

И.Ю. Кулиш, аспирант  
А.Г. Кириченко, ст. преподаватель  
Н.Ф. Колесник, профессор, д.т.н.

## **ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ИСХОДНОГО КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА НА МОРФОЛОГИЧЕСКУЮ ФОРМУ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЕМ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА**

*Запорожская государственная инженерная академия*

Досліджено комплексний вплив основних технологічних параметрів: температури, складу газової фази та природи каталізаторутворюючих матеріалів, що використовують у процесі термокatalітичного диспропорціювання монооксиду вуглецю, на структуру кобальтвуглецевих матеріалів. Встановлено, що природа каталізатора суттєво впливає на структуру вуглецю, а введення водяної пари до реакційної  $\text{CO-H}_2\text{O}$  суміші значно прискорює процес науглецювання каталізаторів, проте різні концентрації  $\text{H}_2\text{O}$  у газовій фазі мають різний характер впливу. Температурна залежність швидкості науглецювання каталізаторів носить екстремальний характер.

Исследовано комплексное влияние основных технологических параметров: температуры, состава газовой фазы и природы каталиторообразующих материалов, используемых в процессе термокatalитического диспропорционирования монооксида углерода, на структуру кобальтуглеродных материалов. Установлено, что природа каталитора существенно влияет на структуру углерода, а введение водяного пара в реакционную  $\text{CO-H}_2\text{O}$  смесь существенно ускоряет процесс науглероживания каталиторов, однако разные концентрации  $\text{H}_2\text{O}$  в газовой фазе имеют различный характер влияния. Температурная зависимость скорости науглероживания каталиторов носит экстремальный характер

*Введение.* Скорость термокatalитического диспропорционирования монооксида углерода (ТД  $\text{CO}$ ) на переходных металлах группы железа зависит от большого числа факторов. Однако неперемным условием протекания данного процесса является наличие каталиторсодержащего материала при отсутствии кatalитических ядов в газовой фазе. Поэтому основными параметрами, определяющими скорость синтеза металлоуглеродных композиций, являются температура и состав газовой фазы, а также природа исходных каталиторообразующих материалов, используемых в процессе термокatalитического распада монооксида углерода [1-3].

*Постановка задачи.* В данной работе ставится задача исследовать комплексное влияние температуры, состава газовой фазы, в частности наличия водяного пара в рабочей газовой смеси, и природы каталиторсодержащего материала на тонкую структуру углеродного осадка, полученного в процессе ТД  $\text{CO}$  на исходных кобальтообразующих материалах.

*Методика исследований.* Для анализа скорости науглероживания кобальтсодержащего материала в процессе ТД  $\text{CO}$  были проведены опыты на экспериментальной проточной установке [4] с последующим рентгеноструктурным анализом осажденного углерода. В качестве исходных материалов использовали оксиды кобальта  $\text{Co}_3\text{O}_4$  марки ОСЧ, а также хлопчатобумажную ткань (махровку), пропитанную насыщенными растворами солей железа, никеля и кобальта.

