

- oxidation of hydrocarbons. *Rossiiskij himicheskij zhurnal*, 2007, 51 (4), pp. 133–139. (Rus.)
14. Han Yi-Fan, Ramesh Kanaparthi, Chen Luwei, Widjaja Effendi, Chilukoti Srilakshmi, Chen Fengxi. Observation of the reversible phase-transformation of α - Mn_2O_3 nanocrystals during the catalytic combustion of methane by in situ Raman spectroscopy. *J. Phys. Chem.*, 2007, 111 (7), pp. 2830–2833.
 15. Gao Zhiming, Wang Ruiyan. Catalytic activity for methane combustion of the perovskite-type $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ oxide prepared by the urea decomposition method. *Appl. Catal. B*, 2010, 98 (4), pp. 147–153.
 16. Kucharczyk Barbara, Tylus Wlodzimierz. Partial substitution of lanthanum with silver in the $LaMnO_3$ perovskite : Effect of the modification on the activity of monolithic catalysts in the reactions of methane and carbon oxide oxidation. *Appl. Catal. A*, 2008, 335 (1), pp. 28–36.
 17. Wu-Laitao Luo Yuehui, Liu Wei. Combustion synthesis and characterization of porous perovskite catalysts. *J. Chem. Sci.*, 2007, 119 (3), pp. 237–241.
 18. Chiarello Gian Luca, Rossetti Ilenia, Forni Lucio. Flame-spray pyrolysis preparation of perovskites for methane catalytic combustion. *J. Catal.*, 2005, 236 (2), pp. 251–261.
 19. Certificate of Analysis Standart Ref. Material, 1976.
 20. Instrument Sensitivity Standart for X-Ray Powder Diffraction. Gaithersburg *National Institute of Standards and Technology*, 1991, pp. 1–4.
 21. Kancerova M.R. Vlijanie nanorazmernogo faktora na kataliticheskie svojstva slozhnyh oksidnyh sistem v reakcii glubokogo okislenija metana : Dis. kand. him. nauk, Kiev, 2005, 145 p. (Ukr.)
 22. Alhazov T.G., Margolis L.Ja. Glubokoe kataliticheskoe okislenie organicheskikh veshhestv. Moscow : Himija, 1985, 192 p. (Rus.)

Received December 16, 2013

УДК 661.96:661.993

Котов В.Г., канд. техн. наук, **Святенко А.М.**, канд. техн. наук,
Ховавко А.И., канд. техн. наук, **Небесный А.А.**, **Филоненко Д.С.**

Институт газа НАН Украины, Киев

ул. Дегтяревская, 39, 03113 Киев, Украина, e-mail: neba79@gmail.com

Термодинамика процесса сажеобразования при высокой концентрации водорода в газе, содержащем монооксид углерода

Рассмотрена система, находящаяся в состоянии термодинамического равновесия, при разных температурах и содержании водорода в исходной смеси $CO + H_2$. Показано, что с повышением содержания водорода количество углерода, образовавшегося в равновесной системе в расчете на 1 м^3 исходной смеси $CO + H_2$, снижается. При содержании водорода более 57 % на кривой зависимости выхода углерода от температуры появляется максимум, а при содержании водорода свыше 83 % процесс углеродообразования прекращается полностью при любой температуре. Выход углерода в зависимости от содержания водорода в расчете на 1 м^3 монооксида углерода, находящегося в смеси с водородом, также имеет максимум, который (в зависимости от температуры) находится в диапазоне концентраций водорода от 33 до 40 %. В этом случае происходит перераспределение углерода в системе в сторону максимального его накопления в твердой фазе. С повышением содержания водорода степень развития реакции диспропорционирования углерода понижается, а роль реакции $H_2 + CO = H_2O + C$ возрастает. В результате с повышением содержания водорода степень превращения монооксида углерода понижается. *Библ.7, рис. 4, табл. 1.*

Ключевые слова: монооксид углерода, водород, реакции углеродообразования и метанирования, выход углерода.

Образование углерода из газовой фазы представляет практический интерес и используется, например, в процессах производства сажи, сажистого железа, углеродных наноматериалов, при цементации изделий (в машиностроении). Во многих случаях при нагреве газовой фазы сажистый углерод выделяется по реакции диспропорционирования (разложения) монооксида углерода:

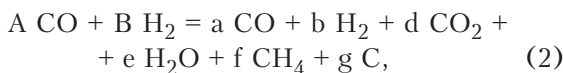


Катализаторами этой реакции являются свежее восстановленное железо, никель, кобальт, палладий [1].

Обычно в технологических газах, кроме монооксида углерода, содержится также и водород. Иногда его концентрация достигает высоких значений. Например, в продуктах воздушной конверсии природного газа содержание H_2 почти в 2 раза больше, чем CO , и достигает 35 % и более.

Цель работы — исследовать процесс выделения углерода из его монооксида в присутствии высокого содержания водорода в газовой фазе.

