

И.Ю. Малиневская, аспирант
Н.Ф. Колесник, профессор, д.т.н.

О МЕХАНИЗМЕ ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКОГО РАСПАДА МОНООКСИДА УГЛЕРОДА В ПРИСУТСТВИИ ВОДОРОДА И ВОДЯНОГО ПАРА

Запорожская государственная инженерная академия

Проаналізовано стан теорії термokatалітичного розпаду монооксиду вуглецю за наявності водню та водяної пари.

Проанализировано состояние теории термokatалитического распада монооксида углерода в присутствии водорода и водяного пара.

Введение. Научно-технический прогресс во многих отраслях промышленности связан с использованием металлоуглеродных композиций (МУК), получаемых путем термokatалитического распада углеродсодержащих газов. Наиболее перспективным вариантом технологии получения МУК представляется схема, в основе которой лежит реакция диспропорционирования монооксида углерода (CO). Диспропорционирование монооксида углерода на металлах группы железа протекает через ряд последовательных стадий. Особый интерес представляет адсорбционно-каталитический механизм распада CO .

Анализ достижений. Сложность гетерогенного автокатализа, имеющего место в рассматриваемой реакции, по сравнению с обычным катализом, обусловлена тем, что здесь химические взаимодействия сочетаются с фазовыми превращениями, вследствие чего реакционная поверхность является межфазной. Иначе говоря, в процессе участвуют поверхности двух кристаллических фаз, причем теснота контакта этих фаз может быть различной и изменяться как в пространстве, так и во времени.

В случаях далеко идущих ориентационно-размерных соответствий у контактирующих фаз теснота контакта может достигать до когерентного сопряжения, то есть непрерывного перехода одной кристаллической решетки в другую. Но тогда в этих объемах твердого тела исчезает межфазная поверхность, необходимая для осуществления элементарных актов адсорбции газов и их реагирования с поверхностью ионов кристаллов. Следовательно, данные элементарные акты должны совершаться в других объемах, где существует межфазная поверхность или, хотя бы, каталитически действующая поверхность кристаллической фазы.

Таким образом, зоны химического и фазового превращений могут пространственно не совпадать, однако в ходе процесса должна поддерживаться тесная взаимосвязь между ними. В настоящее время имеется достаточно оснований полагать, что данная связь осуществляется посредством реакционной диффузии металла.

Гомогенное течение реакции путем непосредственного соударения двух молекул монооксида углерода в объеме газа маловероятно из-за большой энергии активации, обусловленной прочностью молекулы CO . Эта реакция возможна только как гетерогенная в присутствии твердых катализаторов, которые существенно снижают энергию активации, и процесс реализуется с заметной скоростью даже при невысоких температурах (300...600 °C). По данным Г.И. Чуфарова [1], наилучшим катализатором является свежевостановленное железо. Эффективно действуют никель, кобальт и некоторые другие металлы.

В шахте доменной печи при умеренных температурах монооксид углерода, проникая в поры частично восстановленных до металла кусков агломерата, разлагается с выделением сажистого углерода. Последний, попадая вместе с опускающимися материалами в область более высоких температур, способствует дальнейшему восстановлению железа.

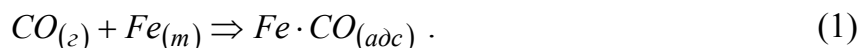
Однако данная реакция оказывает отрицательное влияние на стойкость огнеупорной кладки доменной печи. Шамотный кирпич футеровки всегда содержит небольшие количества оксидов железа, которые восстанавливаются в атмосфере печи. В порах кирпичей вкрапления восстановленного железа служат катализаторами реакции распада, и выделяющийся в большом количестве сажистый углерод механически разрушает кладку.

