

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.22.31

РАЗЛОЖЕНИЕ ОКСИ УГЛЕРОДА В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ

Л. М. СИМОНЯН, Е. Н. ЕРЕМИН и В. Л. СЯДУК

Московский государственный университет

Поступило 15 I 1976

Изучена кинетика реакции разложения окиси углерода в плазме тлеющего разряда. Установлено, что реакция имеет второй порядок. Внесение в плазму тлеющего разряда различных веществ (железо, медь, силикагель) приводит к увеличению общей степени превращения окиси углерода. Порядок реакции по двуокиси углерода меняется со второго на первый. Наибольшая степень превращения окиси углерода в двуокись наблюдалась на силикагеле (около 5%). Проведено изучение эмиссионных спектров разряда. Предложен механизм реакции разложения окиси углерода в плазме тлеющего разряда.

Рис. 3, табл. 2, библиографических ссылок 7.

В работах [1—5] изучалось превращение окиси углерода в различных видах электрического разряда. В ряде работ [1—3] указывается, что в результате разложения окиси углерода наряду с углеродом и углекислым газом образуются субоксиды, причем соотношение между углеродом и кислородом в них определяется условиями проведения опытов. Наиболее полно реакция разложения окиси углерода изучена в барьерном (тихом) разряде [1, 2]. Из работ по тлеющему разряду при невысоких давлениях можно отметить [4], однако в ней не были изучены кинетика и механизм процесса.

Целью настоящей работы было изучение кинетики и механизма разложения окиси углерода в тлеющем разряде.

Опыты проводились на установке, схема которой приведена на рис. 1. Разложение окиси углерода происходило в кварцевом водоохлаждаемом реакторе 8 с диаметром центральной части 10 мм и расстоянием между электродами 50 мм. Давление в реакторе измеряли вакууметром 9. Напряжение на разрядном промежутке измеряли киловольтметром С-95, силу тока — аstaticеским миллиамперметром (класс точности 0,2). Опыты проводили при давлениях 3, 7 и 15 мм рт. ст., силе тока 75 и 150 ма. Напряжение горения разряда составляло 0,7—0,9 кв. В опытах использовали окись углерода, полученную действием нагретой до 100°C концентрированной серной кислоты на муравьиую. После очистки и сушки окись углерода набирали в сосуд 3, откуда непосредственно подавали в зону реакции.

Перед началом опыта откачивали установку, затем устанавливали заданные скорость протока газа и давление. Включив разряд, промыва-

ли установку 3-кратным объемом продуктов реакции. После этого приступали к отбору пробы, для чего газ пропускали через ловушку 12, охлаждаемую жидким азотом. Путем конденсации и последующего испарения в известный объем определяли количество образующейся двуокиси углерода. Общий расход окиси углерода определяли по изменению давления газа в емкости 3.

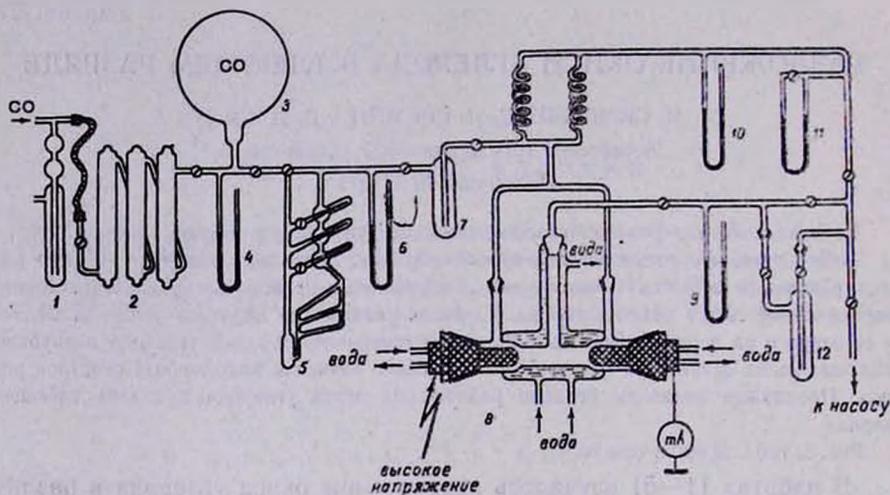


Рис. 1. Схема установки: 1 — моностаг; 2 — осушительные колонки; 3 — баллон с окисью углерода; 4, 9 — манометры; 5 — реометр; 6, 10 — вакуумметры; 7, 12 — ловушки; 8 — реактор; 11 — дифференциальный манометр.

