

УДК 669.111.35

А.Г. Кириченко, доцент, канд. техн. наук
 Ю.Ф. Терновой, профессор, доктор техн. наук
 В.О. Панова, ассистент
 Н.В. Личконенко, ст. преподаватель

МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКОГО РАСПАДА МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

Запорожская государственная инженерная академия

Виконано аналіз поданих у літературі механізмів формування різноманітних форм вуглецю у процесі термокаталітичного розпаду монооксиду вуглецю. На підставі аналізу зроблено висновки про вплив різних факторів на вихід вуглецю та його морфологію.

Ключові слова: монооксид вуглецю, диспропорціонування, каталізатор, науглецювання, карбідуювання

Выполнен анализ представленных в литературе механизмов формирования различных форм углерода в процессе термокаталитического распада монооксида углерода. На основе анализа сделаны выводы о влиянии разных факторов на выход углерода и его морфологию.

Ключевые слова: монооксид углерода, диспропорционирование, катализатор, науглероживание, карбидирование

An analysis of the in literature presented mechanisms of the carbon various types formation in the thermal catalytic decomposition process carbon monoxide is carried out. On base of this analysis the conclusions about the influence of different factors on salvage of carbon and morphology have been made.

Keywords: carbon monoxide, disproportionation, catalyst, carbonization, carbidization

Введение. Реакция Белла-Будуара (реакция диспропорционирования) $2CO = C + CO_2$ сопутствует многим технологическим процессам, но уже длительное время вызывает интерес как самостоятельный процесс, приводящий к образованию таких перспективных углеродсодержащих материалов, как карбиды, углеродные микро- и нановолокна, а также нанотрубки. При этом к основным технологиям, использующим диспропорционирование CO , относятся $NiPco$, $CoMoCAT$ и ТКР CO .

Процесс $NiPco$ (the high-pressure CO method) предназначен для получения углеродных нанотрубок и заключается в диспропорционировании монооксида углерода (CO) на наночастицах железа, выделяющихся при разложении паров карбонила железа непосредственно в зоне реакции при температуре около $1000\text{ }^\circ C$ и давлении от $1,0\text{ МПа}$ и выше. К недостаткам данного метода относятся высокие температура и давление, токсичность и пожароопасность катализатора, малая производительность и высокое содержание железа в нанотрубках [1].

Процесс $CoMoCAT$ также направлен на получение углеродных нанотрубок и заключается в проведении диспропорционирования CO при температуре $700\text{...}950\text{ }^\circ C$ и давлении $0,5\text{ МПа}$ на кобальт-молибденовых порошковых катализа-

торах в реакторах псевдоожиженного слоя. Для исключения образования других форм углерода стремятся, чтобы степень распада CO была минимальной. При этом достигается селективность к нанотрубкам $80\text{...}90\%$. Преимуществами этого метода по сравнению с $NiPco$ являются несколько более высокий выход нанотрубок, меньшая токсичность катализатора, его пожаро-безопасность [1]. Однако имеет место довольно высокая стоимость самих катализаторов.

ТКР CO (термокаталитическое разложение CO) – процесс диспропорционирования CO на металлах подгруппы железа при температуре $400\text{...}700\text{ }^\circ C$ и давлении $0,1\text{ МПа}$ (или несколько выше). Продуктами реакции, в зависимости от условий процесса, могут быть карбиды или металло-углеродные композиции с разным соотношением «углерод – металл», различными формами углерода (графит, волокна, нанотрубки, аморфный углерод) и соответственно с широким спектром свойств. Преимуществами данного способа являются низкие температуры и давление, доступные, малотоксичные и негорючие катализаторы. Однако в связи с высокой степенью разложения CO имеет место невысокая селективность к какой-либо одной форме углерода и для получения заданного продукта необходимы строго определенные технологические параметры. По сравнению с другими методами получения углеродных нанотрубок (дуговой, лазерная абляция, $NiPco$, $CoMoCAT$ и др.), углеродные

волокна, полученные при ТКР CO , содержат большее количество дефектов, что меняет область их возможного применения. Продукты ТКР CO могут быть использованы как адсорбенты (удельная поверхность до 150 тыс. m^2/g), высокоактивные восстановители, наполнители [2]. Кроме того, карбидированные материалы могут быть использованы для замены части металлургического лома в электропечах или в кислородных конвертерах [3].

