

УДК 541.1.13

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

П. А. ТЕСНЕР, М. М. ПОЛЯКОВА, С. С. МИХЕЕВА

КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ ПИРОУГЛЕРОДА ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ МЕТАНА

(Представлено академиком М. М. Дубининым 21 VII 1971)

Кинетика образования пироуглерода при термическом разложении метана изучалась многими авторами ⁽¹⁾. Фостером ⁽²⁾ сопоставлены имеющиеся количественные данные, которые значительно отличаются друг от друга. Причиной такого расхождения может быть как водородное торможение ⁽³⁾, так и реакции пиролиза в объеме ⁽⁴⁾. В работе ⁽⁵⁾ изу

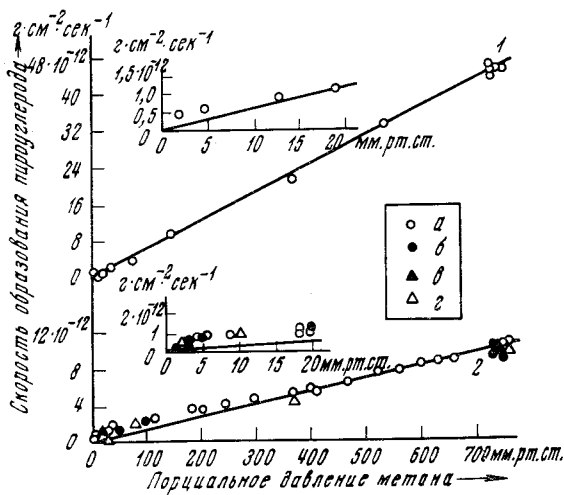


Рис. 1. Скорость образования пироуглерода из метана при 800° С. 1 — на поверхности стекловолокна, 2 — на поверхности сажи: а — капальной, б — ацетиленовой, в — термической (опыты в лодочке) и г — канальной (опыты в проточном реакционном устройстве)

чалась скорость образования пироуглерода на поверхности сажевых частиц в вакууме. Экстраполяцией к нулевому давлению метана получены константы скорости первого порядка, свободные от водородного торможения. В работе ⁽⁶⁾ обнаружено, что при давлении выше атмосферного, скорость образования пироуглерода не следует первому порядку. Целью настоящей работы было установление порядка реакции в диапазоне 1—760 мм рт. ст.

Методика. Основная часть работы была выполнена по методике, описанной в ⁽³⁾. Скорость определялась по приросту весу навески дисперсного материала, вводимого в реакционную трубку в кварцевых лодочках. Основные опыты проводились при 800°, причем степень объемного разложения метана не превышала 0,005%. Часть

опытов была выполнена в проточном реакционном устройстве, представляющем тонкую кварцевую трубку (диаметром 1—2 мм) с пористой перегородкой, на которую насыпался слой сажи. Во время опыта через слой сажи продувался поток предварительно нагретого метана. Трубка вместе с сажей взвешивалась до и после опыта. Степень разложения в объеме была меньше 0,0005%. Для опытов применялся метан, содержащий в качестве примесей только азот (не выше 2%). Изменение парциального давления метана достигалось либо работой под вакуумом, либо разбавлением метана аргоном. Выходящий из реакционного устройства газ анализировался на водород при помощи хроматермографа ХТ-2МУ. В качестве дисперсных материалов, которые покрывались слоем пироуглерода в опытах в лодочках, применялись гранулированная канальная, ацетиленовая и термическая сажи с удельной поверхностью соответственно 100, 87 и 10 м²/г.

и кварцевое волокно с диаметром нити 6 μ и удельной поверхностью 0,26 м²/г.

На рис. 1 даны результаты измерения скорости образования пироуглерода на сажах и кварцевом волокне при 800°. Первый порядок реакции наблюдается для сажи в пределах от 350 до 760 мм рт. ст., а для кварцевого волокна от 10 до 760 мм рт. ст. При давлениях ниже этих пределов первый порядок не соблюдается и экспериментальные точки лежат выше прямых. На рис. 2 для опытов на саже дано отношение фактической концентрации водорода в газе, выходящем из реакционной трубки, к концен-