Результаты опытов представлены на рис. 2 в виде зависимостей степени превращения окиси углерода в двуокись от удельной энергии u/v , где u — мощность разряда, v — объемная скорость газа, приведенная к нормальным условиям. Из рисунка видно, что скорость разложения окиси углерода относительно велика при малых u/v , в дальнейшем происходит замедление реакции. Степень превращения окиси углерода в двуокись возрастает с увеличением удельной энергии и тока, достигая стационарного значения при $u/v = 60$ вт-час/л (рис. 2а). С уменьшением давления процент превращения окиси углерода при одном и том же значении удельной энергии возрастает, достигая стационарного значения, равного 2,2 при давлении 3 мм рт. ст., 1,6 и 1,0 при давлениях 7 и 15 мм рт. ст., соответственно (рис. 2б).

Установлено, что скорость реакции разложения окиси углерода описывается уравнением

$$\frac{d[\text{CO}]}{dt} = K_1[\text{CO}] + K_2[\text{C}][\text{CO}_2] \quad (1)$$

где $[\text{CO}]$ — концентрация окиси углерода, $[\text{CO}_2]$ — концентрация двуокиси углерода, $[\text{C}]$ — концентрация агрегированного углерода в газовой фазе.

В качестве кинетического параметра была принята удельная энергия, используемая обычно при изучении кинетики реакций в электрических разрядах [6]. Предполагая, что количество образующегося углерода пропорционально образующейся двуокиси, его концентрацию в уравнении (I) заменяли концентрацией двуокиси углерода.

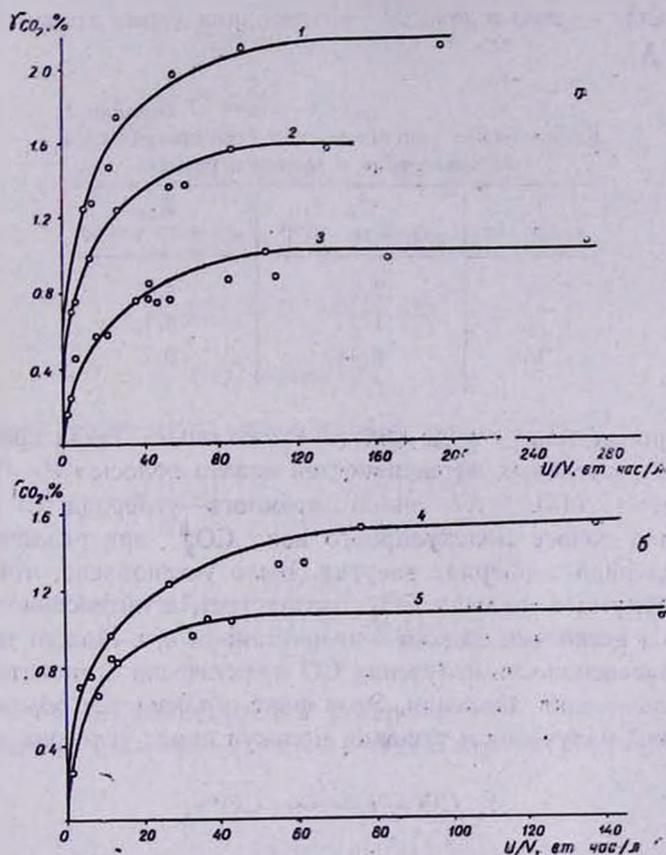


Рис. 2. Зависимость степени превращения окиси углерода в двуокись от удельной энергии. а — при токе 150 ма и давлении: 1 — 3, 2 — 7, 3 — 15 мм рт. ст.; б — при давлении 7 мм рт. ст. и токах: 4 — 150, 5 — 75 ма.

Средние значения констант K_1 и K_2 при различных давлениях и токе 150 ма приведены в табл. 1.