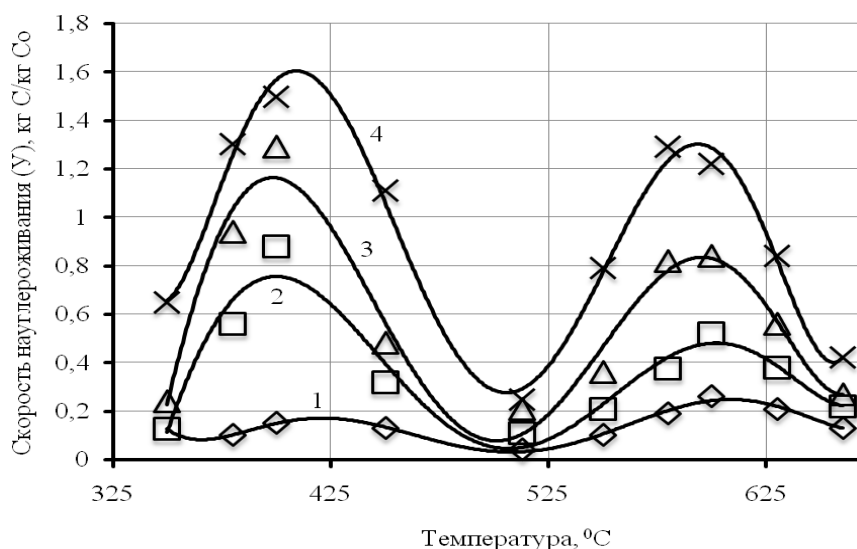
*Основная часть исследования.* Металлы триады железа весьма близки друг к другу по целому комплексу физико-химических свойств, однако в отношении реакции ТД  $CO$  они проявляют сугубо индивидуальный характер. Более того, в зависимости от конкретных условий синтеза металлоуглеродных композиций, каталитическая активность даже одного и того же металла может изменяться в широких пределах. Скорее всего, это связано с особенностями формирования активной фазы катализаторсодержащего материала в процессе обработки исходного материала  $CO$ -содержащим газом. Поверхность и структура образующегося катализаторсодержащего материала в зависимости от условий взаимодействия исходного материала с  $CO$ -содержащим газом претерпевает разнообразные изменения, касающиеся и свойств готового продукта. Поскольку катализатором процесса ТД  $CO$  является не собственно восстановленный металл, а продукты его взаимодействия с  $CO$ -содержащей газовой фазой, и, возможно, частичного науглероживания, возникает необходимость в детальном кинетическом исследовании процесса в условиях формирования активного катализатора для широкого спектра различных катализаторообразующих материалов.

Большинство исследователей не учитывали взаимообусловленность различных факторов, влияющих на процесс ТД  $CO$ , что повлекло за собой, к сожалению, целый ряд различных противоречий. Поскольку выявить влияние какого-либо фактора в отрыве от других в силу специфики данного процесса не представляется возможным, роль природы катализатора оценивалась и с учетом других важнейших технологических параметров – температуры и содержания водяного пара в газовой смеси с монооксидом углерода. С целью исследования влияния природы катализаторообразующих материалов и условий ТД  $CO$  на скорость синтеза металлоуглеродных композиций выполняли эксперименты как на химически чистых металлооксидных препаратах, так и на смесевых или комплексных катализаторах на органической основе, содержащих один, два или более металлов группы железа.

Исследования комплексного влияния температуры и состава газовой смеси на кинетику науглероживания кобальтового катализатора [5] показали, что температурная зависимость процесса ТД  $CO$  на  $Co_3O_4$  характеризуется наличием двух максимумов (рис. 1). Первый пик скорости наблюдается в области низких температур (около  $400\text{ }^{\circ}C$ ), а второй – в области  $600\text{ }^{\circ}C$ , причем с увеличением содержанием водяного пара в смеси «высокотемпературный» максимум смещается в область более низких температур, тогда как «низкотемпературный» остается практически без изменений. Наиболее вероятной причиной появления двух пиков скорости на температурной зависимости, скорее всего, является образование двух форм активного катализатора. Для оценки успешного протекания процесса термокаталитического диспропорционирования монооксида углерода в качестве контролируемого параметра использовали показатель количества выделившегося на катализаторе углерода (кг  $C$ /кг  $Me$ ).

Результаты опытов свидетельствуют о том, что в случае науглероживания катализаторообразующего материала в чистом монооксиде углерода ( $H_2O = 0\%$ ) влияние температуры оказывается значительно меньше, чем при науглероживании в смесях  $CO-H_2O$ .

Действительно, изменение оптимальной температуры процесса на  $25\text{ }^{\circ}C$  при науглероживании  $Co_3O_4$  в чистом монооксиде углерода практически не влияет на скорость процесса, в то время как при обработке его смесями  $CO-H_2O$  приводит к изменению скорости в 2...3 раза и более. Скорости процесса синтеза кобальтуглеродных материалов в «низкотемпературной» зоне в основном выше, чем в зоне высоких температур. Соотношение скоростей при этом определяется содержанием водяного пара в смеси  $CO-H_2O$ . Чем оно выше, тем больше это соотношение.



