

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.128.13

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА ВОДОРОДОМ,
АКТИВИРОВАННЫМ КАРБИДАМИ ВОЛЬФРАМА

Ц. К. ОГАНЕСЯН и П. С. ГУКАСЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 13 I 1989

Изучены закономерности восстановления оксида железа водородом при 573—673 К. Показано, что водород, активированный карбидами вольфрама (WC и $WC_{0,5}$), вступает в реакции восстановления при сравнительно низких температурах. Более активным является $WC_{0,5}$. Установлено промотирующее действие водяного пара на процесс частичного восстановления Fe_2O_3 при 573 К.

Рис. 3, табл. 1, библиограф. ссылок 13.

Как было показано в работах [1, 2], внедрение атома углерода в структуру некоторых неблагородных металлов придает им каталитическую активность благородных металлов.

Показано также, что присутствие WC активизирует молекулярный водород и при сравнительно низких температурах в процессе $WO_3 + H_2$ [3] образуется H_xWO_3 .

Присутствие карбидов различных металлов промотирует также реакцию восстановления оксидов водородом [4], в частности, восстановление Fe_2O_3 при $T > 673$ К.

В работе [5] показано, что карбиды металлов вызывают реакцию окисления водорода, проявляя при этом различную активность. На примере карбида титана показано [6], что скорость окисления водорода сильно зависит также от дефицита углерода в карбидной подрешетке. При изменении x в TiC_x от 1 до 0,6 скорость процесса увеличивается $\sim$ в 10 раз. На примере дегидрирования этилбензола в стирол [7] при изменениях в узком диапазоне от $x = 1$ до $x = 0,8$ показано, что наличие вакансий в подрешетке углерода приводит к увеличению скорости процесса. Таким образом, каталитическая активность карбидов зависит как от природы металла, так и от дефицита углерода в карбидной подрешетке. Исходя из вышесказанного, в настоящей работе поставлена задача изучить влияние добавок карбидов вольфрама (WC и $WC_{0,5}$) на кинетику восстановления оксида железа водородом в области температур 573—673 К. Изучено также влияние паров воды на процесс восстановления при $T = 573$ К.

Методика и результаты эксперимента

Эксперименты проводились на проточной установке. Реактор из пирексового стекла диаметром 0.015 м устанавливался вертикально в электропечи. Температура печи регулировалась с помощью терморегулятора КВП-503 с точностью до $\pm 1^\circ$.

Водород подавался из баллона. С целью очистки его предварительно пропускали через змеевик, погруженный в жидкий азот. Скорость потока водорода 25 см³/мин.

Карбиды были получены в ИХФ АН АрмССР по методике, описанной в [8]. Образцы размельчались в агатовой ступке. Был использован оксид железа марки «ч.д.а.». Размеры частиц Fe₂O₃ и карбидов определялись на электронном микроскопе. Характеристики используемых веществ приведены в таблице. Добавки карбидов вводили в оксид железа механическим перемешиванием в присутствии спирта, после чего образцы сушили при 423 К для удаления спирта, затем размельчали.

Таблица

Характеристика исходных порошков

Образец	Средний размер частиц, мкм	Плотность, кг/м ³	Содержание, %				Удельная поверхность, м ² /г
			Me	C _{связ.}	C _{своб.}	C ₂	
WC	10—20	15600	94,17	5,83	—		3·10 ⁻³
W ₂ C	10—20	17200	97	3	—		3·10 ⁻³
Fe ₂ O ₃	1—2	5240	70			30	18

Согласно данным работы [4], скорость восстановления оксида железа в зависимости от концентрации карбида достигает наибольшего значения при четырех об. % карбида. В наших экспериментах использовалось именно такое соотношение.

В опытах использовались таблетированные образцы Fe₂O₃ + WC и Fe₂O₃ + WC_{0,5} с навеской 100 мг и толщиной 0,2 мм. Полученные образцы помещались в реактор. После каждого эксперимента образцы охлаждались в потоке водорода и взвешивались с точностью до 10⁻⁵ г. Степень восстановления в процентах рассчитывалась по формуле:

$$\alpha \% = \frac{\Delta m \cdot 160}{m \cdot 48} \cdot 100,$$

где Δm —изменение массы образца в ходе восстановления, m —исходная масса образца, 48—масса кислорода в моле Fe₂O₃, 160—молярный вес Fe₂O₃.