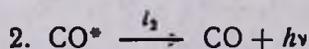
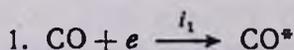
Из таблицы видно, что с увеличением давления константа K_1 уменьшается, а константа скорости обратной реакции K_2 возрастает. Можно предположить, что первичным является процесс возбуждения молекулы окиси углерода при столкновении ее с электроном, обладающим достаточным запасом энергии. С увеличением средней энергии электронов при уменьшении давления увеличивается скорость реакции разложения окиси углерода за счет увеличения вероятности возбуждения молекул.

Было проведено спектроскопическое исследование приэлектродной области тлеющего разряда по методике, описанной в [7]. В спектре излучения были обнаружены полосы электронных переходов системы Ангрема, системы Гердберга, полосы Асунди, полосы третьей положительной системы и полосы 5В для молекулы СО, кроме того, наблюдались полосы первой отрицательной системы СО⁺, полосы молекулярного иона СО₂⁺ — 2883 и 2896 Å, интенсивная линия атомного углерода СI (2478,6 Å).

Таблица 1
Кинетические константы скоростей превращения
окси углерода в тлеющем разряде

P , мм рт. ст.	K_1 , л/вт-час, 10^{-8}	K_2 , л ² /моль вт-час
3	2,2	4,8
7	1,5	8,1
15	0,94	9,7

Спектры снимали в ходе кинетического опыта. Были проведены измерения относительных интенсивностей кванта полосы $\gamma'\nu''$ —О—О системы Ангрема (4510,9 Å), линии атомного углерода СI (2478,6 Å), максимума в полосе молекулярного иона СО₂⁺ при различных значениях затраченной в разряде энергии. Было установлено, что интенсивность максимума в полосах СО₂⁺ возрастает, а интенсивности излучения СО и СI несколько падают с возрастанием u/v . Можно также отметить, что интенсивность излучения СО практически становится постоянной при увеличении давления. Этот факт объясняется обычной схемой возбуждения, излучения и тушения молекул окиси углерода



Применяя метод стационарных концентраций, получаем

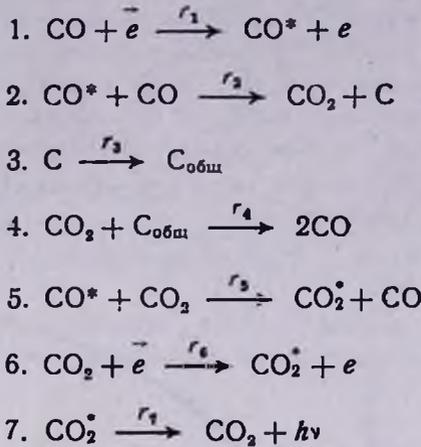
$$\frac{d[\text{CO}]}{dt} = -i_1[\text{CO}] - i_2[\text{CO}^*] - i_3[\text{CO}^*][\text{CO}] = 0$$

откуда

$$[\text{CO}^*] = \frac{i_1[\text{CO}]}{i_2 + i_3[\text{CO}]}$$

С ростом давления вклад реакции тушения становится, естественно, большим, и концентрация возбужденных молекул перестает зависеть от концентрации окиси углерода.

Приведенное эмпирическое уравнение (I) скорости разложения окиси углерода можно получить, предполагая следующие основные процессы, происходящие в разряде:



Применяя также метод стационарных концентраций, получим

$$\frac{d[\text{CO}]}{dt} = \frac{-2r_1r_2[\text{CO}]^2}{r_2[\text{CO}] + r_5[\text{CO}_2]} + \frac{r_4 \left(r_6 + r_5 \frac{2r_1r_2[\text{CO}]^2}{r_2[\text{CO}] + r_5[\text{CO}_2]} \right)}{r_4[\text{C}_{\text{общ}}] + r_7} [\text{C}_{\text{общ}}] [\text{CO}_2] \quad (\text{II})$$

где $[\text{C}_{\text{общ}}]$ — общая концентрация углерода.