К числу мер, уменьшающих вредное влияние данной реакции, относятся: уменьшение пористости кирпича и содержания в нем оксидов железа, перевод данных оксидов при изготовлении огнеупоров в трудновосстановимые формы и, наконец, введение специальных добавок, снижающих каталитическую активность железа. Этому вопросу посвящено довольно много исследований, которые показали, что медь, и в особенности ее сернистые соединения, а также различные сульфаты и сульфиды «отравляют» катализатор и заметно снижают скорость превращения [2].

Несмотря на обилие экспериментального материала по реакции распада монооксида углерода механизм ее окончательно не установлен. Основываясь на представлениях об обязательности предварительной диссоциации оксидов в процессах восстановления, А.П. Любан [3] предложил двухстадийную схему реакции распада монооксида углерода. Согласно данной схеме, первичным актом процесса является диссоциация CO в газовой фазе с выделением атомов углерода и кислорода. Дальнейшим развитием схемы А.П. Любана является механизм, предполагающий диссоциацию молекулы монооксида углерода не в газовой фазе, а на активных центрах поверхности катализатора. Опытные данные Г.И.Чуфарова и др. показывают, что она имеет первый порядок, а не второй, как это следовало бы ожидать из уравнения реакции.

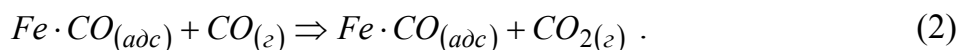
Эта схема была подвергнута критике в работе П.В. Гельда и О.А. Есина [4], справедливо подчеркнувших ее неспособность объяснить каталитическую роль металлов группы железа в рассматриваемом процессе. О.А. Есин и П.В. Гельд полагают, что распад монооксида углерода на железном катализаторе, по аналогии с реакцией синтеза аммиака, складывается из следующих стадий:

1. Адсорбция молекул CO на поверхности железа:



Расстояние между атомами в кристаллической решетке железа в два с лишним раза больше, чем между атомами углерода и кислорода в молекулах монооксида углерода. В результате адсорбции молекулы сильно растягиваются и у них значительно ослабевают внутренние связи.

2. Образование диоксида углерода (CO_2) за счет столкновения молекул CO с сильно деформированными молекулами в адсорбционном слое:



Данная реакция, имеющая первый порядок по содержанию монооксида углерода в газе, лимитирует суммарный процесс, поэтому его скорость пропорциональна первой степени парциального давления CO .

Разрозненные атомы углерода, возникшие в адсорбционном слое, непрерывно перемещаются на поверхности. Их столкновения между собой приводят к возникновению и дальнейшему росту зародышей кристаллов графита. В первый момент происходит объемное поглощение атомов углерода железом с образованием пересыщенных растворов, которые, распадаясь, выделяют сажаистый углерод.

Как отмечали авторы [3], такое развитие реакции возможно только на начальных этапах взаимодействия. В дальнейшем кристаллизующийся на поверхности катализатора углерод должен был бы блокировать активные центры, инициирующие распад монооксида углерода, чего, впрочем, не происходит на самом деле. Для объяснения этого факта Гельд и Есин усложнили схему, допустив возможность диссоциативной адсорбции CO на кристаллах углерода, что, однако, противоречит многочисленным данным, свидетельствующим о полной инактивности графита по отношению к реакции распада монооксида углерода.

По мнению Уолкера с сотрудниками [5], первичным актом процесса является адсорбция CO на активном центре катализатора, сопровождаемая полной диссоциацией молекулы. Углерод затем мигрирует к растущим кристаллам графита, а кислород удаляется другой молекулой CO . Возможность осуществления процесса по такой схеме подтверждается результатами исследования адсорбции монооксида углерода методом ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии. Так, согласно работе [6], хемосорбция CO на металлах, для которых теплота адсорбции превышает 250 кДж/моль, может сопровождаться диссоциацией молекулярно-адсорбированного монооксида углерода. Поскольку для никеля теплота адсорбции ниже 200 кДж/моль, то монооксид углерода на нем адсорбируется молекулярно, адсорбция же на железе представляет собой случай, когда CO адсорбируется молекулярно, а затем постепенно диссоциирует на атомы.