1 – 100 % CO; 2 – 1,9 % H<sub>2</sub>O в CO-H<sub>2</sub>O смеси; 3 – 5,2 % H<sub>2</sub>O в CO-H<sub>2</sub>O смеси;  
4 – 15,95 % H<sub>2</sub>O в CO-H<sub>2</sub>O смеси

**Рисунок 1** – Зависимость количества выделившегося углерода (У) за 55 мин опыта на кобальтовом катализаторе (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) от температуры процесса при обработке CO-H<sub>2</sub>O смесями

Существенной особенностью ТД CO на Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> является наличие «провала» на кривых температурной зависимости скорости науглероживания при температуре ~ 513 °С. Количество отложившегося углерода в этом интервале не превышает 0,3 кг на кг металла, что в 3...5 раз ниже максимальных значений, достигаемых при оптимальных температурах.

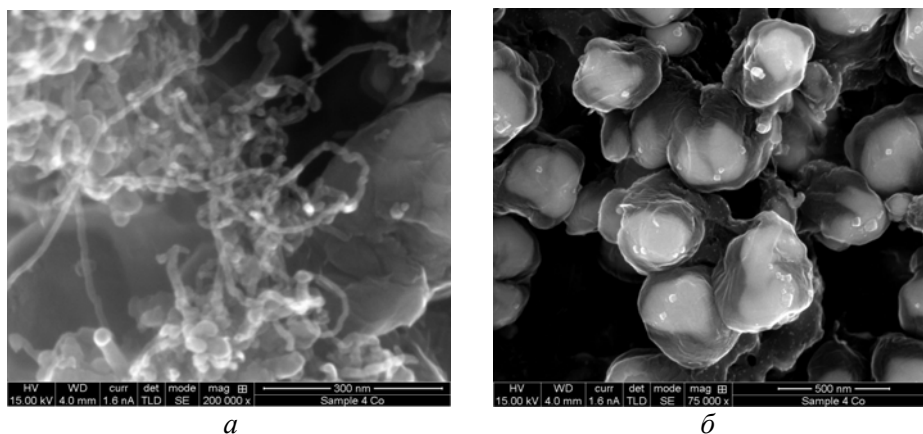
Наличие «провала» может быть объяснено исходя из следующих предположений. По мнению авторов работы [6], наиболее устойчивые карбидные соединения кобальта образуются при температурах 400...500 °С. Результаты других исследований [7] свидетельствуют о том, что «высокотемпературная» хемосорбция молекул монооксида углерода на карбидах кобальта практически не наблюдается, поэтому естественно, что формирование поверхностноактивных реакционноспособных комплексов в этих условиях затруднено. Это, по-видимому, и приводит к наблюдаемому снижению скорости процесса в интервале указанных температур.

Другой причиной, обуславливающей такое снижение скорости науглероживания, может быть процесс, связанный с возможной при этих температурах газификацией полученного углерода образующимися в реакционном пространстве водяными парами. По данным работы [7], наиболее активная газификация углерода, отложившегося на кобальтовом катализаторе, наблюдается при температурах около 500 °С.

На наш взгляд, наиболее вероятной причиной, приводящей к образованию двух «пигов» на температурной зависимости скорости науглероживания Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> является образование двух типов активных форм катализатора из исходного Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Существенные различия наблюдаются в морфологии отложившегося углерода – при низких температурах он осаждается преимущественно в волоконной форме, при высоких – в виде глобул (рис. 2).

Повышение концентрации водяного пара в CO-H<sub>2</sub>O смеси при реализации процесса в области температур 400 °С приводит к сокращению длительности индукционного периода, во время которого происходит карбидизация исходного катализатора без выделения заметных количеств свободного углерода, а резкое ускорение процесса происходит лишь после насыщения поверхности катализатора углеродом до определенной степени.



**Рисунок 2** – Характерный вид частиц металлоуглеродных композиций, полученных при обработке кобальтового катализатора  $CO$ -содержащим газом в «низкотемпературной» (а) и «высокотемпературной» (б) областях

Следующим этапом исследований являлось изучение кинетики протекания термokatалитического распада монооксида углерода на катализаторах органического происхождения сложного состава:  $Fe-Co$ ,  $Ni-Co$ ,  $Fe-Ni-Co$ .

Обзор литературных данных свидетельствует об отсутствии достаточной и надежной информации о механизме и кинетике протекания процесса ТД  $CO$  на катализаторсодержащих материалах органического происхождения сложного состава. Активность полученных катализаторов определяли по количеству выделившегося углерода на единицу массы исходной металлической части.