Первоначально проведен термодинамический анализ степени развития процесса образования углерода из монооксида углерода при различном содержании в нем водорода и разных температурах процесса. Расчеты равновесного состава и количества образующейся газовой фазы, а также количества выделяющегося при этом углерода были выполнены с использованием компьютерной программы, разработанной в Институте газа НАН Украины [2]. Исходя из полученных расчетным путем данных, определяли балансовое уравнение системы, находящейся в состоянии термодинамического равновесия:



где A, B — количество монооксида углерода и водорода в исходной их смеси, моль; $a, b, d-g$ — количество соответствующих компонентов в равновесной системе, моль.

Затем, исходя из полученного балансового уравнения, были определены интересующие параметры процесса углеродообразования.

Зависимость выхода углерода (m_C — в расчете на 1 м^3 исходной смеси $\text{CO} + \text{H}_2$) от температуры и содержания в смеси водорода представлена на рис.1. Из него видно, что с увеличением содержания водорода количество образующегося в рассматриваемой системе углерода снижается, а при содержании водорода свыше 83 % углеродообразование прекращается полностью при любой температуре. При содер-

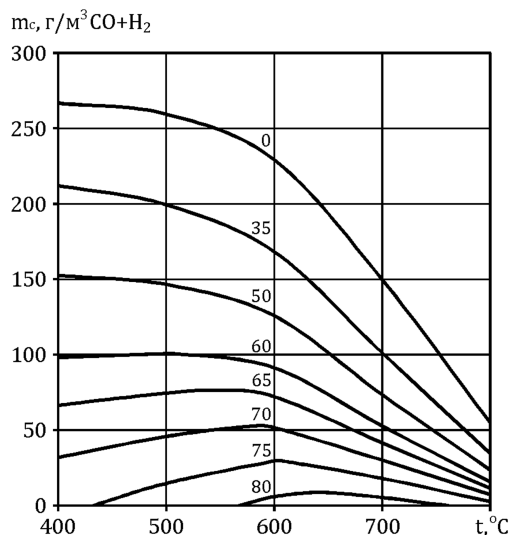


Рис.1. Термодинамически возможный выход углерода из 1 м^3 смеси $\text{CO} + \text{H}_2$ в зависимости от температуры при различном содержании водорода в смеси (цифры у кривых), $P = 0,1 \text{ МПа}$.

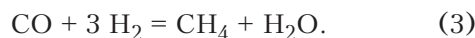
жании водорода в исходной смеси около 57 % на кривой зависимости $m_C = f(t)$ в диапазоне температур 462–470 °C появляется едва заметный растянутый максимум, который с повышением содержания водорода в смеси становится все более четко выраженным.

Температуры, соответствующие максимальному выходу углерода, и количество образующегося при этих температурах углерода в зависимости от концентрации водорода в исходной смеси $\text{CO} + \text{H}_2$ при условии достижения системой состояния термодинамического равновесия и $P = 0,1 \text{ МПа}$ представлены в таблице.

Параметры точки экстремума	Содержание H_2 в смеси с CO , %				
	60	65	70	75	80
$t, \text{ }^\circ\text{C}$	507	546	577	606	643
$m_C, \text{ г/м}^3 \text{ CO} + \text{H}_2$	100,8	76,4	52,5	29,7	8,7

Таким образом, область максимального выделения углерода с повышением содержания водорода смещается в сторону больших значений температуры.

Наличие максимума на кривой зависимости выхода углерода от температуры объясняется протеканием реакций метанообразования, которые получают интенсивное развитие при снижении температуры менее 500 °C [3]. В реальных условиях металлическое железо является катализатором не только реакции диспропорционирования монооксида углерода (1), но и реакций образования метана [4]. В рассматриваемом случае наиболее вероятно протекание реакции



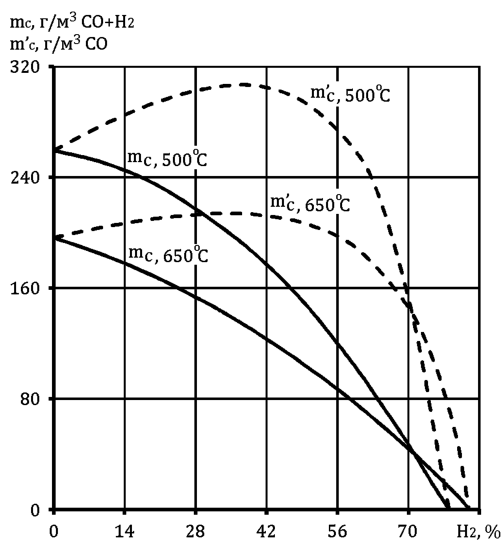


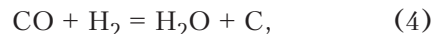
Рис.2. Выход углерода в условиях достижения системой состояния термодинамического равновесия в зависимости от содержания водорода в исходной смеси $\text{CO} + \text{H}_2$ в расчете на $1 \text{ м}^3 \text{ CO} + \text{H}_2$ (m_c) и $1 \text{ м}^3 \text{ CO}$ (m'_c), $P = 0,1 \text{ МПа}$.