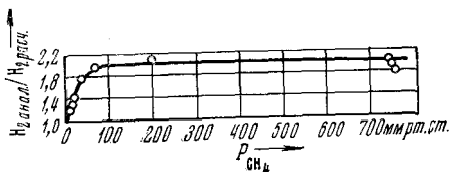


Рис. 2

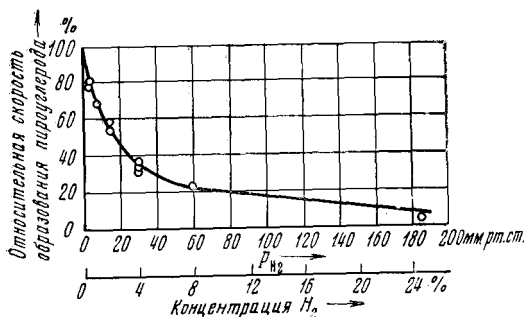


Рис. 3

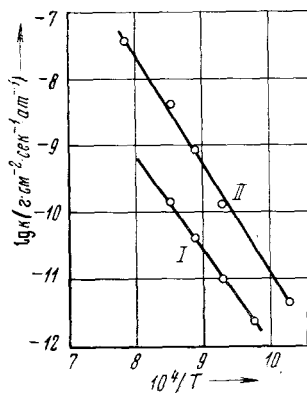


Рис. 4

Рис. 2. Отношение фактической концентрации водорода к концентрации, рассчитанной по реакции $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$, температура 800°

Рис. 3. Относительная скорость образования пироуглерода из бинарной смеси метан — водород при 800°. Кривая получена расчетом по уравнению (1)

Рис. 4. Константы скорости образования пироуглерода из метана. I — определены при атмосферном давлении, $E = 66$ ккал/мол, II — получены экстраполяцией к нулевому давлению метана, $E = 78$ ккал/мол

трации, рассчитанной по количеству образующегося углерода по реакции $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$. Это отношение при атмосферном давлении равно 2, а при низком давлении стремится к 1. На рис. 3 приведена зависимость относительной скорости образования пироуглерода от концентрации водорода в бинарной смеси метан — водород. Кривая построена, как и в работе (5), по уравнению, при выводе которого принято, что адсорбция водорода следует изотерме Ленгмюра. На рис. 4 приведены константы скорости образования пироуглерода на саже при температуре от 700 до 950°. На основании полученных результатов, скорость образования пироуглерода на поверхности сажевых частиц с учетом водородного торможения можно выразить уравнением:

$$w = 2,6 \cdot 10^2 \left(1 - \frac{bP_{\text{H}_2}}{1 + bP_{\text{H}_2}} \right) e^{-66000/RT} P_{\text{CH}_4}, \text{ г.см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}, \quad (1)$$

где P_{H_2} и P_{CH_4} — парциальное давление водорода и метана, ат, b — константа уравнения Ленгмюра (при 800° $b = 45$; при 900° $b = 25$).

Обсуждение и выводы. Полученные результаты во многом отличаются от того, что наблюдалось в работе (5). Прежде всего, надо отметить, что при атмосферном давлении водородное торможение оказалось

значительно меньше, чем при вакууме. Константа уравнения Ленгмюра в вакууме составляла 1500, а при атмосферном давлении 45. Наблюдаемое нарушение первого порядка при низком давлении метана привело к завышению констант первого порядка, полученных экстраполяцией к нулевому давлению ⁽⁵⁾, по сравнению с константами, найденными при атмосферном давлении в настоящей работе.

Вся сумма полученных в работе ⁽⁵⁾ и в настоящей работе сведений может быть объяснена следующим образом. При термическом разложении метана на поверхности, наряду с прямой реакцией разложения на углерод и водород $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_{\text{ст}} + 2\text{H}_2$, идет реакция, при которой образование водорода не сопровождается выделением углерода на поверхности. Наиболее вероятно, что это поверхностная реакция образования радикалов CH_2 или CH_3 . Такой реакцией объясняли свои результаты по термическому разложению метана Шанторович и Павлов ⁽⁷⁾.