Исследованию подвергали катализаторы, содержащие оксиды железа и кобальта, взятые в разном соотношении. Известно, что температурная зависимость скорости синтеза металлоуглеродных композиций для всех катализаторсодержащих материалов носит экстремальный характер, что согласуется с теорией о проявлении двух противоположных тенденций: рост скорости науглероживания вследствие увеличения доли продуктивных актов взаимодействия молекул  $CO$  с поверхностью катализатора, и увеличение термодинамической прочности молекул  $CO$ , приводящей к уменьшению количества этих актов. При некоторой температуре эти тенденции уравниваются и появляется максимум скорости.

Авторы работ [5,8], изучая взаимодействие железо-кобальтовых сплавов с газовой смесью, содержащей 75 %  $CO$  при 600 °С, установили, что каталитическая активность сплавов значительно превышает активность чистых металлов, причем максимальную активность имеют сплавы, содержащие 37...50 % кобальта.

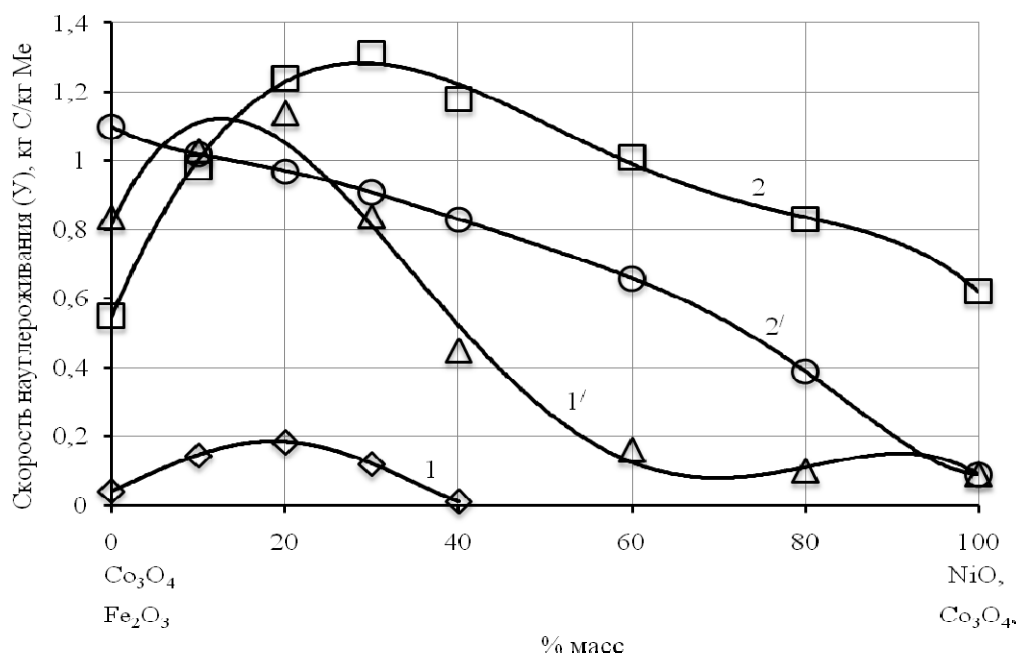
На рис. 3 приведена зависимость количества отложившегося углерода за 55 мин от содержания водяного пара в реакционной смеси  $CO-H_2O$  на железокобальтовых и кобальтоникелевых катализаторах при температуре 513 °С.

Как видно из рис. 3, скорость синтеза металлоуглеродных композиций на  $Co-Ni$  катализаторе при температуре процесса 513 °С протекает с более высокими скоростями (в 3...5 раз выше), чем в случае применения чистых металлооксидных препаратов. При этом введение в газовую фазу водяного пара оказывает различное влияние на характер кинетических кривых восстановления и науглероживания. В первом случае добавки водяного пара приводят к увеличению скорости восстановления и сокращению индукционного периода, а во втором – к некоторому снижению скорости образования углерода.

Совместное влияние состава катализатора и содержания водяного пара в  $CO-H_2O$  смеси на скорость синтеза металлоуглеродных композиций находится в сложной

зависимости: каждому составу катализатора соответствует своя оптимальная температура и определенный состав газовой фазы.

