

Член-корреспондент АН СССР З. Ф. ЧУХАНОВ

## О МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ УГЛЕКИСЛОТЫ УГЛЕРОДОМ

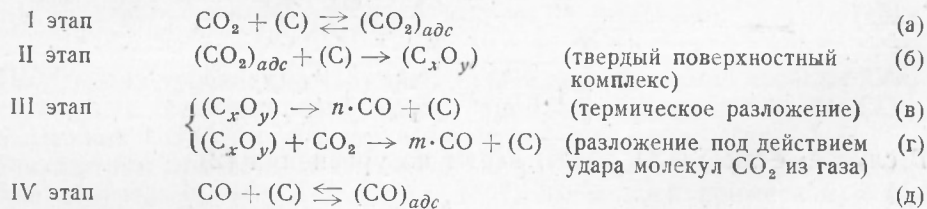
Для большинства промышленных топков и печей, использующих твердое топливо, большое значение имеет протекание реакции восстановления углекислоты углеродом. Для существующих промышленных газогенераторов ход этой реакции в значительной мере определяет эффективность их работы и качество продуцируемого газа.

Изучению этой реакции посвящено много работ, однако работы, проведенные в лаборатории, руководимой автором, и, в частности, работы Н. А. Каржавиной показали неточность представлений, сложившихся о механизме и кинетике этой реакции. Экспериментальное изучение этой реакции в достаточной степени затруднено как искажением температурного режима в связи с сильной эндотермичностью реакции, так и развитием этой гетерогенной реакции на внутренней поверхности пор углерода, приводящим к искажению кинетических характеристик.

Обычно принимаемый в расчетах <sup>(1, 2)</sup> и „подтвержденный опытом“ первый порядок этой реакции по  $\text{CO}_2$  был поставлен под сомнение еще в 1940 г. <sup>(3)</sup>. Работы Н. А. Каржавиной 1947—1949 гг. показали, что порядок этой реакции по  $\text{CO}_2$  в практически важных условиях далек от первого.

На базе развитой автором <sup>(4)</sup> теории окисления углерода через поверхностный окисел была предложена <sup>(3)</sup> схема механизма протекания реакции  $\text{CO}_2 + \text{C}$ . В этой схеме не было, однако, учтено тормозящее действие образующейся в процессе реагирования окиси углерода. Это действие было экспериментально обнаружено\* Н. А. Каржавиной и Льюисом <sup>(5)</sup>.

С учетом торможения реакции  $\text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons 2\text{CO}$  за счет вытесняющей адсорбции СО схема реакции может быть представлена в следующем виде:



Как нетрудно показать <sup>(3, 4)</sup>, I этап не тормозит общей скорости реагирования. Адсорбция СО (д) приводит к „отравлению“ поверхности, что снижает суммарный выход реакции.

При атмосферном давлении реакция (в) идет во много раз медленнее <sup>(3, 4)</sup> реакции (г). Если через  $x$  и  $y$  обозначить, соответственно,

\* Указание на влияние окиси углерода было сделано еще в работе Д. А. Франк-Каменецкого (?).

весовые концентрации  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$  в газе, то для так называемой кинетической области гетерогенной\* реакции  $x$  и  $y$  будут одновременно и концентрации  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  у всей реакционной поверхности углерода.

Реакционная поверхность углерода распределится между  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  в зависимости от их концентрации и адсорбционной активности. При этом реакционная поверхность, занимаемая адсорбированной ( $\text{CO}_2$ ), включает как физически адсорбированную ( $\text{CO}_2$ ), так и хемо-сорбированную в виде ( $\text{C}_x\text{O}_y$ ), образующуюся при реакции (б).

В случае, когда вся реакционная поверхность занята ( $\text{CO}_2$ ), ( $\text{CO}$ ) и ( $\text{C}_x\text{O}_y$ ) и другие активные адсорбируемые газы отсутствуют, мы можем определить долю поверхности, занятой ( $\text{CO}_2$ ) и ( $\text{C}_x\text{O}_y$ ),  $S_1(\text{CO}_2, \text{C}_x\text{O}_y)$ , из следующего уравнения:

$$\frac{S_1(\text{CO}_2, \text{C}_x\text{O}_y)}{S_p} = \frac{k_1 x}{k_1 x + k_2 y} = \frac{x}{x + \frac{k_2}{k_1} y} \quad (1)$$

В общем случае уравнение адсорбции запишется в следующем виде:

$$\frac{S(\text{CO}_2, \text{C}_x\text{O}_y)}{S_p} = \frac{k_1 x}{1 + k_1 x + k_2 y} = \frac{x}{x + \frac{k_2}{k_1} y + \frac{1}{k_1}} \quad (2)$$

Если долю поверхности, занятой окислом ( $\text{C}_x\text{O}_y$ ), обозначим через  $\beta$ , то кинетическое уравнение реакции (б) запишется следующим образом:

$$-\frac{d(\text{CO}_2)}{dt} = k_0 S_p \left( \frac{x}{x + \frac{k_2}{k_1} y} - \beta \right) \quad (3)$$