Постановка задачи. Высокая чувствительность качества продуктов к условиям их получения требует понимания механизмов процессов формирования углерода разной морфологии. В данной работе выполнен анализ представленных в литературе механизмов формирования разных форм углерода по реакции диспропорционирования CO в рамках процесса ТКР CO .

Основная часть. ТКР CO является гетерогенным каталитическим процессом со свойственными гетерогенному катализу закономерностями и может рассматриваться с точки зрения адсорбционно-каталитической теории. Предшественниками катализаторов (исходным сырьем) могут служить металлы подгруппы железа (железо, кобальт, никель), их смеси и сплавы, их оксиды, рудные концентраты соответствующих металлов, а также металлосодержащие отходы некоторых производств [4]. Термодинамика допускает возможность образования углерода по реакции диспропорционирования CO на этих металлах в условиях ТКР CO , и ход процесса определяют кинетические закономерности. Для данного процесса характерны индукционный период, а также экстремальный характер изменения скорости вплоть до полной дезактивации катализатора. На ход процесса оказывают влияние температура, давление и состав CO -содержащего газа, вид предшественника катализатора и история его приготовления [5].

Истинными катализаторами реакции диспропорционирования CO , согласно многочисленным исследованиям, являются атомы (группы атомов, кластеры) металлов подгруппы железа [6]. При этом общим для всех известных процессов получения волоконного углерода является положение, что для эффективного роста волокон высокого качества, активные центры катализаторов должны иметь наноразмеры, причем незначительно изменяющиеся со временем. В противном случае образуются другие формы углерода [1]. Для получения нановолокон пиролизом углеводородов это требование выполняют за счет нанесения прекурсоров катализаторов на носители, предотвращающие агрегацию частиц

металлов, в $NiPco$ – за счет формирования наночастиц железа, а в $CoMoCAT$ – за счет стабилизации каталитических частиц кобальта молибденом. В условиях ТКР CO такое условие может быть выполнено при использовании в качестве исходного сырья легковосстановимых оксидов металлов и их восстановления непосредственно в реакторе ТКР CO . При этом режим восстановления будет определяться такими факторами, как природа оксида, тип газа-восстановителя и температура. Так, в работе [7] было найдено, что наибольший выход углерода наблюдается при восстановлении катализаторов при умеренной температуре смесями $CO-H_2$, имеющими высокий восстановительный и науглероживающий потенциалы.

Основной вывод исследований, выполненных в этом направлении, заключается в следующем: трансформации при перестройке кристаллической решетки оксидов в процессе восстановления сопровождаются уменьшением объема, приводящим к образованию несплошного слоя металла с большой удельной площадью реакционно-активной поверхности и большим количеством центров кристаллизации углерода. Дальнейшая активность катализатора будет определяться возможностью диффузии углерода от мест его выделения к центрам кристаллизации.

Механизм науглероживания включает в себя три возможные пути:

- выделение углерода за счет распада хемосорбированных молекул CO или гидрокарбонильных комплексов на поверхности катализатора [8];
- выделение углерода за счет образования и распада карбидов [9,10];
- рост углеродных волокон на микро- и наночастицах металла [10].

Для первого пути приняты следующие положения. Отсутствие дезактивации катализаторов на ранних стадиях процесса науглероживания свидетельствует о том, что активные центры, на которых идет распад молекул CO , и участки, на которых формируются новые фазы, пространственно разделены. Для катализаторов на основе железа, в первом случае – это граница раздела исходной активной фазы ($\alpha-Fe$), образующейся по мере восстановления исходного катализатора, и газовой CO -содержащей фазы. Выделяющиеся атомы углерода растворяются в $\alpha-Fe$, и поверхность продолжает оставаться активной в отношении реакции диспропорционирования. При этом отложения углерода на поверхности железа не происходит. По достиже-

нии насыщения феррита углеродом начинает формироваться фаза цементита. С термодинамической точки зрения, в условиях ТКР CO графит является более стабильным, чем цементит. Однако зарождение фазы графита требует больших энергетических затрат, чем фазы карбида в связи с большими отличиями в параметрах кристаллических решеток графита и феррита. Поэтому отложение углерода может начинаться с образования термодинамически неустойчивой (метастабильной) фазы карбида.