Промотирование, используемое в процессе ТД  $CO$ , является одним из наиболее простых приемов повышения эффективности синтеза углеродных материалов. Об этом свидетельствуют данные науглероживания  $Fe-Co-Ni$ -катализаторов. Как оказалось, скорость образования активной фазы катализаторов в присутствии целевых добавок одного или двух оксидов металла триады железа существенно превышает такую, характерную для чистых металлооксидных препаратов. Результаты исследований сведены в табл. 1.



1 - 100 %  $CO$  ( $Co-Ni$  катализатор); 2 - 14,3 %  $H_2O$  в  $CO-H_2O$  смеси ( $Co-Ni$  катализатор);  
 1' - 100 %  $CO$  ( $Fe-Co$  катализатор); 2' - 14,3 %  $H_2O$  в  $CO-H_2O$  смеси ( $Fe-Co$  катализатор)

**Рисунок 3** – Влияние концентрации в газовой фазе водяного пара на количество отложившегося углерода ( $Y$ ) за 55 мин на железокобальтовых и кобальтоникелевых материалах при  $T = 513$  °C

**Таблица 1** – Зависимость количества выделившегося углерода ( $Y$ ) за 55 мин от состава исходного катализаторообразующего материала

$Fe_2O_3$ масс. %	$Co_3O_4$ масс. %	$NiO$ масс. %	$Y$ , кг C / кг $Fe-Co-Ni$
80	10,0	10,0	1,00
10	10,0	80,0	0,66
10	80,0	10,0	0,45
40	40,0	20,0	1,09
33,3	33,3	33,3	1,08
20	40,0	40,0	0,77
30	30,0	40,0	0,79
40	20,0	40,0	1,03
60	20,0	20,0	1,05

Анализируя данные табл. 1, можно сделать вывод, что количество выделившегося в процессе углерода определяется составом смеси катализаторообразующих материалов и связано с содержанием в ней оксидов железа. Установлено, что добавки

оксида никеля, так же как и оксидов кобальта, увеличивают скорость ТД  $CO$ , но при условии содержания  $Fe_2O_3$  в смеси, равном 30...40 % масс.

Исследование влияния температуры на скорость диспропорционирования монооксида углерода проводили на катализаторе, полученном пропиткой хлопчатобумажного материала следующим составом, % масс: 33,3  $Fe_2O_3$ , 33,3  $Co_3O_4$ , 33,3  $NiO$  (табл. 2).

**Таблица 2** - Влияние концентрации в газовой фазе водяного пара на количество отложившегося углерода ( $Y$ ) за 55 мин на сложном катализаторе  $Fe-Co-Ni$

Температура, °С	Количество отложившегося углерода за 55 мин опыта, кг $C$ / кг $Fe-Co-Ni$	
	100 % $CO$ в $CO-H_2O$ смеси	14,3 % $H_2O$ в $CO-H_2O$ смеси
450	0,17	0,32
513	1,20	1,62
550	1,10	1,43
600	0,74	0,93
650	0,36	0,45

Установлено, что температурная зависимость скорости науглероживания такого катализатора характеризуется наличием максимума в области 513 °С, а добавки водяного пара в  $CO-H_2O$  смеси в случае применения  $Fe-Co-Ni$  катализаторов практически не влияют на оптимальные температуры процесса, хотя и увеличивают скорость его протекания.