Скорость разложения комплекса ( $\text{C}_x\text{O}_y$ ) по реакции (г)

$$-\frac{d(\text{C}_x\text{O}_y)}{dt} = k_p x S_p \beta \quad (4)$$

При стационарном режиме скорость образования ( $\text{C}_x\text{O}_y$ ) и его разложения равны скорости расходования углекислоты:

$$-\frac{dx}{dt} = k_p x S_p \beta = k_0 \left( \frac{x}{x + \frac{k_2}{k_1} y} - \beta \right) S_p \quad (5)$$

откуда

$$\beta = \frac{k_0 x}{(k_0 + k_p x) \left( x + \frac{k_2}{k_1} y \right)} \quad (6)$$

$$-\frac{dx}{dt} = \frac{k_p S_p x}{1 + \frac{k_p}{k_0} x + \frac{k_2 k_p}{k_1 k_0} y + \frac{k_2}{k_1} \frac{y}{x}} \quad (7)$$

В случае, если  $S(\text{CO}_2, \text{C}_x\text{O}_y)$  взяты из уравнения (2)

$$-\frac{dx}{dt} = \frac{k_p S_p x}{1 + \frac{k_p}{k_0} x + \frac{k_2 k_p}{k_1 k_0} y + \frac{k_2}{k_1} \frac{y}{x} + \frac{k_p}{k_0 k_1} + \frac{1}{k_1 x}} \quad (7^*)$$

Уравнение (7) составлено без учета изменения концентрации за счет разбавления, связанного с изменением объема реагирующих продуктов вследствие образования из одной молекулы  $\text{CO}_2$  двух

\* Для изотермического режима.

молекул CO. Изменение объема реагирующего газа  $\psi$  можно определить из баланса кислорода в газе и из баланса инертных примесей:

$$\psi = \frac{2x_0 + y_0}{2x + y} = \frac{A - x_0 - y_0}{A - x - y}, \quad (8)$$

где  $A$  — суммарная концентрация газа в  $M/M^3$  (грамм-молях на кубометр),  $x_0$  и  $y_0$  — соответственно начальные концентрации  $CO_2$  и  $CO$  в газе в  $M/M^3$ . Из (8), обозначая

$$a = \frac{2Ax_0 + Ay_0}{A + x_0}; \quad b = \frac{2A - y_0}{A + x_0}, \quad (9)$$

получаем уравнение, связывающее  $x$  и  $y$

$$v = a - bx. \quad (10)$$

Подставляя в (7) значение  $y$  из (10), а также учитывая изменение концентрации за счет разбавления, мы получим кинетическое уравнение в окончательном виде:

$$-\frac{dx}{dt} = \frac{k_p x S_p}{1 + \frac{k_p}{k_0} x + \frac{k_2 k_p}{k_1 k_0} (a - bx) + \frac{k_2}{k_1} \frac{a - bx}{x}} \frac{2x_0 + y_0}{2x - bx + a}, \quad (11)$$

где  $S_p$  — поверхность в единице объема  $m^2/m^3$ . Для реакции в канале или в слое частиц угля по длине слоя  $z$  изменение концентрации  $CO_2$  определится

$$-w_0 \psi \frac{dx}{dz} = \frac{k_p \psi S_p x}{1 + \frac{k_p}{k_0} x + \frac{k_2 k_p}{k_1 k_0} (a - bx) + \frac{k_2}{k_1} \frac{a - bx}{x}}; \quad (12)$$

разделяя переменные и интегрируя с учетом, что при  $z = 0$   $x = x_0$ , получим\*:

$$\frac{S_p}{w_0} z = \left( \frac{1}{k_p} + \frac{k_2 a}{k_1 k_0} - \frac{k_2 b}{k_1 k_p} \right) \ln \frac{x_0}{x} + \frac{k_2 a}{k_1 k_p} \left( \frac{1}{x} - \frac{1}{x_0} \right) + \frac{1 - \frac{k_2 b}{k_1}}{k_0} (x_0 - x) \quad (13)$$

и для уравнения (7\*), т. е. для (2)

$$\begin{aligned} \frac{S_p}{w_0} z = & \left( \frac{1 + \frac{k_p}{k_0 k_1}}{k_p} + \frac{k_2 a}{k_1 k_0} - \frac{k_2 b}{k_1 k_p} \right) \ln \frac{x_0}{x} + \\ & + \left( \frac{1}{k_1 k_p} + \frac{k_2 a}{k_1 k_p} \right) \left( \frac{1}{x} - \frac{1}{x_0} \right) + \frac{1 - \frac{k_2 b}{k_1}}{k_0} (x_0 - x). \end{aligned} \quad (13^*)$$

Полученное уравнение (13) дает распределение концентрации  $CO_2$  по слою угля как при реагировании чистой углекислоты, так и  $CO_2$ , разбавленной  $CO$  ( $y_0$ ) или инертными примесями типа азота.

