

УДК 541.124-16+546.72

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. Д. СТЫЦЕНКО, А. Я. РОЗОВСКИЙ,  
член-корреспондент АН СССР А. Н. БАШКИРОВ

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ТОПОХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ  
ГИДРИРОВАНИЯ КАРБИДА ЖЕЛЕЗА КИНЕТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

Ранее <sup>(1)</sup> был предложен метод определения кинетических параметров топохимических реакций, локализованных на поверхности раздела твердых фаз исходного вещества и продукта реакции. Согласно <sup>(1)</sup>, скорость топохимической реакции  $W$  можно выразить в виде

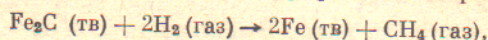
$$W = W_{уд} S_i, \quad (1)$$

где  $W_{уд}$  — удельная скорость реакции, т. е. скорость реакции на единице поверхности раздела твердых фаз  $S_i$ . Поскольку  $W_{уд}$  в общем случае стационарная величина <sup>(2)</sup>, такой подход позволяет вести дальнейший анализ в рамках классической кинетики и, в частности, использовать кинетические данные для получения информации о механизме процесса

$$W_{уд} = kf(C_i), \quad (2)$$

где  $k$  — константа скорости реакции на поверхности раздела твердых фаз и  $f(C_i)$  — функция от концентраций компонентов реакционной смеси, вид которой должен соответствовать механизму процесса.

В настоящей работе указанный подход применен для характеристики механизма топохимической реакции гидрирования карбида железа



локализованной на поверхности раздела твердых фаз Fe / Fe<sub>2</sub>C.

Кинетику реакции изучали интерферометрическим методом в проточном дифференциальном реакторе высокого давления в интервале температур 260—330° С и давлений водорода  $P$  1 ÷ 70 атм. Концентрация метана в отходящем газе не превышала 0,3 мол.%. Исходный образец карбида железа готовили окислением железа армко с последующей переплавкой, восстановлением и карбидированием окисью углерода.

Аппаратура и методика исследования описаны в <sup>(3)</sup>. Ошибка в определении скорости реакции в основном определялась воспроизводимостью свойств образца и составляла 6%.

Экспериментальные кинетические кривые (скорость реакции — время) имели вид кривых с максимумом, характерный для топохимических реакций. Величины удельных скоростей реакции рассчитывали из данных, относящихся к начальному периоду реакции (включая и максимум скорости),

Т а б л и ц а 1  
Кинетика гидрирования карбида железа

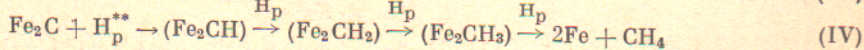
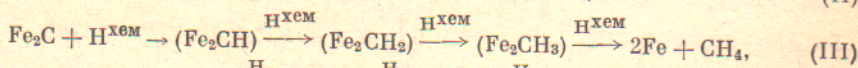
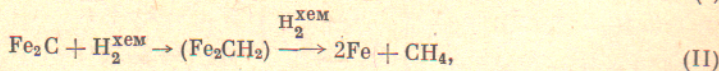
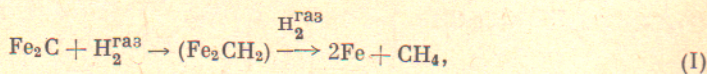
Т-ра, °С	P <sub>H</sub> , атм	W <sub>уд</sub> ·10 <sup>7</sup> , мол/г·сек	Т-ра, °С	P <sub>H</sub> , атм	W <sub>уд</sub> ·10 <sup>7</sup> , мол/г·сек
260	10	1,3	300	1,4	1,0
	21	2,4		4,1	3,2
	39	3,9		6,9	4,6
280	4,3	1,5	330	9,8	6,2
	6,8	2,2		10	6,5
	10	3,1		20	10
	20	4,0		20	10,5
	30	6,9		40	14
290	68	10,3	330	1,2	3,5
	4,3	2,0		1,5	4,4
	10	3,9		2,1	6,7
	20	6,9		5,6	11,0
			9,8	16,0	
			10	16,5	

по методу (4) с учетом перекрытия ядер твердого продукта в процессе их роста. Полученные результаты приведены в табл. 1. Ранее (5) было показано, что наблюдаемый порядок реакции по метану равен нулю. При интерпретации полученных результатов следует учитывать всю совокупность стадий, предшествующих химической реакции на поверхности раздела твердых фаз: 1) диффузия водорода к поверхности образца, 2) адсорбция водорода на поверхности железа, 3) растворение водорода в железе, 4) диффузия растворенного водорода к поверхности раздела твердых фаз Fe/Fe<sub>2</sub>C.