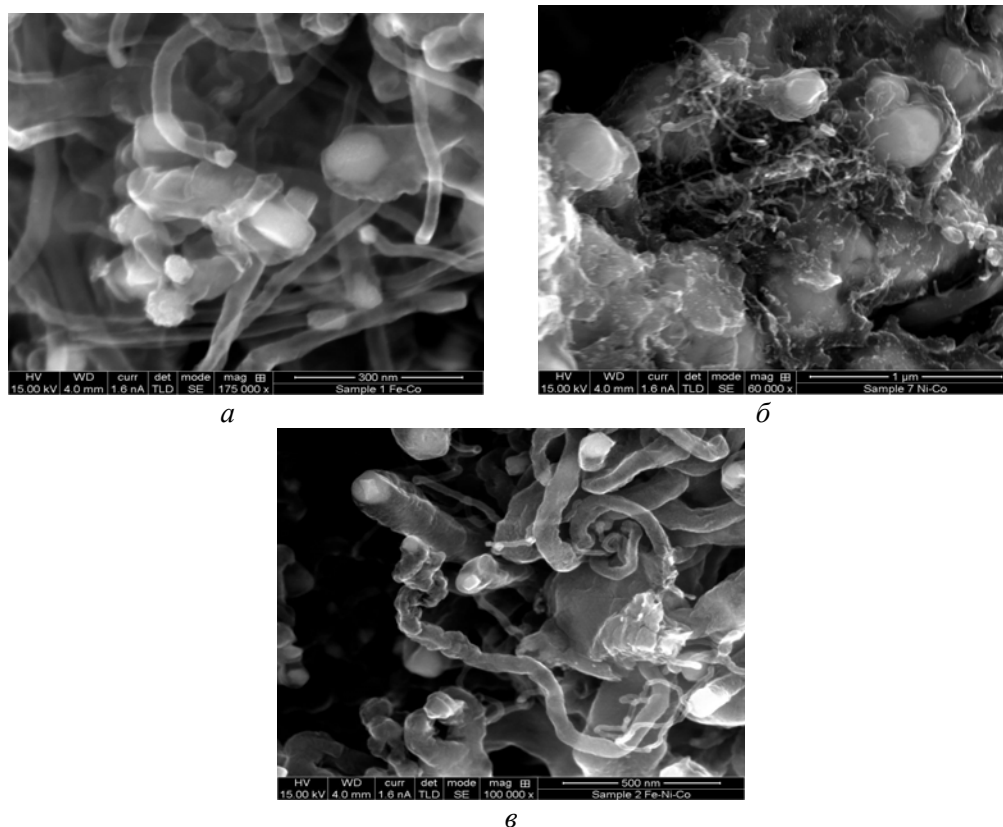
Таким образом, полученные экспериментальные данные могут, по-видимому, найти свое объяснение с позиции адсорбционно-каталитической теории гетерогенных процессов, исходя из концепции о формировании активного катализатора из исходного катализаторообразующего материала в ходе обработки последнего  $CO$ -содержащим газом.

Энергетическое взаимодействие  $CO$  и  $H_2O$  при их совместной адсорбции с образованием гидрокарбонильных комплексов сопровождается уходом электронов с поверхности катализатора на молекулярные орбитали возникающей связи  $C-H$ . Это приводит к существенному ослаблению связи  $C-O$ , и, следовательно, облегчению ее разрушения с выделением атома углерода. В пользу такого предположения свидетельствует смещение поверхностного потенциала в положительном направлении при добавлении водяного пара к хемосорбированному монооксиду углерода, обнаруженное в работе [9]. Увеличение концентрации водяного пара в смеси  $CO-H_2O$ , особенно при низких температурах, когда химические взаимодействия происходят с невысокими скоростями, ускоряет формирование активного катализатора, что и приводит к уменьшению индукционного периода. Предполагается, что ТД  $CO$  является результатом двух конкурирующих процессов: образования и гибели активных форм катализатора.

На рис. 4 показаны морфологические формы углеродных осадков, полученные в процессе ТД  $CO$  на кобальтсодержащих органических катализаторах. Изучение морфологии углерода проводилось на XHR SEM в Center for Nanoscience and Nanotechnology of Jerusalem (Israel).

Анализ тонкой структуры углерода показал, что его осадок представляет собой нитевидные волокна с микрочастицей на конце (углеродные нанотрубки). Форма частиц различная – от правильно цилиндрической до сильно изогнутой. Отдельные частицы имеют «крученный» вид, наблюдается изогнутость трубок типа «клюшка». Четко видны включения кобальта в теле волокон (нанотрубки); кобальт также присутствует и на вершинах углеродного материала в виде овальных оплавленных головок, диа-

метр которых совпадает с диаметром волокна (углеродной нанотрубки). Некоторые кобальтовые включения имеет вид «перешейка».



*а - железо-кобальтовый катализатор; б - никель-кобальтовый катализатор;  
в - железо-никель-кобальтовый катализатор*

**Рисунок 4** – Типичная форма углеродных материалов на кобальтсодержащих органических катализаторах

При ТД  $CO$  на кобальтсодержащем катализаторе на органической основе (магнетит на основе кобальта), как и на оксиде кобальта, углерод кристаллизуется в двух формах: в виде глобул (шариков) и волокон (нанотрубок). В глобулах кобальт заключен в углеродную оболочку. Однако количество глобул значительно превышает количество углеродных волокон.