Сопоставляя уравнения (I) и (II) видим, что

$$K_1 = \frac{2r_1r_2[\text{CO}]}{r_2[\text{CO}] + r_5[\text{CO}_2]} \quad (\text{III})$$

$$K_2 = \frac{r_4 \left(r_6 + r_5 \frac{2r_1r_2[\text{CO}]^2}{r_2[\text{CO}] + r_5[\text{CO}_2]} \right)}{r_4[\text{C}_{\text{общ}}] + r_7} = \frac{r_4(r_6 + r_5 \cdot K_1[\text{CO}])}{r_4[\text{C}_{\text{общ}}] + r_7} \quad (\text{IV})$$

Как видно из выражения (III), уменьшение константы K_1 с увеличением давления можно объяснить уменьшением константы скорости образования возбужденных реакционноспособных молекул окиси углерода в результате уменьшения средней энергии электронов. В выражении (IV) для константы скорости обратной реакции K_2 все величины, кроме K_1 и $[\text{CO}]$, почти не зависят от давления, а уменьшение K_1 с увеличением давления в наших условиях (табл. 1) происходит медленней, чем увеличение концентрации окиси углерода, поэтому константа скорости обратной реакции с увеличением давления возрастает.

Из приведенного механизма видно, что двуокись углерода образуется в результате вторичных столкновений молекул окиси углерода. Вклад обратной реакции с участием атомного углерода невелик. Обратная реакция в основном протекает в результате взаимодействия возбужденных молекул двуокиси углерода с агрегированным углеродом.

Было изучено влияние различных веществ, внесенных в плазму разряда, на кинетику и механизм реакции разложения окиси углерода. В качестве таких веществ-катализаторов использовали железные и медные сетки, туго свернутые в рулон по диаметру внутреннего канала реактора длиной 25 мм, а также силикагель в виде гранул. Перед использованием их подвергали очистке и сушке.

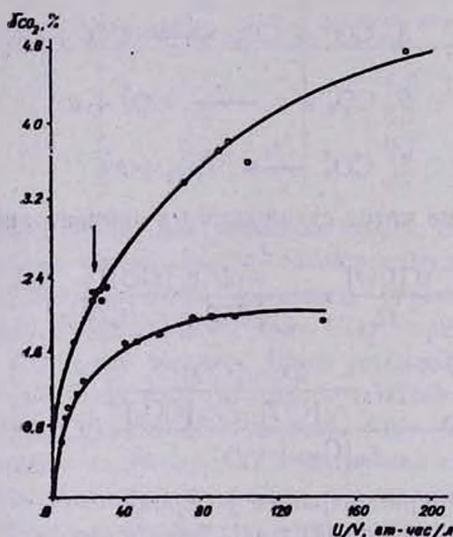


Рис. 3. Зависимость степени превращения окиси углерода в двуокись от удельной энергии при внесении в плазму разряда различных веществ. Стрелкой отмечена серия последовательных опытов с одним и тем же силикагелем при одном и том же режиме: $u/v=20 \div 25$ вт-час/л, $p=7$ мм рт. ст., $I=150$ ма. о — силикагель, ⊙ — медь, ● — железо.

Железный и медный катализаторы помещали в центральную зону разряда, силикагелем же заполняли весь объем реактора. Опыты проводили при давлении 7 мм рт. ст. и токе 150 ма. Результаты опытов представлены на рис. 3 в виде зависимостей степени превращения окиси углерода в двуокись под влиянием различных катализаторов от удельной энергии. Можно видеть, что в случае силикагеля достигается больший каталитический эффект. При наших условиях не была достигнута стационарная степень превращения окиси углерода в двуокись, что, по-видимому, можно ожидать при дальнейшем увеличении u/v .

Для выяснения влияния сажи на активность катализатора было проведено несколько опытов с одним и тем же силикагелем в выбранном режиме ($u/v=20 \div 25$ вт-час/л, $p=7$ мм рт. ст., $I=150$ ма). Превращение

окси углерода при этом составляло $2,2 \pm 0,1\%$ независимо от последовательности проведения опытов. По-видимому, на поверхности катализаторов образуются горячие точки в местах контакта с плазмой. Реакция развивается на этих горячих точках, и хотя количество агрегированного углерода в них растет, поверхность, участвующая в реакции, меняется мало. В результате степень превращения окиси углерода с ростом количества агрегированного углерода меняется мало. Это подтверждается тем, что на железе и меди с одинаковыми геометрическими поверхностями был получен один и тот же каталитический эффект.

Применение железа и меди увеличило стационарную степень превращения окиси углерода примерно в 1,3 раза, а силикагеля в 3—4 раза (рис. 3). Вероятно на разложение окиси углерода влияет не столько природа катализатора, сколько величина его поверхности, заведомо большая у силикагеля.