Результаты (3), а также сопоставление с модельными системами показывают, что в условиях данного эксперимента влиянием процессов переноса в газовой фазе на кинетику реакции можно пренебречь.

Согласно (6), скорости процессов адсорбции и растворения водорода в железе существенно превышают скорость его диффузии. Последняя, в свою очередь, на 2—3 порядка выше наблюдаемой скорости реакции (7). В связи с этим можно считать, что реакция гидрирования карбида железа протекает в кинетической области, а концентрации адсорбированного и растворенного водорода близки к равновесным.

Рассмотрим возможные схемы механизма реакции гидрирования карбида железа водородом. Поскольку тройные соударения маловероятны, можно принять, что реакция протекает по стадийной схеме. В реакции может участвовать водород из газовой фазы\* (схема I), хемосорбированный в молекулярной или диссоциативной формах (схемы II, III) и растворенный в железе (схема IV):



в скобках указаны промежуточные продукты безотносительно к их природе и строению.

\* Водород может проникать на поверхность раздела Fe/Fe<sub>2</sub>C за счет трещин и пор в твердом продукте реакции (Fe).

\*\* Растворенный в железе водород диссоциирован и находится в «протонном состоянии» (8).

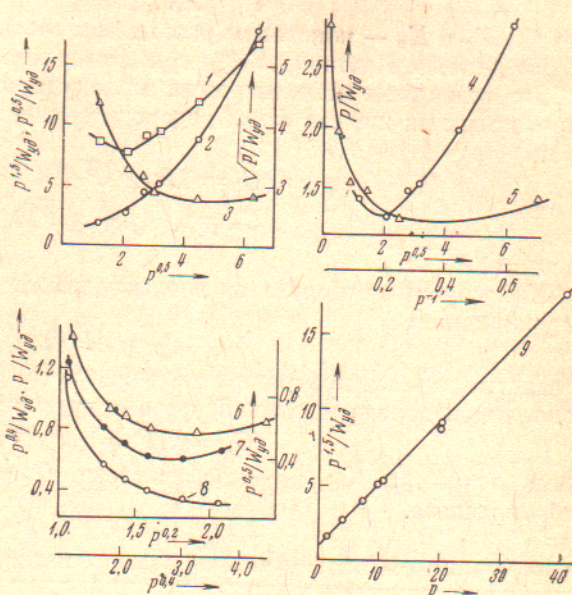
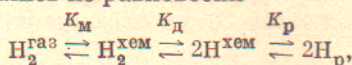


Рис. 1. Проверка применимости кинетических уравнений (см. табл. 2), соответствующих различным механизмам: 1 — зависимость  $\sqrt{P}/W_{уд}(P^{0.5})$  — уравнение (11); 2 —  $P^{1.5}/W_{уд}(P^{0.5})$  — уравнение (19); 3 —  $P^{0.5}/W_{уд}(P^{0.5})$  — уравнения (9), (10), (16); 4 —  $P/W_{уд}(P^{0.5})$  — уравнения (12), (17), (21); 5 —  $P/W_{уд}(1/P)$  — уравнение (8); 6 —  $P^{0.6}/W_{уд}(P^{0.4})$  — уравнение (15); 7 —  $P^{0.6}/W_{уд}(P^{0.2})$  — уравнение (15); 8 —  $P^{0.4}/W_{уд}(P^{0.2})$  — уравнение (14); 9 — уравнение (20)

На основе указанных схем механизма в стационарном приближении были выведены кинетические уравнения, представленные в табл. 2. Использовалось также естественное для топохимических реакций допущение о наличии лимитирующей стадии.