Эта точка зрения подтверждается данными Эдмондса и Питкесли [7] и не согласуется с данными Маддена [8], изучавшими систему $Ni-CO$ с использованием современных методов (дифракция электронов, Оже- и масс-спектроскопия, измерение работы выхода электронов). Вполне возможно, что диссоциация молекулы в адсорбированном слое является одним из параллельно работающих механизмов, доленое участие которого в общем результате зависит от конкретного условия протекания процесса.

Дальнейшим развитием адсорбционно-каталитического механизма реакции распада монооксида углерода является схема, предложенная Генри [9]. Его модель учитывает адсорбцию CO на катализаторе и вызванное этим уменьшение количества активных центров, а также образование новых центров адсорбции за счет диффузии атомов катализатора через слой образующегося углерода. Аналогичной точки зрения придерживаются японские исследователи [10] с тем лишь отличием, что роль катализатора отводится карбиду железа.

Экспериментальные данные, полученные различными методами (ИК-спектроскопия, ядерный магнитный резонанс, масс-спектроскопия), свидетельствуют о том, что радикального изменения в структуре связей $C-O$ при хемосорбции молекулы монооксида углерода не происходит, а, следовательно, не происходит и существенного уменьшения ее прочности. Это указывает на весьма ограниченные

возможности существования механизма по схеме $CO_{адс} + CO_2 = C + CO_2$ и на переоценку роли этого механизма в процессе каталитического распада монооксида углерода. Однако наблюдаемые на практике довольно высокие скорости реакции указывают на то, что при этом имеет место весьма существенное понижение энергии активации суммарной реакции $2CO = C + CO_2$. Исследования последних лет дают основание полагать, что решающее влияние на понижение прочности связи $C-O$ оказывает образование гидрокарбонильных комплексов, приводящее к снижению энергии связи $C-O$ до уровня, при котором становится возможным дальнейшее взаимодействие, что, в конечном итоге, и обуславливает разрушение этой связи с выделением на активном центре катализатора атомов углерода.

Весьма существенное влияние на распад монооксида углерода оказывает состав CO -содержащего газа, в частности, наличие в нем примесей. Ускоряющее влияние добавок водорода на протекание реакции $2CO = C + CO_2$ известно давно [5,11], однако механизм этого влияния окончательно не установлен.

Судя по резкому сдвигу поверхностного потенциала в положительную сторону при совместной адсорбции водорода и монооксида углерода, образование гидрокарбонильного комплекса приводит к уходу электронов с поверхности катализатора на молекулярные орбитали образующейся связи $C-H$. На эти же орбитали могут смещаться электроны группы CO , что, несомненно, приведет к существенному ослаблению связи $C-O$ до критического уровня.

В более общем случае влияние водорода на распад CO описывается уравнением типа изотермы Лэнгмюра [12], следовательно, порядок реакции по водороду в зависимости от условий может изменяться от единицы при его малых содержаниях до нуля при больших. Это означает, что при низких содержаниях водорода процесс лимитируется стадией образования гидрокарбонильных комплексов, а при повышенных – взаимодействием данных комплексов с молекулой CO .

Так, по данным работы [11], увеличение содержания водорода до 4 % и водяных паров до 2 % существенно ускоряет науглероживание железного катализатора смесью 33 % $CO+N_2$. Особенно заметно ускоряющее влияние добавок при степенях восстановления руды более 50 %.