Покидающие поверхность радикалы при достаточно высоком давлении реагируют с молекулами метана с образованием в основном стабильных молекул этана ⁽⁸⁾. Ввиду малой концентрации этих молекул вклад их в скорость образования пироуглерода не может быть значительным. При низком давлении, когда вероятность соударения радикалов с молекулами метана становится меньше вероятности соударения с поверхностью других сажевых частиц (кнудсеновский режим) возможно разложение радикалов на поверхности с образованием углерода и водорода. Увеличение скорости образования пироуглерода и одновременное уменьшение отношения $\text{H}_2 \text{ эн} / \text{H}_2 \text{ стех}$ при низком давлении является специфическим эффектом реакции в слое пористого материала и объясняется вторичным взаимодействием радикалов с поверхностью при переходе в кнудсеновскую область. Надо отметить, что при одном и том же парциальном давлении метана в вакууме и при разбавлении метана аргоном скорость одинакова. Следовательно, соударение радикалов с атомами аргона не нарушает механизма реакции.

Следующий расчет дает оценку перехода реакции в кнудсеновскую область и подтверждает высказанные соображения. Длина свободного пробега молекулы метана составляет при 800° и атмосферном давлении $0,26 \cdot 10^4 \text{ \AA}$. Длина свободного пробега радикалов CH_2 и CH_3 мало отличается от этой величины. Наибольшее расстояние (R), которое может пробежать радикал, покидающий одну частицу до встречи с поверхностью другой частицы, можно найти как радиус сферы, поверхность которой равна сумме поперечных сечений всех содержащихся в ней частиц. Естественно считать, что для случая $\lambda > R$ будет иметь место кнудсеновский режим.

$$R = 2 \frac{\delta}{\gamma} d = 0,24 \cdot 10^4 \text{ \AA},$$

где для гранулированной канальной сажи $\delta = 2 \text{ г/см}^3$ — плотность сажевых частиц, $\gamma = 0,5 \text{ г/см}^3$ — насыпной вес сажи, $d = 300 \text{ \AA}$ — средний диаметр сажевых частиц. При атмосферном давлении $\lambda / R \simeq 1$; при давлении 300—350 мм рт. ст., при котором на саже становится заметным отклонение от первого порядка, $\lambda / R \simeq 2$. Расчет для стекловолокна дает $R \simeq 20 \cdot 10^4 \text{ \AA}$. Этим объясняется то, что для этого материала отклонение от первого порядка наблюдается лишь при давлении меньше 10 мм рт. ст., при $\lambda / R \simeq 1$.

Исходя из развиваемых представлений, обнаруженное в работе ⁽⁵⁾ значительно более высокое водородное торможение в вакууме объясняется тем, что оно относится к торможению радикальной реакции, тогда как при атмосферном давлении наблюдается водородное торможение реакции прямого разложения молекул метана. Энергия активации при атмосферном давлении $E = 66 \text{ ккал/моль}$ является брутто-энергией активации прямого разложения молекул метана на поверхности с образованием пироуглерода.

Значение 78 ккал/моль, найденное для констант, экстраполированных к нулевому давлению, объясняется вкладом энергии активации процесса образования радикалов. Более высокая скорость реакции на нитях стекловолокна по сравнению с поверхностью сажевых частиц (в 4,5 раза), по-видимому, объясняется различием свойств поверхности и, в частности, малым диаметром сажевых частиц. По чисто геометрическим соображениям, на сажевых частицах не могут образоваться кристаллиты, соизмеримые с теми, которые образуются на поверхности со значительно меньшей кривизной.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт природных газов
Москва

Поступило
14 VII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. В. Palmer, Ch. F. Cullis, В кн. Химические и физические свойства углерода, под редакцией Ф. Уокера, М., 1969, стр. 266. ² P. J. Foster, J. Inst. Fuel, 38, № 294, 297 (1965). ³ П. А. Теснер, И. С. Рафалькес, ДАН, 87, 821 (1952). ⁴ К. И. Макаров, М. М. Полякова, Е. А. Соловьев, Газ. пром., № 8, 40 (1963). ⁵ П. А. Теснер, М. М. Полякова, С. С. Михеева, Тр. Всесоюз. н.-и. инст. природн. газа, Переработка и использование природного газа, в. 40/48, 8 (1969). ⁶ К. И. Макаров, В. К. Печик, Carbon, 7, 279 (1969). ⁷ П. С. Шантарович, Б. В. Павлов, ЖФХ, 34, № 5, 960 (1960). ⁸ J. A. Bell, G. B. Kistiakowsky, J. Am. Chem. Soc., 84, 3417 (1962).