Концентрации различных форм водорода:  $H_2^{xem}(C_2)$ ,  $H^{xem}(C_3)$  и  $H_p(C_4)$  в зоне реакции определялись из равновесий



где  $K_M$ ,  $K_D$  и  $K_P$  — константы равновесия соответствующих стадий.

По данным Кавтарадзе (9) при достаточно высоких давлениях водорода поверхностные концентрации молекулярно и диссоциативно хемосорбированных на железе форм водорода определяются (однородная поверхность)

$$C_2 = \sqrt{P} / (\sqrt{P} + 1/a); \quad (3)$$

$$C_3 = 1 / (1 + a\sqrt{P}), \quad (4)$$

где  $a = \sqrt{K_M/K_D}$ .

Хемосорбция водорода на неоднородной поверхности железа описывается уравнением (10)

$$C_3 = AP^{0,2}, \quad (5)$$

а зависимость концентрации растворенного водорода от температуры и давления водорода в газовой фазе — уравнением Ричардсона (11)

$$C_4 = a\sqrt{P} = \alpha_0 e^{Q_s/RT} \sqrt{P}, \quad (6)$$

здесь  $\alpha = K_P \sqrt{K_M K_D}$ ;  $\alpha_0$  — коэффициент,  $Q_s$  — теплота растворения водорода в железе.

Т а б л и ц а 2

Кинетические уравнения реакции гидрирования карбида железа

Лимитирующая стадия	Варианты	Кинетические уравнения
$Fe_2C + H_2^{gas} \rightarrow (Fe_2CH_2)$	—	$W_{уд} = k_1 P$ (7)
$(Fe_2CH_2) + H_2^{gas} \rightarrow 2Fe + CH_4$	—	$W_{уд} = k_2 K_1 P^2 / (1 + K_1 P)$ (8)
$Fe_2C + H_2^{xem} \rightarrow (Fe_2CH_2)$	—	$W_{уд} = k_1 \sqrt{P} / (\sqrt{P} + 1/a)$ (9)
$(Fe_2CH_2) + H_2^{xem} \rightarrow 2Fe + CH_4$	$K_1 \gg 1, a \sim 1$	$W_{уд} = k_2 \sqrt{P} / (\sqrt{P} + 1/a)$ (10)
	$K_1 \ll 1$	$W_{уд} = k_2 K_1 (\sqrt{P} / [1 + \sqrt{P} + 1/a])^2$ (11)
	$K_1 \gg 1, a \ll 1$	$W_{уд} = k_2 K_1 a^2 P / (1 + K_1 a \sqrt{P})$ (12)
$Fe_2C + H^{xem} \rightarrow (Fe_2CH)$	—	$W_{уд} = k_1 A P^{0,2}$ (13)
$(Fe_2CH) + H^{xem} \rightarrow (Fe_2CH_2)$	—	$W_{уд} = k_2 K_1 A^2 P^{0,4} / (1 + K_1 A P^{0,2})$ (14)
$(Fe_2CH_2) + H^{xem} \rightarrow (Fe_2CH_3)$	—	$W_{уд} = k_3 K_1 K_2 A^3 P^{0,6} / (1 + K_1 A P^{0,2} + K_1 K_2 A^2 P^{0,4})$ (15)
$Fe_2C + H_p \rightarrow (Fe_2CH)$	—	$W_{уд} = k_1 \alpha \sqrt{P}$ (16)
$(Fe_2CH) + H_p \rightarrow (Fe_2CH_2)$	—	$W_{уд} = k_2 K_1 \alpha^2 P / (1 + K_1 \alpha \sqrt{P})$ (17)
$(Fe_2CH_2) + H_p \rightarrow (Fe_2CH_3)$	—	$W_{уд} = k_3 K_1 K_2 \alpha^2 P^{1,5} / (1 + K_1 \alpha \sqrt{P} + K_1 K_2 \alpha^2 P)$ (18)
	$K_1 \gg K_2$	$W_{уд} = k_3 K_1 K_2 \alpha^2 P^{1,5} / (1 + K_1 \alpha \sqrt{P})$ (19)
	$K_2 \gg K_1$	$W_{уд} = k_3 K_1 K_2 \alpha^2 P^{1,5} / (1 + K_1 K_2 \alpha^2 P)$ (20)
	$K_1 \alpha \gg 1;$ $K_2 \alpha \sim 1$	$W_{уд} = k_3 K_2 \alpha^2 P / (1 + K_2 \alpha \sqrt{P})$ (21)

Примечание. Индексы при  $K$  соответствуют порядковому номеру стадий в реакциях (I) — (IV).