При высоком содержании CO в газовой фазе авторы работы [10] наблюдали дополнительно образование карбида Хэгга Fe_5C_2 на фазе Fe_3C , в виде прослойки между цементитом и графитом. В работе [11] авторы, помимо Fe_5C_2 , обнаруживали также Fe_2C и $Fe_{20}C_9$. Подтверждением влияния карбидов на науглероживание кобальтовых катализаторов являются результаты, полученные авторами работы [12]. При температурах ниже 270...300 °C образовывались только карбида кобальта, выше – только углерод. Сделан вывод, что при температурах свыше данного температурного интервала распад Co_2C должен протекать быстрее, чем его образование. Исключением служат никелевые катализаторы, так как для них образование карбидов не характерно [10].

Процесс выделения атомов углерода по реакции диспропорционирования CO является относительно быстрым. Скорость роста цементита контролируется диффузией атомов углерода. Согласно работе [13], при температуре 500 °C коэффициент диффузии углерода в $\alpha-Fe$ в 10^5 раз больше, чем в карбиде. При этом скорость отложения углерода на карбиде существенно ниже, чем на металле [14]. По достижении насыщения поверхностного слоя цементита углеродом на поверхности начинает зарождаться фаза графита. При этом графит растет вглубь фазы цементита (практически перпендикулярно), что наблюдается на изображениях как «зубчатая» поверхность раздела. По мере роста графита активность углерода снижается, вызывая распад цементита на железо и углерод (второй путь науглероживания). Карбид Хэгга также распадается непосредственно на железо и углерод, без промежуточного образования цементита [10].

Формирование графита в объеме катализатора при распаде карбидов вызывает диспергирование катализатора за счет объемного расширения. При этом слой продуктов распада цементита содержит множество трещин, что способствует доступу CO к нижележащему слою цементита (или феррита) и дальнейшему наугле-

роживанию. Высвобожденные из структуры цементита атомы железа образуют нанокластеры, которые при контакте с реакционным газом способствуют росту волоконного углерода (третий путь науглероживания). Часть металлических частиц (железо, феррит, цементит) остается захваченным слоем графита, что подтверждается снимками, полученными с помощью электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM) [15], и прекращают участвовать в дальнейшем процессе науглероживания. Диспергирование катализатора сопровождается резким увеличением скорости науглероживания.

Механизм роста углеродных волокон объясняется следующим образом. Активные грани наночастиц металла (или карбида) катализируют реакцию диспропорционирования CO . По мере выделения атомов углерода создается градиент его концентрации за счет локального перенасыщения участка катализатора, прилегающего к активному участку. Предположение о температурном градиенте как движущей силе диффузии углерода было опровергнуто в работе [16], авторы которой показали, что при росте волокон на частицах железа температурный градиент не может достигнуть заметных значений из-за высокой теплопроводности металла. А в работе [17] показана невозможность температурной диффузии углерода в частице катализатора при росте волокна на $3d$ -металлах из углеводородов. Таким образом, за счет градиента концентрации углерод диффундирует и выделяется на ближайшем центре кристаллизации. В результате активный поверхностный участок вместе с микроробъемом катализатора отделяется от поверхности и уносится в сторону газовой фазы растущим волокном, продолжая катализировать реакцию выделения углерода и способствуя росту волокна.

Прекращение роста волокон объясняют закапсулированием поверхности частицы катализатора слоем углерода, связанным с заторможенностью диффузионного отвода атомов углерода с поверхности, а также снижением перепада химических потенциалов углерода между газовой фазой и фронтом кристаллизации.

В целом, механизм науглероживания в процессе ТКР CO можно представить следующим образом (рис. 1).

К факторам, регулирующим выход продуктов науглероживания и их качество, относятся природа катализатора, состояние его поверхности, наличие промоторов, температура процесса, состав газовой фазы (содержание CO , водорода, серы).