В работе [13] показано, что добавки к чистому оксиду углерода 3 % водяного пара и 4 % водорода (по отдельности и совместно) значительно ускоряют науглероживание железа в интервале температур 400...700 °С. В работе [14] отмечено заметное интенсифицирующее действие добавок водяных паров, причем оптимальное содержание водяных паров в CO -содержащем газе, обеспечивающее достижение максимальных скоростей науглероживания, зависит от температуры. В противоположность этому в ряде работ отмечается заметное торможение реакции распада монооксида углерода в присутствии добавок водорода и водяных паров. Так, в работе [13] сделан вывод, что при содержании водяных паров более 0,6 % выделение углерода полностью подавляется. Добавки водорода к CO при температуре 450...550 °С уменьшают скорость науглероживания, однако при температуре 600...700 °С с ростом содержания водорода скорость процесса возрастает, достигая максимума при оптимальном содержании водорода (20 % - при температуре 600 °С, 25 % - при температуре 650 °С и 35 % - при температуре 700 °С).

Существенное различие обнаружено также и в тонкой структуре твердых продуктов взаимодействия. Отличительной особенностью осадков, полученных во «влажном» газе, является их «усоподобная» (волоконная) структура. При температуре

513 °С и длительности обработки 90 мин длина углеродных «усов» достигает 15...20 мкм, а диаметр – 0,15...0,20 мкм.

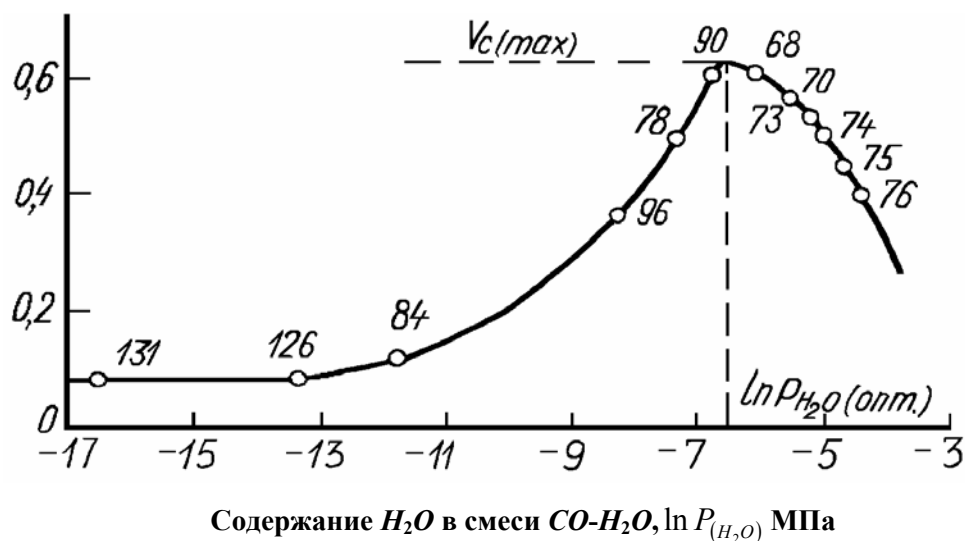


Рисунок 1 – Кривая зависимости средней скорости науглероживания Fe_2O_3 от содержания водяного пара

В качестве иллюстрации на рис. 1 показана типичная кривая зависимости средней скорости науглероживания 200 мг Fe_2O_3 от содержания водяного пара в смеси $CO-H_2O$ для температуры 513 °С. Содержание водяных паров в смеси варьировали в пределах от 10^{-4} до 15 объемн. %. Из рис. 1 видно, что зависимость характеризуется наличием максимума скорости науглероживания, отвечающего оптимальному содержанию водяных паров [15].

На сегодняшний день в основу гипотезы о механизме положено предположение об одновременном протекании двух независимых процессов, приводящих к выделению атомов углерода на поверхности катализатора:

- образование и разрушение гидрокарбонильных комплексов (механизм А);
- диссоциативная хемосорбция молекул CO (механизм Б).

