

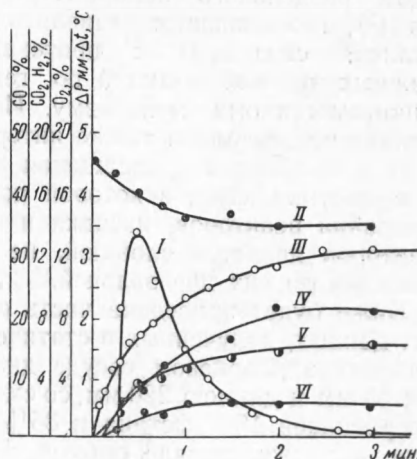


Рис. 4. Сопоставление кривой разогрева в центре сосуда (I), стенки которого были покрыты тетраборатом калия, с кривой расходования кислорода (II), изменения давления (III), накопления окиси углерода (IV), водорода (V) и углекислого газа (VI); условия опыта указаны в подписи к рис. 3

в таких условиях, несмотря на присутствие окислов азота, кривая разогрева имеет только максимум, обуславливаемый образованием формаль-

* Сообщения об этих результатах были сделаны М. В. Поляковым и Н. М. Эмануэлом на Всесоюзном совещании по катализу в январе 1953 г.

дегида; отсутствие второго максимума, очевидно, связано с слабым разложением формальдегида на поверхности тетрабората до окиси углерода и водорода (см. кривые IV, V). Этот вывод подтверждается кривой II, из которой видно, что в таких условиях кислорода затрачивается очень мало из-за отсутствия гомогенного горения, обуславливающего второй максимум.

Сопоставление данных, приведенных на рис. 3 и 4, приводит к заключению, что поверхность стенок сильно влияет на образующийся в гомогенной фазе формальдегид, степень гетерогенного разложения которого до CO и H₂, повидимому, определяет наличие или отсутствие второго максимума разогрева.

Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского
Академии наук УССР

Поступило
16 II 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. В. Поляков, И. М. Малкин, В. А. Александрович, ЖФХ, 5, 958 (1934). ² М. В. Поляков, А. В. Корнеева, ЖФХ, 9, 260 (1937). ³ Н. Н. Семенов, Цепные реакции, 1934. ⁴ Н. Н. Семенов, ЖФХ, 20, 673 (1951). ⁵ А. В. Налбандян, С. М. Шубина, ЖФХ, 20, 1249 (1946). ⁶ А. М. Маркевич, ЖФХ, 22, 941 (1948). ⁷ М. А. Богоявленская, А. А. Ковальский, ЖФХ, 20, 1325 (1946). ⁸ Н. М. Эмануэль, З. К. Майзус, А. М. Маркевич, ДАН, 89, 1049 (1953). ⁹ Н. М. Эмануэль, ДАН, 95, № 3 (1954). ¹⁰ В. И. Уризко, М. В. Поляков, Докл. АН УССР, № 6, 397 (1953).