

ХИМИЯ

В. С. АЛЬТШУЛЕР и З. Ф. ЧУХАНОВ, член-корреспондент Академии Наук СССР

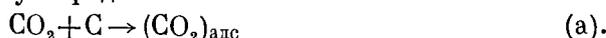
КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ CO₂ УГЛЕРОДОМ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 2 VII 1940)

Реакция восстановления CO₂ углеродом твердого топлива имеет большое значение для ряда технологических процессов. Механизм и кинетика этой реакции почти совершенно не изучены. Результаты немногочисленных работ, проведенных в этом направлении, до сих пор не привели к единой схеме механизма этого процесса и даже не дают полной характеристики влияния отдельных параметров на протекание реакции.

В данной работе авторы путем анализа и теоретической обработки экспериментальных исследований наметили схему механизма протекания реакции восстановления углекислоты углеродом.

Всеми предшествующими исследованиями механизма реакции CO₂+C бесспорно установлено, что первым этапом в процессе взаимодействия CO₂ с углеродом является адсорбция CO₂ на поверхности углерода. Этот факт, впервые обнаруженный еще Лэнгмюром (1), в дальнейшем подтвердили Сивонен (2), Лотар Мейер (3), М. Майерс (4), Франк-Каменецкий (5) и др. Таким образом первой стадией реакции CO₂+C является адсорбция углекислоты поверхностью углерода:



Устанавливая факт адсорбции CO₂ на угольной поверхности, большинство исследователей вместе с тем указывает, что эта адсорбция является весьма прочной и приводит к образованию поверхностных соединений. Так, Сивонен считает, что в результате первичного процесса появляются трудно десорбирующиеся кето-группы в сумме с окисью углерода.

Лэнгмюр, а впоследствии Лотар Мейер считают, что первичная реакция дает СО и кислородный атом, твердо держащийся на угольной поверхности, который можно рассматривать как СО-молекулу.

Франк-Каменецкий также указывает на образование при температурах 600—750° поверхностного окисла, который он рассматривает как химически адсорбированную СО.

Брюйер и Рейерсон (6), признавая наличие поверхностного соединения, принимают его в виде соединения C_xO_y. Таким образом большинство исследователей указывает на образование поверхностного соединения, которое в общем виде можно рассматривать в виде комплекса C_xO_y, т. е. вторым этапом в реакции CO₂+C можно считать образование соединения типа C_xO_y



Для составления кинетического уравнения адсорбции CO_2 и образования поверхностного соединения необходимо установить порядок этих стадий процесса по углекислоте.

Очевидно, что образование комплекса C_xO_y из адсорбированной CO_2 и углерода будет иметь нулевой порядок. Для установления порядка процесса адсорбции по углекислоте рассмотрим результаты исследований восстановления CO_2 при высоком вакууме (Л. Мейер, Сивонен, Лэнгмюр). Обнаруженный ими нулевой порядок всего процесса по CO_2 однозначно определяет, что даже в условиях высокого вакуума процесс адсорбции CO_2 , если и имеет порядок, отличный от нулевого, то во всяком случае скорость его значительно превышает скорости последующих этапов реакции.

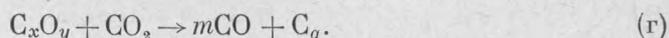
Из сказанного очевидно, что в условиях более высоких давлений порядок процесса адсорбции по CO_2 вообще можно не учитывать, поскольку во всех случаях (в изученных пределах температур) мономолекулярная адсорбция на всей реакционной поверхности обеспечивается.

Следующим и последним этапом процесса восстановления CO_2 должно явиться разрушение полученного поверхностного соединения и образование конечных продуктов.

Поскольку в условиях высокого вакуума порядок суммарного процесса восстановления CO_2 нулевой, то очевидно, что в этих условиях разрушение поверхностного соединения может быть проведено также при нулевом порядке, т. е. без участия молекул CO_2 из газового объема по схеме термического разложения поверхностного окисла:



Однако уже опыты Лэнгмюра, проведенные с подогревом CO_2 при низкой температуре угольной нити, указали на возможность в определенных условиях непосредственного участия неадсорбированных газовых молекул CO_2 в процессе образования окиси углерода. Реакция $\text{CO}_2 + \text{C}$ ускорялась при подогреве газа. Это говорит о том, что разрушение поверхностного комплекса может протекать также и при непосредственном участии молекул CO_2 из газового объема по следующей схеме:



Совершенно очевидно, что наиболее благоприятными условиями для такого рода разрушения поверхностного соединения являются повышенная концентрация или давление CO_2 в газовом объеме.

Опыты М. Майерса, в которых при атмосферном давлении установлен порядок реакции, близкий к первому, целиком подтверждают данную схему.

Кроме того опыты Франк-Каменецкого, проведенные при давлениях в области между условиями опытов Лэнгмюра, Л. Мейера и М. Майерса, показали порядок реакции между нулевым и первым.