Рассмотрим с этих позиций взаимодействие единицы поверхности катализатора с CO -содержащим газом при неизменных внешних условиях (стационарный режим). Такое взаимодействие можно описать схемой, включающей шесть элементарных реакций:



Механизм А



Механизм Б



В этой схеме символом S обозначен свободный активный центр поверхности катализатора; CO_s , H_s – адсорбированные частицы; CO , H_2 , CO_2 – газообразные молекулы.

Механизм А предполагает взаимодействие адсорбированных частиц с образованием комплекса, занимающего один активный центр (реакция 5). Взаимодействие газообразной молекулы CO с таким комплексом осуществляется по схеме $CO_{adc} + CO_2 = C + CO_2$, в результате которой образуется атом углерода (C) и молекула его диоксида (CO_2). Предполагается также, что C и CO_2 сразу же покидают место образования и поэтому активных центров не занимают (реакция 6).

Механизм Б предполагает диссоциацию части адсорбированных молекул CO с образованием атомов углерода, сразу же покидающих место образования, и прочно адсорбированных атомов кислорода (реакция 7). Удаление кислорода с активного центра осуществляется по реакции (6) путем взаимодействия с молекулой монооксида углерода, переходящей из газовой фазы [15].

Постановка задачи. Как известно, распад монооксида углерода по реакции Белла-Будуара в присутствии металлов группы железа сопутствует многим металлургическим процессам, причем влияние данной реакции может быть как положительным, так и отрицательным. В связи с этим для достижения лучших технико-экономических показателей процессов весьма желательно иметь возможность контроля и регулирования процесса выделения углерода. Для этого необходимо знать механизм реакции распада монооксида углерода, который позволит не только объяснить наблюдаемые явления, но и предсказать их.

Анализ известных результатов о реакции термокаталитического распада углеродсодержащих газов приводит к заключению, что основными факторами, определяющими скорость этого процесса и свойства получаемых твердых продуктов, являются температура, давление, природа катализатора и состав газовой фазы. К сожалению, количественные и даже качественные оценки относительной значимости этих факторов весьма противоречивы. Весьма перспективным направлением следует считать влияние природы катализатора на морфологию осажденного углерода.

Сведения о структуре и свойствах продуктов термокаталитического распада углеродсодержащих газов в литературе весьма ограничены. В работах [5,17] содержится информация об особенностях строения углеродных частиц этих продуктов, их фазовом составе и некоторых физических свойствах, однако эти данные не позволяют сделать однозначных выводов о корреляционных связях между условиями науглероживания катализаторов и свойствами получаемых продуктов. Отсутствуют в литературе данные, которые бы позволили сделать однозначные выводы и о роли катализаторобразующих материалов.

Выводы. Таким образом, адсорбционно-каталитическая схема получила признание большинства исследователей реакции распада монооксида углерода и в настоящее время приобрела характер хрестоматийного факта. В основе этой схемы, как уже отмечалось, лежит предположение о значительном ослаблении связи $C-O$ при переходе газовой молекулы CO в адсорбированное состояние, что, по мнению сторонников данной схемы, облегчает разрушение этой связи при последующем столкновении газообразной молекулы с адсорбированной. Такие представления, однако, не всегда согласуются с результатами исследований, посвященных изучению структуры свободной, хемосорбированной и связанной молекулы CO . Нет единого мнения в оценке механизма реакции распада CO . Наиболее вероятной причиной является игнорирование большинством

исследователей взаимообусловленности различных факторов, влияющих на процесс их сложного взаимодействия.