Были проведены кинетические расчеты. Значения констант K_1 и K_2 скорости разложения окиси углерода в присутствии катализаторов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Кинетические константы скорости превращения окиси углерода в тлеющем разряде в присутствии катализаторов

<i>P.</i> мм рт. ст.	Катализатор	K_1 , л/вт-час, 10^3	K_2 , л/вт-час
7	железо, медь	2,7	0,110
7	силикагель	2,8	0,048

Следует отметить, что применение катализаторов изменило порядок обратной реакции со второго на первый. Это значит, что скорость реакции $\text{CO}_2 + \text{C} \rightarrow 2\text{CO}$ от концентрации углерода уже не зависит, что согласуется с выводами, сделанными ранее.

Из табл. 2 видно, что константа скорости прямой реакции K_1 имеет одинаковые значения для различных катализаторов. Вероятно, величина поверхности катализатора не играет роли в прямой реакции, но может существенно изменить скорость обратной реакции. Внесение веществ-катализаторов в плазму разряда увеличивает общую поверхность, особенно при внесении силикагеля, ускоряет осаждение углерода и тем самым выведение его из реакционной зоны. Только в тех местах, где плазма разряда соприкасается с поверхностью катализатора, имеет место обратная реакция, но она уже имеет первый порядок, поскольку в ней участвуют только поверхностные слои выделившегося углерода, т. е. концентрация углерода, участвующего в реакции, постоянна.

ԱՆԵԱՍՆԻ ՕՔՍԻԴԻ ՔԱՅՔԱՅՈՒՄԸ ՄԱՐՄՐՈՂ ՊԱՐՊՄԱՆ ՄԵՋ

Լ. Մ. ՍԻՄՈՆՅԱՆ, Ե. Ն. ԵՐԵՄԻՆ Ե Վ. Լ. ՍՅԱԴՈՒԿ

Ուսումնասիրված է ածխածնի օքսիդի քայքայման ունակցիայի կինետիկան մարմրող պարպման պլազմայում: Հաստատված է, որ ունակցիան երկրորդ կարգի է: Մարմրող պարպման պլազմայի մեջ մտցվող տարբեր նյութերը (երկաթ, պղինձ, սիլիկազեղ) բերում են ածխածնի օքսիդի վերափոխման աստիճանի մեծացման: Ռեակցիայի կարգն ըստ ածխածնի օքսիդի փոխվում է երկրորդից առաջինի: Ածխածնի օքսիդը երկօքսիդի վրափոխման ամենամեծ աստիճանը դիտվում է սիլիկազեղի վրա (մոտ 5%): Կատարված է պարպման էմիսիոն սպեկտրների ուսումնասիրություն: Առաջարկված է ածխածնի օքսիդի քայքայման ունակցիայի մեխանիզմ մարմրող պարպման պլազմայում:

DECOMPOSITION OF CARBON MONOXIDE IN A FADING DISCHARGE

L. M. SIMONIAN, E. N. ERYEMIN and V. L. SYADUCK

The kinetics of carbon monoxide decomposition in a fading discharge plasma has been investigated. The reaction was found to be of the second order. Introduction of various materials in the fading discharge plasma (iron, copper, silica) brings to an increase in the total conversion of carbon monoxide. The reaction became of the first order. The highest conversion of carbon monoxide into carbon dioxide was observed on silica (about 5%). The discharge emission spectra have been investigated. A mechanism for the decomposition of carbon monoxide in a fading discharge plasma has been proposed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *Antono Faacitano, Sandro Meloni*, Ric. sci., Parte II, Sez. A[2] 8, 1963 (1965).
2. *S. M. Deshpande*, J. Physic. Soc. Japan, 18, 1225 (1963).
3. *Փ. Մ. Թագարտ*, Плазмохимические реакции в электрических разрядах, Атомиздат, М., 1972, стр. 221
4. *В. И. Светцов, А. И. Максимов, В. П. Густерин*, ЖФХ, 44, № 3, 814 (1970).
5. *D. E. Freeman*, J. appl. Physics, 37, 4287 (1966).
6. *Ե. Ն. Երեմин*, Элементы газовой электрохимия, М., 1968.
7. *В. Л. Сядук, Е. Н. Еремин*, ЖФХ, 49, № 4, 921 (1975).