Данные, полученные при T=513 К, приведены на рис. 1, из которого видно, что чистый Fe₂O₃ практически не восстанавливается при этой температуре. Присутствие же карбидов приводит к восстановлению, причем скорость восстановления в присутствии W₂C в 2 раза больше, чем в присутствии WC.

На рис. 2 приведены данные, полученные при 623 К. Как видно, чистый Fe₂O₃ практически не восстанавливается до времени опыта 20—25 мин, затем происходит восстановление и при $t = 120$ мин восстанавливается 30—33%. С дальнейшим увеличением времени контакта степень восстановления практически не меняется.

При наличии карбидов с самого начала процесса наблюдается восстановление оксида. Отношение начальных скоростей составляет:

$$W_{WC_{0,5}} : W_{WC} = 2.5.$$

Глубина восстановления при этом также разная. С добавками $WC_{0,5}$ она больше и составляет 75%.

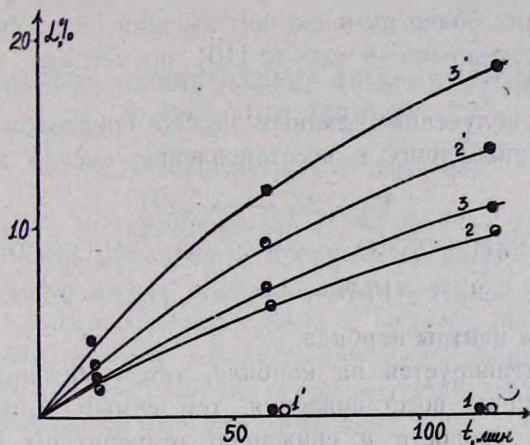


Рис. 1. Кинетические кривые восстановления водородом: 1 — Fe_2O_3 , 2 — $Fe_2O_3 + WC$ и 3 — $Fe_2O_3 + WC_{0,5}$, 1', 2', 3' — те же в присутствии паров воды. $T_p = 573\text{ K}$, $W_{H_2} = 25\text{ мл/мин}$.

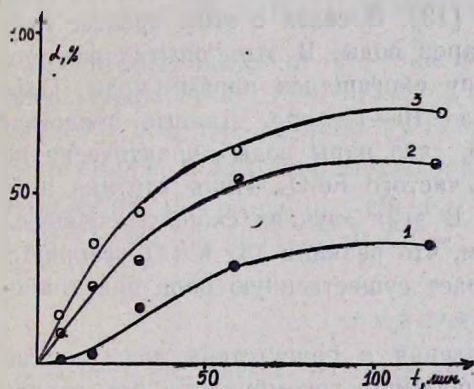


Рис. 2. Кинетические кривые восстановления: 1 — Fe_2O_3 , 2 — $Fe_2O_3 + WC$, 3 — $Fe_2O_3 + WC_{0,5}$. $T_p = 623\text{ K}$, $W_{H_2} = 25\text{ мл/мин}$.

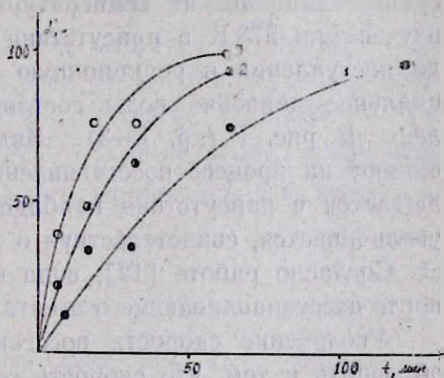
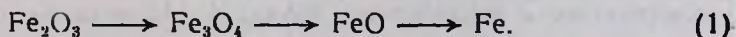


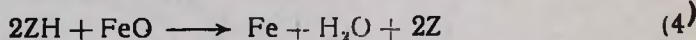
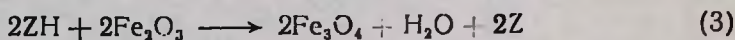
Рис. 3. Кинетические кривые восстановления: 1 — Fe_2O_3 , 3 — $Fe_2O_3 + WC$ и 3 — $Fe_2O_3 + WC_{0,5}$. $T_p = 673\text{ K}$, $W_{H_2} = 25\text{ мл/мин}$.