*Выводы.*

1. Основными факторами ТД  $CO$ , определяющими скорость синтеза углеродных материалов, являются природа исходных катализаторсодержащих материалов, их состав, температура синтеза и состав реакционных  $CO-H_2O$  смесей. Влияние указанных факторов связано с особенностями формирования структуры активной фазы катализатора и носит комплексный, взаимообусловленный характер;

2. ТД  $CO$  на катализаторах триады железа в присутствии водяного пара чувствительно к любым изменениям температуры.

3. Добавки водяного пара к реакционной  $CO-H_2O$  смеси существенно ускоряют процесс науглероживания катализаторов во всех исследуемых системах, причем влияние водяного пара на скорость синтеза для различных типов и составов катализаторов имеет разный характер. В одних случаях происходит только рост абсолютных значений скорости распада монооксида углерода, в других, наряду с этим, имеет место сокращение индукционного периода науглероживания;

4. Температурная зависимость скорости науглероживания оксидных и сложных *Fe-Ni*, *Fe-Co*, *Co-Ni* и *Fe-Co-Ni* катализаторов имеет экстремальный характер;

5. Природа исходного катализатора оказывает существенное влияние на структуру углеродного осадка: на кобальтсодержащих катализаторах углерод кристаллизуется в двух морфологических формах - в виде глобул и волокон. Причем при науглероживании кобальтсодержащей махровки количество углеродных глобул значительно превышает количество глобул, полученных на оксиде кобальта.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пилипенко, П. С. О возможности низкотемпературного синтеза карбидов железа, кобальта и никеля науглероживанием металлов метаном [Текст] / П. С. Пилипенко, В. В. Веселов // Порошковая металлургия. – 1975. – № 6 (150). – С. 9-13.
2. Кузнецов, А. Н. Некоторые закономерности кинетики и механизма процессов получения и восстановления окислов металлов группы железа / А. Н. Кузнецов, В. П. Глыбин. – М. : Наука, 1970. – С. 103-108.
3. Хасин, А. А. Новые подходы к приготовлению высокоэффективных оксидных катализаторов из металлов. Химизм процессов [Текст] / А. А. Хасин. : материалы VI Российск. конф. 4-9 сентября 2008 г., Новосибирск. – Новосибирск : СО РАН, 2008. – Т. 1. – С. 21-23.
4. Кулиш, И. Ю. Влияние каталитических систем на структуру наноуглерода, полученного диспропорционированием СО [Текст] / И. Ю. Кулиш, Н. Ф. Колесник // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2012. – № 2/6 (56). – С. 13-16.
5. Особенности кинетики газофазного осаждения углерода на кобальтовом катализаторе [Текст] / И. И. Амосенок, Н. Ф. Колесник, С. С. Кудиевский, В. А. Вершинин // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1991. – № 8. – С. 145-149.
6. Льяной, А. И. Образование карбидов железа, никеля и кобальта в вакуумных конденсаторах [Текст] / А. И. Льяной, С. А. Чепур // Известия АН СССР. Металлы. – 1981. – № 5. – С. 161-162.
7. Walker, P. L. Carbon formation from CO-H<sub>2</sub> mixtures over iron catalysts. Part 1. Properties of carbon formed [Text] / P. L. Walker, I. F. Rakszawski, G. R. Imperial // J. Phys. Chem. – 1959. – Vol. 63. – Pp. 133-139.
8. Экспериментальное исследование кинетики взаимодействия оксидов группы железа с СО-содержащими газами [Текст] / Н. Ф. Колесник, С. С. Кудиевский, О. В. Прилуцкий, И. И. Амосенок // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1989. – № . – С. 139-142.
9. Образование гидрокربонильных комплексов в процессе термокаталитического разложения монооксида углерода [Текст] / Н. Ф. Колесник, С. С. Кудиевский, И. И. Амосенок, С. И. Кудиевская // Металлургия : научные труды Запорожской государственной инженерной академии. – Запорожье: ЗГИА. – 2002. – Вып. 6. – С. 35-40.

Стаття надійшла до редакції 09.10.2012 р.  
Рецензент, проф. С.А. Воденніков