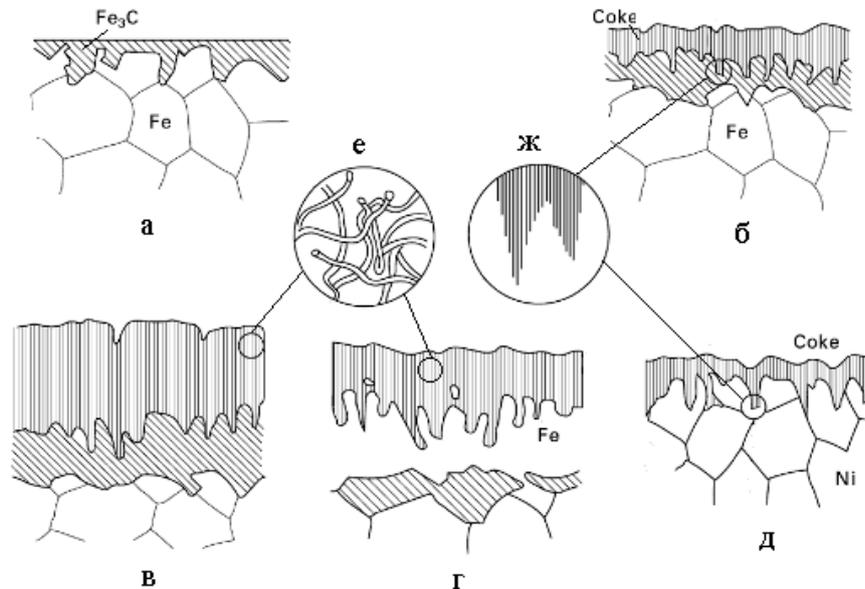


Рисунок 1 – Схема процесса науглероживания железа и никеля (по [11]): *а* - зарождение и рост цементита, *б* - зарождение и рост графита; *в* - для температур ниже 600 °С – рост цементита внутрь и его распад на поверхности под слоем углерода; *г* - для температур выше 700 °С – образование слоя железа между цементитом и углеродом, диффузия углерода через этот слой и окончательное разложение цементита; *д* - зарождение и рост графита на никеле; *е* - углеродные волокна, растущие из частиц металла, унесенных из фазы металла растущим графитом; *ж* - атомы углерода присоединяются к базальным плоскостям графита, растущим почти перпендикулярно к поверхности Fe_3C или никеля

В условиях ТКР CO наибольшей активностью обладают катализаторы на основе железа. При этом скорость осаждения графита зависит от ориентации зерен металла на поверхности катализатора. Эта зависимость была хорошо изучена для никелевых катализаторов [10]. Так, было найдено, что кристаллизация графита идет очень быстро на (111) и смежных поверхностях никеля, очень медленно на (001), и промежуточные скорости наблюдали на (101) и других гранях. Объясняется такая связь эпитаксиальным отношением графит-никель: $(0001)_{Gr}$ и $(111)_{Ni}$, $(11\bar{2}0)_{Gr}$ и $(110)_{Ni}$. Несоответствие между базальными плоскостями графита и (111) никеля составляет менее 2 %, что способствует стабильности поверхности раздела и быстрому осаждению графита. С другой стороны, такое соответствие плоскостей способствует тому, что при осаждении графита базальные плоскости будут параллельны поверхности осаждения, что может привести к дезактивации частиц. Подобные, закапсулированные слоем углерода, частицы катализатора наблюдали во многих исследованиях [10,15]. В то же время на гранях никеля (001) графит осаждается таким образом, что его базальные плоскости располагаются под углом к поверхности, способствуя внедрению кристаллов графита в зерно и его разрушению. В работе [18] это было продемонстрировано для поверх-

ности (111), которая пересекается плоскостью (111). Графит растет параллельно последней, тем самым, входя в металл и разрушая его структуру. Для железа авторы [19] нашли, что поверхность (100) способствует отложению углерода, а (110) – образованию карбида.

Состав реакционного газа также является одним из основных факторов, определяющих скорость процесса ТКР CO . При этом на морфологию углеродных отложений химическая природа используемого газа существенного влияния, по-видимому, не оказывает. Было найдено, что для интенсивного протекания науглероживания необходимо присутствие водорода в CO -содержащих газах. Чистый монооксид углерода, в отсутствие контролируемых добавок водорода, показал очень низкую активность [8]. Авторы предположили, что подобный эффект водорода связан с изменением механизма реакции диспропорционирования CO , а именно: выделение атомов углерода происходит не из-за разрыва связей в адсорбированных молекулах CO , а из-за распада гидрокарбонильных комплексов. Авторы [7] нашли, что максимальному науглероживанию способствуют объемная доля CO в диапазоне 75...85 % и объемная доля водорода в реакционной смеси $CO-H_2$ – в пределах 4...7 %. При этом присутствие водорода существенно интенсифицирует процесс распада CO во всем

диапазоне исследуемых температур независимо от природы исходного катализаторообразующего материала, а также способствует образованию волоконного углерода. В присутствии водорода и при низкой объемной концентрации CO процесс науглероживания зависит также от взаимодействия $CO + H_2 = C + H_2O$. Однако при повышении содержания CO вклад реакции $2CO = C + CO_2$ становится основным.