Это целиком укладывается в схему, по которой образование комплекса протекает по нулевому порядку, а разрушение по первому.

Суммарный же порядок может меняться от нулевого к первому в зависимости от соотношения скоростей образования и разрушения поверхностного соединения.

Конечно, при этом не исключается возможность разрушения поверхностного соединения и без участия CO_2 из газа по уравнению (в). В зависимости от условий может усиливаться или уменьшаться роль каждого из способов разрушения комплекса.

Однако незначительные выходы реакции $\text{CO}_2 + \text{C}$ даже при очень высоких температурах в условиях высокого вакуума указывают на трудность

термического разложения поверхностного соединения, что также подтверждается высокой энергией активации этой реакции (90 000 кал.).

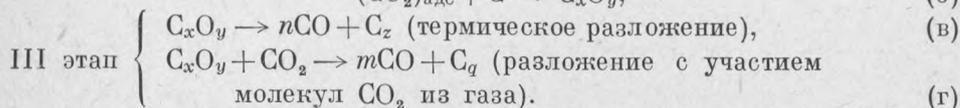
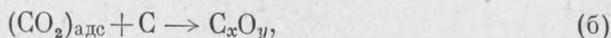
При атмосферном давлении роль термического разложения в суммарном эффекте невелика по сравнению с реакцией разложения поверхностного соединения с участием молекул CO_2 .

Таким образом выдвигаемая нами схема механизма суммарного процесса восстановления CO_2 углеродом включает в себе три этапа реакции:

I этап



II этап



Очевидно, что суммарная скорость установившегося процесса определяется только реакциями (б) и (г).

Установившийся процесс предполагает наличие мономолекулярного покрытия практически всей реакционной поверхности, адсорбированной углекислотой. Роль реакции (в) температурного разложения при атмосферном давлении невелика, что позволяет его пренебречь.

Примем следующие обозначения: k_0 — константа скорости образования поверхностного соединения $\left(\frac{\text{мо}}{\text{м}^2 \text{сек.}}\right)$, S — поверхность реагирующего углерода в единице объема топлива $\left(\frac{\text{м}^2}{\text{м}^3}\right)$, β_x — поверхность в единице объема топлива, занимаемая поверхностным соединением $\left(\frac{\text{м}^2}{\text{м}^3}\right)$, k_1 — константа скорости разрушения поверхностного соединения $\left(\frac{\text{м}}{\text{сек.}}\right)$, C_{CO_2} — концентрация CO_2 у реакционной поверхности углерода.

Тогда кинетическое уравнение изобразится в следующем виде:

1) для реакции (б), имеющей нулевой порядок по концентрации углекислоты:

$$-\frac{dC_{\text{CO}_2}}{dt} = k_0 (S - \beta_x) \frac{\text{мо}}{\text{сек.} \cdot \text{м}^3} \quad (\text{I})$$

и 2) для реакции (г), имеющей первый порядок по концентрации CO_2 ,

$$-\frac{dx}{dt} = k_1 \beta_x C_{\text{CO}_2} \frac{\text{мо}}{\text{сек.} \cdot \text{м}^3}. \quad (\text{II})$$

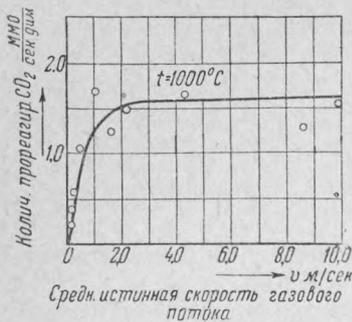
Принимая для установившегося процесса равенство скоростей образования и разрушения поверхностных соединений и подставляя полученное значение x в уравнение (а), получим выражение для суммарного процесса восстановления CO_2 углеродом:

$$-\frac{dC_{\text{CO}_2}}{dt} = \frac{k_1 C_{\text{CO}_2} S}{1 + \frac{k_1 C_{\text{CO}_2}}{k_0}} \frac{\text{мо}}{\text{сек.} \cdot \text{м}^3}. \quad (\text{III})$$

Изменение скорости процесса с изменением температуры может быть выражено при учете изменения констант скоростей образования и разрушения поверхностных окислов. Для неизотермических условий уравнение (III) изобразится в следующем виде:

$$-\frac{dC_{\text{CO}_2}}{dt} = \frac{k_1^0 e^{-\frac{\varepsilon_1}{RT}} C_{\text{CO}_2} S}{1 + \frac{k_1^0 e^{-\frac{\varepsilon_1}{RT}}}{k_0^0 e^{-\frac{\varepsilon_2}{RT}}} C_{\text{CO}_2}}. \quad (\text{IV})$$

Замеряемая обычно в экспериментальных исследованиях так называемая «энергия активации» отражает лишь суммарное влияние температуры на k_1 и k_0 . Этим и объясняются расхождения абсолютных значений этой величины, полученные различными исследователями для одного и того же вида топлива, поскольку исследования, как правило,



Фиг. 1. График зависимости скорости восстановления CO_2 электродным углем от средней истинной скорости газового потока (пучок электродных угольных стержней $\varnothing 5,5$ мм). Сплошная линия — теоретическая кривая. \circ — опытные точки.