Рассмотрим простейший случай реакции 100% углекислоты. В этом случае  $A = x_0$ ;  $y_0 = 0$ ;  $a = x_0$ ;  $b = 1$ . Примем для примера  $k_2 = k_1$ , тогда

$$\frac{S_p}{w_0 x_0} z = \frac{2,3}{k_0} \lg \frac{x_0}{x} + \frac{1}{k_p} \left( \frac{1}{x} - \frac{1}{x_0} \right). \quad (14)$$

Следует отметить, что уравнение, не учитывающее влияния адсорбции  $CO$ , имеет следующий вид:

\*  $S_p$  для кинетической области берем для слоя в кг в кубическом метре слоя.

$$\frac{S_p}{w_0} z = \frac{2,3}{k_p} \lg \frac{x_0}{x} + \frac{1}{k_0} (x_0 - x). \quad (15)$$

Сравнение уравнений (14) и (15) показывает, что влияние адсорбции  $\text{CO}$  весьма велико, так как характер уравнения резко изменяется, что особенно наглядно показывает положение констант  $k_0$  и  $k_p$  в указанных уравнениях. При 100%  $\text{CO}_2$  при атмосферном давлении и  $T \sim 900^\circ$   $x_0 \sim 10 \text{ M/m}^3$ .

Нетрудно убедиться, что при реагировании относительно небольшой части  $\text{CO}_2 \sim 10-20\%$  в уравнении (14) второй член не играет

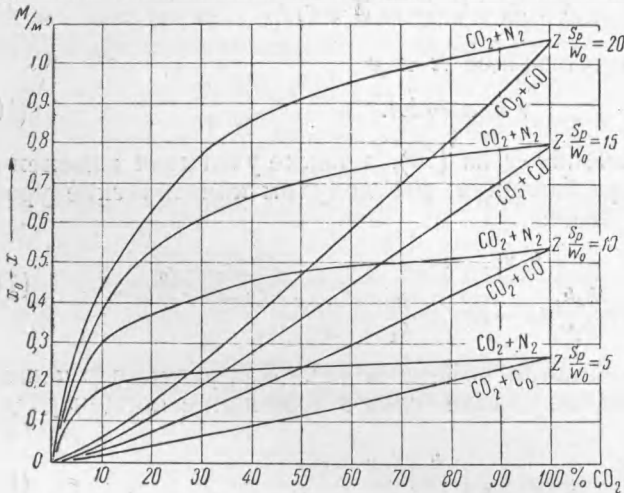


Рис. 1. Изменение интенсивности реагирования  $\text{CO}_2$  в зависимости от концентрации  $\text{CO}_2$ .

заметной роли при  $k_0$  и  $k_p$  одного порядка величины. В этом случае, как видно из уравнения (14), при постоянном расходе газа, изменение  $x_0$ , которое возможно в данном случае только путем изменения давления, практически не изменяет интенсивности реагирования углекислоты в слое. Несколько другое положение наблюдается при реагировании большей части  $\text{CO}_2$ , в этом случае повышение давления

должно в некоторой степени укорачивать длину реакционной зоны.

Сделанный вывод находится в качественном согласии с экспериментальными данными Н. А. Каржавиной, но противоречит выводам работы Б. В. Канторовича (6), ожидавшего интенсификации процесса газификации по этой реакции, пропорциональной увеличению давления.

Большой теоретический и практический интерес представляет зависимость интенсивности реагирования от концентрации углекислоты при атмосферном давлении. Изменение  $x_0$  возможно как за счет разбавления  $\text{CO}_2$  азотом, так и за счет разбавления  $\text{CO}_2$  окисью углерода.

На рис. 1 представлена эта зависимость, рассчитанная по уравнению (13) для реагирования при  $T \approx 900^\circ$  и  $k_p = k_0 = 0,06$ . Изображенная на рис. 1 зависимость весьма характерна и качественно весьма хорошо соответствует экспериментальным данным Н. А. Каржавиной и исследованиям Льюиса (5).

Точный количественный расчет процесса восстановления  $\text{CO}_2$  для различных углей и различных температур требует только экспериментального определения соответствующего значения величин  $k_p$ ,  $k_0$ ,  $k_2$  и  $k_1$ .

Поступило  
23 I 1950

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. С. Предводителев, Изв. АН СССР, ОТН, № 10 (1947). <sup>2</sup> Горение углерода, Сборн. под ред. А. С. Предводителева, изд. АН СССР, 1949. <sup>3</sup> В. С. Альтшулер и З. Ф. Чуханов, ДАН, 28, № 8 (1940). <sup>4</sup> З. Ф. Чуханов, ДАН, 28, № 1 (1940). <sup>5</sup> W. K. Lewis et al., Ind. Eng. Chem., No. 6 (1949). <sup>6</sup> Б. В. Канторович, Изв. АН СССР, ОТН, № 4 (1947). <sup>7</sup> Д. А. Франк-Каменецкий, ДАН, 23, № 7 (1939).