Для схемы (III) использование уравнения (4) приводит к уменьшению скорости реакции с ростом давления водорода, что противоречит эксперименту. Поэтому в табл. 2 приведены лишь кинетические уравнения, полученные с применением (5). Некоторые уравнения, в связи с их сложностью, анализировали в несколько этапов, вводя последовательные допущения относительно области значений параметров  $K_i$ . Уравнения табл. 2 были сопоставлены с экспериментальными данными в линеаризующих координатах.

Как видно из рис. 1, экспериментальные данные описываются только кинетическим уравнением (20) (табл. 2). Это соответствует тому, что карбид железа гидрируется растворенным водородом, причем лимитирующей стадией является присоединение растворенного водорода к промежуточному продукту ( $\text{Fe}_2\text{CH}_2$ ).

Зависимость констант уравнения (20) (табл. 2) от температуры подчиняется уравнению Аррениуса. Из этой зависимости были определены следующие параметры:  $E - Q_s = 18 \pm 1$  ккал/моль и  $E - Q_1 - Q_2 - 3Q_s = 37 \pm 2$  ккал/моль. Здесь  $E$  — истинная энергия активации и  $Q_i$  — теплоты быстрых стадий.

Учитывая значения константы скорости и теплоты процесса растворения водорода в железе:  $\alpha = (2,1 \pm 1,4) \cdot 10^{-6} \exp(-7000 \pm 500 / RT)$  мол/см<sup>3</sup>·атм<sup>0,5</sup> (12), были найдены величины истинной энергии активации ( $11 \pm 1,5$  ккал/моль) и предэкспоненциального фактора ( $10^{10 \pm 11}$  см<sup>3</sup>·моль<sup>-1</sup>·сек<sup>-1</sup>), а также теплота образования промежуточного продукта ( $\text{Fe}_2\text{CH}_2$ ) ( $-5 \pm 3$  ккал/моль).

Таким образом, на основе последовательного применения кинетического метода был установлен наиболее вероятный механизм топохимической реакции и определены ее истинные кинетические параметры.

Институт нефтехимического синтеза  
им. А. В. Топчиева  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
30 VII 1970

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Я. Розовский, Кинетика и катализ, 3, 894 (1962). <sup>2</sup> А. Я. Розовский, Кинетика и катализ, 11, 357 (1970). <sup>3</sup> А. Я. Розовский, В. Я. Савельев и др., Кинетика и катализ, 9, 452 (1968). <sup>4</sup> М. М. Лебедева, А. Я. Розовский, Кинетика и катализ, 9, 1218 (1968). <sup>5</sup> В. Д. Стыценко, А. Я. Розовский и др., Тез. докл. Всесоюзн. совещ. по механизму и кинетике химических реакций в твердой фазе, Новосибирск, 1969, стр. 43. <sup>6</sup> П. В. Гельд, Физ. химич. мех. матер., 1, 255 (1965). <sup>7</sup> H. Vitover, Canad. Met. Quart., 6, 9 (1967). <sup>8</sup> И. С. Слабковский, Р. И. Крипьякевич, Влияние рабочих сред на свойства материалов, Сборн. статей Физ.-мех. инст. АН УССР, № 3, 1964, стр. 19. <sup>9</sup> Н. Н. Кавтарадзе, Изв. АН СССР, ОХН, 1958, № 9, 1045. <sup>10</sup> S. Ohkoshi, T. Kwan, J. Res. Inst. Catal. Hokk. Univ., 4, 206 (1957). <sup>11</sup> O. Richardson, J. Nicol, T. Parnell, Phil. Mag., 8, 1 (1904). <sup>12</sup> W. L. Bryan, B. F. Dodge, Am. Inst. Chem. Eng. J., 9, 223 (1963).