

Д. А. ФРАНК-КАМЕНЕЦКИЙ

ВОССТАНОВЛЕНИЕ УГЛЕКИСЛОТЫ УГЛЕМ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 8 IV 1939)

Кинетика восстановления углекислоты беззольным активированным сахарным углем изучалась в статических условиях при температурах от 600 до 900° и давлениях порядка 50—200 мм Нг. Методика эксперимента близка к применявшейся Брумом и Треверсом (1). Главное улучшение, внесенное нами в их методику, относится к методу анализа. Состав реагирующей смеси в разные моменты времени определялся посредством измерения ее теплопроводности.

Основные результаты исследования следующие. Если поверхность угля очищена путем откачки при 900° до 10⁻³ мм Нг, то реакция протекает с измеримой скоростью при всех температурах выше 600°. В интервале температур 600—750° реакция протекает согласно уравнению:



где [CO] обозначает поверхностный окисел углерода, который может рассматриваться как химически адсорбированная СО.

В этой области температур общее давление вначале несколько падает, а затем остается приблизительно постоянным. При температурах 750—900° реакция сопровождается непрерывным повышением давления, которое однако в начале неэквивалентно количеству образующейся СО.

При температурах 400—600° превращение СО в СО₂ не наблюдалось. При этих температурах взаимодействие СО₂ с углем приводит только к падению общего давления, заканчивающемуся в течение 2—5 мин. Это явление должно повидимому рассматриваться, как род активированной адсорбции углекислоты углем:



Очевидно, что начальное падение давления, наблюдавшееся при температурах 600—750°, связано с тем же явлением, которое при этих температурах накладывается на реакцию (1). Явления, наблюдающиеся при 750—900°, могут рассматриваться как результат наложения реакции (1) и десорбции [CO]:



Скорость реакции уменьшается как в течение самой реакции, так и после адсорбции СО. Если по окончании опыта не откачивать поверхность угля при 900°, то при температурах 600—750° скорость реакции на такой

поверхности гораздо меньше, чем на поверхности, откачанной при 900°. Временной ход реакции в начальных ее стадиях не следует никакому простому закону. При более высоких температурах, и в особенности в опытах с малым количеством угля, зависимость $\lg P_{\text{CO}_2}$ от времени становилась с течением времени линейной, что отвечает реакции первого порядка и стационарному состоянию поверхности.

Порядок реакции по начальному давлению CO_2 был между нулевым и первым, приближаясь к нулевому при низких температурах и высоких давлениях и к первому при высоких температурах и низких давлениях.

Скорость реакции на поверхности, откачанной при указанных выше условиях, удовлетворительно воспроизводилась. Это находится в согласии с указаниями Гарнера (2), Брума и Треверса (1) и других, согласно которым подобная обработка приводит к стандартному воспроизводимому состоянию поверхности угля.

В описанных явлениях должны участвовать по меньшей мере две формы поверхностных окислов углерода. Одна, $[\text{CO}_2]$, может быть рассматриваема, как химически адсорбированная уголекислота, другая, $[\text{CO}]$, как химически адсорбированная окись углерода. Последняя не может реагировать химически и электрохимически как кислород, так как подобный процесс отвечал бы выделению свободного кислорода из CO , что ни в каких реальных условиях не является термодинамически возможным.

Количественные результаты кинетических измерений будут опубликованы отдельно. Здесь мы сопоставим только порядок величины скоростей различных наблюдаемых процессов. При комнатной температуре наблюдается только физическая адсорбция CO_2 , и ее скорость неизмеримо велика. При температурах 600—750° активированная адсорбция CO_2 (2) заканчивается в течение периода времени, не превышающего 2—5 мин. При тех же температурах реакция (1) приводит к стационарному состоянию поверхности лишь по истечении нескольких часов. Адсорбция CO является еще более медленным процессом.

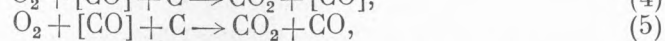
При низких температурах активированная адсорбция CO_2 (2) может рассматриваться как необратимый процесс. Но при температурах, при которых идет реакция (1), адсорбция CO_2 (2) гораздо быстрее реакции (1) и в сравнении с нею может рассматриваться как обратимый процесс.

Нижеследующие две схемы механизма реакции одинаково хорошо согласуются с наблюдаемыми фактами. Реакция (1) может идти прямым ударом активированных молекул CO_2 о свободную от $[\text{CO}]$ и $[\text{CO}_2]$ поверхность угля. В пользу этой схемы повидимому говорит тот открытый Лэнгмюром (3) и подтвержденный Эйкенем и Сивоненом (4) факт, что в высоковакуумных экспериментах для протекания реакции требуется подогрев газа (а не только угольной нити).

Но даже и этот факт может быть объяснен также и на основе второй схемы, согласно которой первой стадией реакции является активированная адсорбция CO_2 (2), за которой следует реакция активированно адсорбированной $[\text{CO}_2]$ со свободной от $[\text{CO}]$ поверхностью угля. При комнатной температуре активированная адсорбция CO_2 (2) протекает с пренебрежимо малой скоростью: этим объясняется необходимость подогрева газа. Но при температурах, при которых идет реакция (1), активированная адсорбция (2) может считаться обратимой в сравнении с реакцией (1), что приводит к наблюдаемым кинетическим закономерностям.

Выбор между двумя изложенными схемами едва ли может быть сделан на основании результатов кинетических опытов при обычных давлениях, так как обе схемы приводят к одним и тем же кинетическим закономерностям. Только более детальное исследование в высоковакуумной методике Лэнгмюра должно привести к определенному выводу.

Результаты настоящей работы могут представить интерес для теории горения угля. Согласно нашим результатам при температурах, близких к 600°, в присутствии CO₂ поверхность угля полностью покрыта окислами. Между тем реакция угля с кислородом протекает при обычных давлениях при этих и даже еще более низких температурах, хотя поверхность угля находится в контакте с большим количеством образовавшейся CO₂. Эти факты приводят к мысли, что кислород способен реагировать с поверхностными окислами угля например следующим образом:



и ряд фактов, наблюдаемых при горении угля, говорит в пользу той гипотезы, что эти реакции протекают легче, чем реакция кислорода со свободной поверхностью угля. Согласно этой гипотезе углекислота должна реагировать исключительно со свободной поверхностью угля, в то время как кислород, напротив, преимущественно с поверхностью, покрытой химически адсорбированными окислами. Это допущение объясняет фундаментальное различие между взаимодействием углекислоты и кислорода с углем. Первая реакция самозамедляющаяся, вторая согласно высказанной гипотезе должна быть самоускоряющейся (автокаталитической).

Реакция (5) означает, что кислород удаляет поверхностный окисел [CO] с поверхности угля, ускоряя таким образом восстановление углекислоты.

Подобное предположение не является необходимым следствием известных фактов, но со многих точек зрения представляется вполне вероятным.

Физико-химическая лаборатория.
Академия Наук СССР.

Поступило
11 IV 1939.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Broom a. Travers, Proc. Roy. Soc., 135A, 512 (1932). ² Garner, Journ. Chem. Soc., 125, 1288 (1924); 837 (1931). ³ Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc., 37, 1139 (1915). ⁴ Eucken, ZS. angew. Chemie, 43, 986 (1930).