проводились при разных температурах. Совершенно очевидно, что замеряемая «энергия активации» может колебаться в пределах от ϵ_1 до ϵ_2 , в зависимости от роли каждого из этапов в суммарном процессе. Поэтому применяемое обычно исследователями уравнение для определения энергии активации является эмпирическим уравнением.

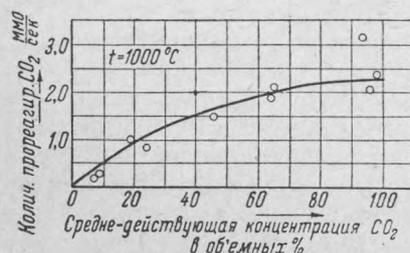
Анализируя уравнения (III) и (IV), можно отметить, что суммарный порядок процесса по CO_2 может изменяться в практических условиях от нулевого к первому при уменьшении отношения $\frac{k_1}{k_0}$.

Для технологических расчетов аппаратов, в которых имеет место реакция $\text{CO}_2 + \text{C}$, уравнение (III) может быть упрощено.

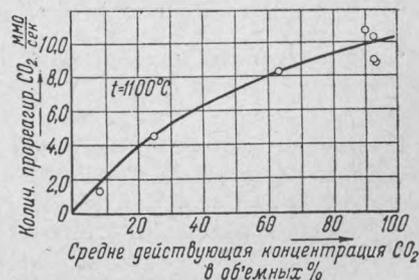
При значениях $\frac{k_1}{k_0} C_{\text{CO}_2}$, значительно меньших единицы, расчет процесса может производиться по уравнению первого порядка:

$$-\frac{dC_{\text{CO}_2}}{dt} = k_1 C_{\text{CO}_2} S. \quad (\text{V})$$

Наоборот, при значениях $\frac{k_1}{k_0} C_{\text{CO}_2}$, значительно больших единицы, уравнение скорости процесса соответствует нулевому порядку, т. е.



Фиг. 2. График зависимости скорости восстановления CO_2 электродным углем от среднедействующей концентрации CO_2 (пучок электродных угольных стержней $\varnothing 5,5$ мм; $l=156$ мм).



Фиг. 3. График зависимости скорости восстановления CO_2 электродным углем от среднедействующей концентрации CO_2 (пучок электродных угольных стержней $\varnothing 5,5$ мм, $l=156$ мм).

$$-\frac{dC_{\text{CO}_2}}{dt} = k_0 S. \quad (\text{VI})$$

Полученное кинетическое уравнение было проверено на экспериментальном материале. Полное описание примененной методики и аппаратуры в этих исследованиях, а также анализ результатов даются в отчете В. С. Альтшулера газогенераторной лаборатории ЭНИН за 1939 г.

Опыты проводились в условиях, когда к минимуму сводилось влияние скорости подвода CO_2 к угольной поверхности на скорости суммарного процесса, т. е. в условиях так называемой «кинетической области».

В кинетической области концентрация CO_2 в газовом потоке приближается к концентрации CO_2 у угольной поверхности, что практически достигается при повышении линейной скорости газового потока до величины, когда суммарная скорость процесса почти не меняется. Для условий наших исследований это наглядно показано на фиг. 1.

Результаты проверки полученного кинетического уравнения графически изображены на фиг. 2 и 3, где сплошной линией показаны кривые, построенные по выведенному уравнению, а точки соответствуют опытным данным.

Удовлетворительное совпадение опытных данных с теоретическими подтверждает применимость выведенного кинетического уравнения, а следовательно, и правильность намеченной схемы протекания реакции восстановления CO_2 углеродом топлива.

Для дальнейшей экспериментальной проверки выведенных кинетических уравнений весьма важно исследовать реакцию $\text{CO}_2 + \text{C}$ на различных сортах углерода и при широком интервале изменения концентрации CO_2 и температуры реагирования.

Поступило
25 VI 1940

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc., **37**, 1139 (1915). ² Sihvonon, Trans. of the Farad. Soc., **34**, VIII (1938). ³ L. Meyer, Trans. of the Farad. Soc., **34**, VIII (1938). ⁴ M. Mayers, Journ. Americ. Chem. Soc., № 1 (1934). ⁵ Д. А. Франк-Каменецкий, ДАН, XXIII, № 7 (1939). ⁶ Brewer a. Reyerson, Ind. a. Eng. Chem., № 7, 9 (1934).