Таким образом, требуются дополнительные специальные исследования, цель которых будет состоять в выявлении влияния различных факторов и, в частности, природы катализатора на тонкую структуру углеродного осадка.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Чуфаров Г. И.* Получение чугуна, железа и стали восстановлением науглероженных руд / Г. И. Чуфаров // Известия АН СССР. ОНТ. – 1946. – № 6. – С. 883-890.
2. *Гольдштейн Н. Л.* Краткий курс теории металлургических процессов / Н. Л. Гольдштейн. – Свердловск: Metallurgizdat, 1961. – 334 с.
3. *Любан А. П.* Диссоциация окислов в процессе их восстановления / А. П. Любан // Известия АН СССР. ОНТ. – 1943. – № 9-10. – С. 21-31.
4. *Гельд П. В.* О диссоциации окислов в процессе их восстановления / П. В. Гельд, О. А. Есин // Известия АН СССР. ОНТ. – 1946. – № 6. – С. 899-912.
5. *Walker P. L.* Carbon formation from CO-H₂ mixture over iron catalysts. Part 2. Rates of carbon formation / P. L. Walker, J. F. Rakszawski, G. R. Imperial // J. Phys. Chem. – 1959. – V. 63. – P. 140-149.
6. *Робертс М.* Химия поверхности раздела металл-газ / М. Робертс, Ч. Макки. – М.: Мир, 1981. – 540 с.
7. *Edmonds T.* The Adsorption of Carbon Monoxide and Carbon Dioxide at the (111) face of Nickel observed by LEED / T. Edmonds, R. C. Pitkethly // Surface Science. – 1969. – № 15. – P. 137-163.
8. *Madden H. H.* Decomposition of Carbon Monoxide on a (110) Nickel Surface / H. H. Madden // Surface Science. – 1973. – № 35. – P. 211-226.
9. *Henry J. F.* On the metal catalyzed Decomposition of carbon Monoxide / J. F. Henry // Bull. Soc. Chim. Belg. – 1963. – № 12. – P. 740-749.
10. *Taniguty M.* Reactions Kinetics of Carbon Deposition Accompanied with Reduction of Iron-Oxide Pellets by CO Gas / M. Taniguty, J. Muty // J. Iron and Steel Inst. Japan. – 1970. – V. 56. – № 2. – P. 162-168.
11. *Bone W. A.* An experimental enquiry into the interaction of gases and are in the blast-furnace. Part 5. The influence of H₂ and H₂O at 450-850 °C / W. A. Bone, H. L. Saunders, H. J. Tress // J. Iron and Steel Inst. – 1938. – № 137. – P. 85-107.
12. *Колесник Н. Ф.* Влияние водорода и водяного пара на скорость взаимодействия окиси углерода с железным катализатором / Н. Ф. Колесник, А. М. Сентищев, Л. Б. Мальченко // Известия АН СССР. Металлы. – 1978. – № 3. – С. 219-223.
13. *Berry T. F.* Influence of Impurities and Role of Iron Carbides in Deposition of Carbon Monoxide / T. F. Berry, R. N. Amers, R. B. Snow // J. Amer.Ceram.Soc. – 1986. – V. 39. – № 9. – P. 308-318.
14. *Kolesnik N. F.* The influence of Water Wapor on the Decomposition of Carbon Monoxide on Reduced Iron Oxide / N. F. Kolesnik, St. G. R. Pierre // Met. Trans. – 1980. – № 11B. – P. 285-289.
15. *Колесник Н. Ф.* Влияние водяного пара на кинетику распада окиси углерода и морфологию углеродного осадка / Н. Ф. Колесник, Дж. Сент-Пьерр // Сб. научн.трудов по химической технологии. – Киев: Наукова думка, 1981. – № 4 (118). – С. 5-9.
16. *Колесник Н. Ф.* Механизм и кинетика термokatалитического разложения монооксида углерода в присутствии водорода / Н. Ф. Колесник // Доклады АН УССР. Серия А. Физ.-мат. и техн. науки. – 1987. – № 1 – С. 75-78.
17. *Hofer J. E.* Structure of Carbon Deposited from Carbon Monoxide on Iron, Cobalt and Nickel / J. E. Hofer, E. Sterling, J. T. McCarthrew // J. Phys. Chem. – 1955. – V. 59. – № 11. – P. 1153-1155.

Стаття надійшла до редакції 21.04.2010 р.
Рецензент, проф. С.А. Воденніков