Очень большое влияние на кинетику и состав продуктов при ТКР CO оказывает присутствие в газовой фазе серы [13,20]. В ряде исследований было установлено, что даже небольшое количество H_2S в науглероживающей атмосфере приводит к адсорбции серы на поверхности, что препятствует диффузии углерода в железе и цементите, а также подавляет начало отложения углерода в свободном виде. Диффузия углерода возможна лишь за счет присутствия вакансий в монослое адсорбированной серы. Степень замедления осаждения углерода зависит от температуры и активности углерода в газовой фазе, а также содержания H_2S . Чем выше активность углерода, тем большая концентрация H_2S требуется для подавления образования свободного углерода [21]. Так, в работе [10] исследовали науглероживание образцов чистого железа при температуре 500 °С в смеси $CO-H_2-H_2O$ с коэффициентом активности углерода $a_C = 1000$ и добавками H_2S . Было обнаружено, что введение H_2S сильно тормозит процесс образования графита, и если при содержании H_2S равном 0,3...0,5 ppm разрушение образцов начиналось спустя 30...60 мин, то уже при 1,0 ppm время до

разрушения составило 300 ч. Кроме того, было обнаружено, что присутствие серы способствует также промежуточному образованию карбида Хэгга. Без H_2S цементит начинал распадаться прежде, чем образуется Fe_5C_2 .

В целом, для формирования волоконного углерода необходимы:

- благоприятные условия для протекания реакции диспропорционирования CO ;
- активность углерода в волокне ниже активности углерода в графите;
- наличие на поверхности катализатора микро- (или нано-) частиц активной фазы, способных стать центрами роста волокон. При этом использование мелкодисперсных порошков неэффективно из-за их спекания в ходе процесса.

Выводы

Установлено, что в зависимости от условий проведения процесса ТКР CO можно на одном и том же исходном материале получить материалы, отличающиеся как содержанием углерода, так его морфологией. Зональность, характерная для процессов, происходящих в катализаторах, позволяет, зная продолжительность индукционного периода для заданных условий, остановить ход процесса на этапе формирования цементита или же продолжить процесс до требуемой степени науглероживания.

Важным для получения углеродных материалов заданной морфологии является воздействие на систему на этапе зародышеобразования – путем подбора режима восстановления оксидов металлов, а также их последующего науглероживания.

Библиографический список

1. **Ткачев, А. Г.** Аппаратура и методы синтеза твердотельных наноструктур [Текст] : монография / А. Г. Ткачев, И. В. Золотухин. – М. : Машиностроение-1, 2007. – 316 с. – Библиография в конце каждого раздела. – 400 экз. – ISBN 978-5-94275-365-8.
2. **Кириченко, А. Г.** Поверхностные свойства катализаторообразующих материалов на основе красного шлама [Текст] / А. Г. Кириченко // *Металургія : наукові праці Запорізької державної інженерної академії*. – Запоріжжя : ЗДІА, 2013. – Вип. 1 (29). – С. 78-82. – Библиогр.: с. 82.
3. **Кириченко, А. Г.** Перспективы использования карбида железа в электрометаллургии [Текст] / А. Г. Кириченко, Н. Ф. Колесник // *Теория и практика металлургии*. – 2002. – № 1 (13). – С. 36-40. – Библиогр. : с. 40.
4. **Кириченко, А. Г.** Красный шлам – катализатор реакции термодинамического распада монооксида углерода [Текст] / А. Г. Кириченко, Н. Ф. Колесник // *Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні*. – 2011. – № 2. – С.82-85. – Библиогр. : с. 85.
5. **Колесник, Н. Ф.** Макрокинетические закономерности науглероживания катализатора при термодинамическом разложении углеродсодержащих газов [Текст] / Н. Ф. Колесник // *Доклады АН УССР. Сер. А. Физ.-мат. и техн. науки*. – 1986. – № 12. – С. 47-56. – Библиогр. : с. 55-56.
6. **Рукин, В. В.** Сажистое железо [Текст] / В. В. Рукин, П. Н. Острик, Ж. И. Дзнецладзе. – М. : Металлургия. – 1986. – 104 с. – Библиогр. : с. 100-103. – 780 экз.
7. **Колесник, Н. Ф.** Влияние водорода и водяного пара на скорость взаимодействия окиси углерода с железным катализатором [Текст] / Н. Ф. Колесник, А. М. Сентищев, Л. Б. Мальченко // *Известия АН СССР. Металлы*. – 1978. – № 3. – С. 219-223. – Библиогр. : с. 223.
8. **Колесник, Н. Ф.** Механизм и кинетика термодинамического разложения монооксида углерода в присутс-