Проведен рентгенофазовый анализ твердого продукта на ДРОН. При этом наряду с фазой Fe_2O_3 обнаруживаются фазы Fe_3O_4 , FeO и Fe . Таким образом, полученные данные согласуются с принципом последовательного превращения Байкова [9] о переходе высшего оксида к низшему, затем к чистому веществу:



Результаты исследования кинетики восстановления оксида железа водородом при 673 К представлены на рис. 3. Из приведенных данных видно, что с самого начала эксперимента наблюдается восстановление оксида. Начальные скорости восстановления разные: $W_{(Fe_2O_3 + WC_{0,5})} : W_{(Fe_2O_3 + WC)} : W_{Fe_2O_3} = 5 : 2,5 : 1$. Времена достижения полного восстановления также отличаются. Быстрее всего достигает полного восстановления образец, содержащий $WC_{0,5}$, причем низший карбид вольфрама более активен, чем высший. Этот факт согласуется с данными, полученными в работе [10] по распаду метана на карбиде вольфрама.

Исходя из полученных данных можно предположить следующий ряд реакций, приводящих к восстановлению оксида железа:



где Z—активные центры карбида.

Водород активируется на карбиде, затем мигрирует на Fe_2O_3 и вступает в реакцию восстановления, тем самым приводя к увеличению суммарной скорости и снижению температуры восстановления.

В работах [11, 12] было показано, что пары воды, а также некоторые инертные для данного процесса соединения положительно влияют на процесс передачи активного водорода с катализатора к реагирующим молекулам. Это наиболее наглядно проявляется при сравнительно низких температурах [13]. В связи с этим процесс был изучен при 573 К в присутствии паров воды. В этих опытах водород до поступления в реакционную зону обогащался парами воды. Парциальное давление воды составляло 10—15 торр. Данные представлены на рис. 1 (кр. 1—3). Видно, что пары воды практически не влияют на процесс восстановления чистого Fe_2O_3 . Иная картина наблюдается в присутствии карбидов. В этих случаях скорость процесса увеличивается, свидетельствуя о том, что реакции (3) и (4) ускоряются. Согласно работе [12], вода играет существенную роль при транспорте восстанавливающего агента.

Увеличение скорости восстановления в присутствии воды можно объяснить и тем, что скорость гетерогенной рекомбинации атомарного водорода на поверхностях с адсорбированными молекулами воды уменьшается.

В работе [4] при исследовании влияния карбидов переходных металлов на кинетику восстановления оксида железа водородом рассмотрен электронный механизм катализа и сделано предположение, что ответственным за каталитическое действие карбидов являются валентные электроны атомов углерода, делокализующиеся в тем большей степени, чем выше порядковый номер переходного металла, входящего в состав карбида.

В нашем случае, по всей вероятности, делокализация электронов увеличивается с увеличением дефицита углерода (в области гомоген-

ности) в углеродной подрешетке карбида. С этим может быть связан и тот факт, что карбид с дефицитом углерода более активен как в процессе окисления водорода [6], так и в процессе восстановления Fe_2O_3 , чем стехиометрический карбид.

Авторы выражают благодарность сотрудникам лаборатории кинетики СВС процессов ИХФ АН АрмССР А. А. Чатилян и Г. А. Нерсисяну за синтез и измерения, проведенные на электронном микроскопе.

ԵՐԿԱԹԻ ՕՔՍԻԴԻ ՎԵՐԱԿԱՆԳՆՈՒՄԸ ՎՈԼՖՐԱՄԻ ԿԱՐԲԻԴՆԵՐՈՎ ԱԿՏԻՎԱՑՎԱԾ ՋՐԱՄԵՆՈՎ

Մ. Կ. ՀՈՎՀԱՆԻՍՅԱՆ և Պ. Ս. ԳՈՒԿԱՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված են երկաթի օքսիդի վերականգնման օրինաչափությունները ջրածնով $T=573-673\text{K}$: Ցույց է տրված, որ վոլֆրամի կարբիդներով ակտիվացրած ջրածինը մտնում է վերականգնման ռեակցիայի մեջ համեմատաբար ցածր ջերմաստիճանում: Ցույց է տրված նաև, որ վոլֆրամի ցածր կարբիդը՝ W_2C -ը ավելի ակտիվ է, քան բարձր կարբիդը՝ WC -ը:

Հայտնաբերված է, որ $T=573\text{K}$ ջրային գոլորշին ունի դրական ազդեցություն Fe_2O_3 -ի մասնակի վերականգնման վրա:

THE REDUCTION OF FERRIC OXIDE BY HYDROGEN ACTIVATED BY TUNGSTEN CARBIDES

Ts. K. HOVHANISSIAN and P. S. GHUKASSIAN

The regularities of the reduction of ferric oxide by hydrogen has been studied at $T=573-673\text{K}$. It has been shown that hydrogen, activated by tungsten carbides (WC and $\text{WC}_{0.5}$) reacts at relatively low temperatures. It has been shown that $\text{WC}_{0.5}$ is more active. It has been established the promoting effects of water vapours on the process of partial reduction of Fe_2O_3 at 573K .

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Muller J. M., Gault F. G. — Bull. soc. chim. France, 1970, № 2, p. 416.
2. Bojm H. — Electrochim. Acta, 1970, v. 15, № 12, p. 1273.
3. Lev R. B., Budart M. — Science, 1973, v. 181, № 4099, p. 547.
4. Климак З. А., Самсонов Г. В. — Кин. и кат., 1970, т. 6, вып. 11, с. 1394.
5. Ильченко Н. И., Максимова Н. П. — ТЭХ, 1979, т. 15, № 5, с. 528.
6. Оганесян Ц. К., Гукасян П. С., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 1, с. 41.
7. Высокотемпературные карбиды/под ред. Г. В. Самсонова, Киев. Наукова думка, 1975.
8. Хоратян С. Л., Сардарян Ю. С., Саркисян А. А., Мержанов А. Г. — Хим. физика, 1984, т. 3, № 11, с. 1604.
9. Байков А. А. — Металлург. 1929, № 3, с. 5.
10. Хоратян С. Л., Чатилян А. А., Мержанов А. Г. — Хим. физика. 1987, т. 6, № 2, с. 225.

11. Boudart M., Vannic M. A., Benson J. F. — Z. phys. Chem., 1969, v. 64, № (1—4), p. 171.
12. Benson J. E., Kohn H. W., Boudard B. J. — J. Catal, 1966, v. 5, № 3, p. 307.
13. Поладян Е. А., Гукасян П. С., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 8, с. 507.

Армянский химический журнал, т. 43, № 1, стр. 8—14 (1990 г.)

УДК 541.127:542.941.4:546.281

ИЗМЕНЕНИЕ СПИНОВОГО СОСТОЯНИЯ ОКСИДА МАГНИЯ ПРИ КАТАЛИТИЧЕСКОМ РАСПАДЕ СИЛАНА И ФОСФИНА

А. К. АПОЯН, Г. К. АРЦРУНИ, Г. А. АРУТЮНЯН и В. В. АЗАТЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 21 III 1989

Установлено, что каталитический, низкотемпературный ($T_0=293\text{ K}$) распад на образцах из порошкообразного оксида магния характерен не только для силана, но и для газообразного гидрида—фосфина. Распад газообразных гидридов приводит к качественному, обратимому изменению спинового состояния оксида магния. Определена зависимость от температуры и времени реакции интенсивности линии ЭПР спектра MgO , которая образуется при разложении SiH_4 . Исследовано также влияние H_2O , O_2 , CH_4 , NH_3 и других газообразных компонентов на спиновое состояние MgO .

Рис. 4, библиографических ссылок 12.

Процесс осаждения неорганических покрытий из газовой фазы является одним из основных в современной тонкопленочной технологии. Разложение газа или газовой смеси, содержащей необходимые для полупроводниковых структур элементы (например, кремний, фосфор), проводят обычно в термическом или плазмохимическом режиме, применяя лазерное инициирование [1, 2]. В работах [3, 4] показана возможность проведения каталитического распада силана на поверхности реактора, покрытого оксидом магния. Было установлено, что разложение SiH_4 с осаждением конденсированного продукта протекает уже при комнатной температуре и сопровождается предварительной значительной адсорбцией газа на поверхности катализатора. Однако к настоящему времени не определены кинетические характеристики каталитического процесса, структура и свойства осаждаемого продукта, не установлена общность полученного результата для других газообразных гидридов и катализаторов на основе оксидов металлов.

В работе поставлена задача методом ЭПР спектроскопии определить изменение состояния катализатора—прессованной таблетки MgO при распаде силана и фосфина. Исследовано также влияние газообразных компонентов на ЭПР спектральные характеристики катализатора.