- твии водорода [Текст] / Н. Ф. Колесник // Доклады АН УССР. Сер. А. Физ.-мат. и техн.науки. – 1987. – № 1. – С. 75-78. – Библиогр. : с. 78.
9. **Буянов, Р. А.** Закоксование катализаторов [Текст] / Р. А. Буянов. – Новосибирск : Наука, 1983. – 208 с. – Библиогр. : с. 176-205. – 1100 экз.
 10. **Corrosion by carbon and nitrogen. Metal dusting, carburization and nitridation** [Text] / Edited by H. J. Grabke, M. Schutze. – Cambridge, 2007. – 307 p. – Bibliography in end of each part. – ISBN 978-1-84569-232-2.
 11. **Колесник, Н. Ф.** Фазовый состав твердых продуктов взаимодействия окиси углерода с восстановленной окисью железа [Текст] / Н. Ф. Колесник, А. М. Нестеренко // Известия АН СССР. Металлы. – 1982. – № 2. – С. 10-14. – Библиогр. : с. 14.
 12. **Амосенок, И. И.** Особенности кинетики газофазного осаждения углерода на кобальтовом катализаторе [Текст] / И. И. Амосенок, Н. Ф. Колесник, С. С. Кудиевский и др. // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1991. – № 8. – С. 145-149. – Библиогр. : с. 149.
 13. **Hüning, B.** The effect of H₂S on metal dusting of iron [Text] / B. Hüning, A. Schneider, E.-M. Müller-Lorenz etc. // Microscopy of oxidation 3: Proceedings of the third international conference on microscopy of oxidation. – University of Cambridge. – 1996. – 634 p. – Bibliography in end of each part. – ISBN 9781861250346.
 14. **Беренда, В. В.** Карбидирование железных катализаторов в токе СО в присутствии контролируемых добавок водорода / В. В. Беренда, А. Г. Кириченко // Теория и практика металлургии. – 2005. – № 4-5 (47-48). – С. 9-14. – Библиогр. : с. 14.
 15. **Eoung, D. J.** Understanding metal dusting mechanisms [Text] / D. J. Eoung, J. Zhang // ECS Transactions. – Vol. 16 (44) – 2009. – Pp. 3-15. – Bibliog.: p. 14-15.
 16. **Tibbetts, G. G.** Analytical pyrolysis as a characterization technique for monitoring the production of carbon nanofilaments [Text] / G. G. Tibbetts, M. G. Devour, E. J. Rodda // Carbon. – 1987. – Vol. 25, No. 3. – Pp. 367-375. – Bibliog.: p. 375.
 17. **Holstein, W. L.** The roles of ordinary and soret diffusion in the metal-catalyzed formation of filamentous carbon [Text] / W. L. Holstein // Journal of Catalysis. – 1995. – Vol. 152, No. 1. – Pp. 42-51. – Bibliog.: p. 50-51.
 18. **Wei, Q.** Microprocesses of coke formation in metal dusting [Text] / Q. Wei, E. Pippel, J. Woltersdorf et al. // Materials and Corrosion. – 1999. – Vol. 50. – Pp. 628-633. – Bibliog.: p. 633.
 19. **Liu, X.-W.** Energetics of Carbon deposition on Fe(100) and Fe(110) surfaces and subsurfaces [Text] / X.-W. Liu, Ch.-F. Huo, Y.-W. Li. etc. // Surface Science. – 2012. – Vol. 606, Is. 7-8. – Pp. 733-739. – Bibliog.: p. 739.
 20. **Кириченко, А. Г.** Зависимость скорости распада монооксида углерода на красном шламе от содержания серы в ферросплавном газе [Текст] / А. Г. Кириченко, Ю. П. Насекан, Н. Ф. Колесник // Металургія : наукові праці Запорізької державної інженерної академії. – Запоріжжя : ЗДІА, 2012. – Вип. 1 (26). – С. 34-40. – Библиогр. : с. 40.
 21. **Schneider, A.** Effect of H₂S on formation and decomposition of Fe₃C and Fe₅C₂ under metal dusting conditions [Text] / A. Schneider, G. Inden, H. Grabke etc. // Steel research. – 2000. – Vol. 71, No. 5. – Pp. 179-184. – Bibliog.: p. 184.

Стаття надійшла до редакції 01.11.2016 р.
Рецензент, проф. Г.О. Колобов

Текст даної статті знаходиться на сайті ЗДІА в розділі Наука
<http://www.zgia.zp.ua>