При содержании водорода в смеси 40–50 % влияние реакций метанообразования сводится к замедлению темпа роста количества выделяемого углерода с понижением температуры. Однако при содержании водорода в газе свыше 50 % и снижении температуры ниже 600–500 °С потребление углерода и водорода на образование CH_4 возрастает настолько, что на кривой зависимости $m_c = f(t)$ появляется максимум. А при содержании водорода в газе около 76 % и выше образование углерода полностью прекращается при температурах ниже 500 °С. Наблюдается парадоксальное, на первый взгляд, явление: при содержании водорода, например, 80 % в области температур 600–700 °С углерод выделяется, а при снижении температуры менее 550 °С — нет.

С увеличением содержания водорода количество выделяющегося углерода в расчете на 1 м^3 смеси $\text{CO} + \text{H}_2$ монотонно снижается, а в расчете на 1 м^3 монооксида углерода, содержащегося в смеси, кривая зависимости выхода углерода (m'_c) от концентрации H_2 имеет максимум (рис.2). Например, при температуре 650 °С из 1 м^3 чистого CO образуется 196,4 г углерода, а из газа, состоящего из $1 \text{ м}^3 \text{ CO}$ и $0,43 \text{ м}^3 \text{ H}_2$ (смесь содержит 30 % водорода), углерода образуется больше —

213,5 г. Место расположения максимума выхода углерода m'_c слабо зависит от температуры процесса и находится в диапазоне концентраций H_2 от 33 до 40 %.

Наличие максимума на кривой зависимости $m'_c = f(\text{H}_2)$ можно объяснить тем обстоятельством, что образование углерода идет не только по реакции диспропорционирования его монооксида, но также и по реакции



протекающей параллельно с реакцией (1). Так как для образования одного и того же количества углерода по реакции (4) требуется в 2 раза меньшее количество монооксида углерода, чем по реакции (1), то первоначальные добавки водорода приводят к росту значения m'_c . При содержании водорода в газе свыше 40 % первоначальное значение приобретает возникновение дефицита в источнике получения углерода — CO , в результате значение m'_c резко уменьшается.

Вывод о том, что, кроме реакции (1), также идет реакция (4), следует из анализа рис.3, на котором представлено долевое распределение углерода по углеродсодержащим компонентам системы $\text{CO} - \text{H}_2 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_4 - \text{C}$, находящейся в равновесном состоянии, в зависимости от содержания водорода в исходной смеси $\text{CO} + \text{H}_2$.

Несмотря на то, что с увеличением концентрации водорода выход углерода m_c снижается (см. рис.2), доля находящегося в твердой фазе углерода C_c (см. рис.3) растет. Например, при температуре 500 °С значение C_c в случае отсутствия в газовой фазе водорода составляет около 40 %, а при содержании водорода 34 % доля углерода, находящегося в твердой фазе, достигает максимального значения — почти 57,5 %.

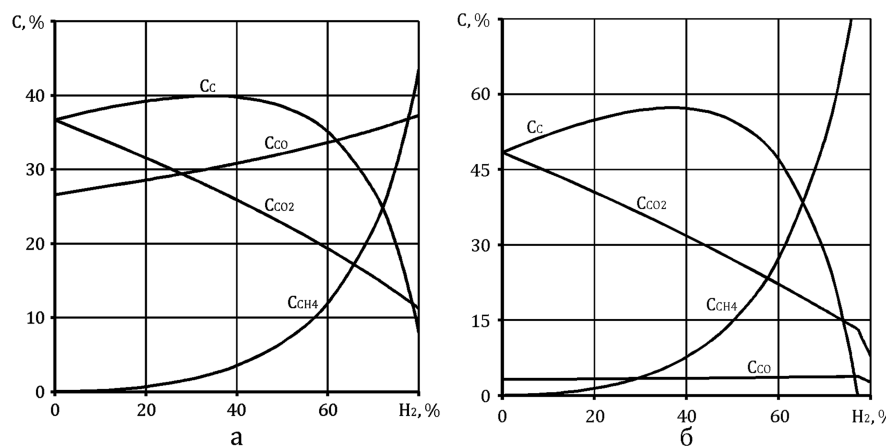


Рис.3. Долевое распределение углерода в равновесной системе ($C_{\text{CO}} + C_{\text{CO}_2} + C_{\text{CH}_4} + C_c = 100\%$) в зависимости от содержания водорода в исходной смеси $\text{CO} + \text{H}_2$ при температуре 650 (а) и 500 °С (б), $P = 0,1 \text{ МПа}$.

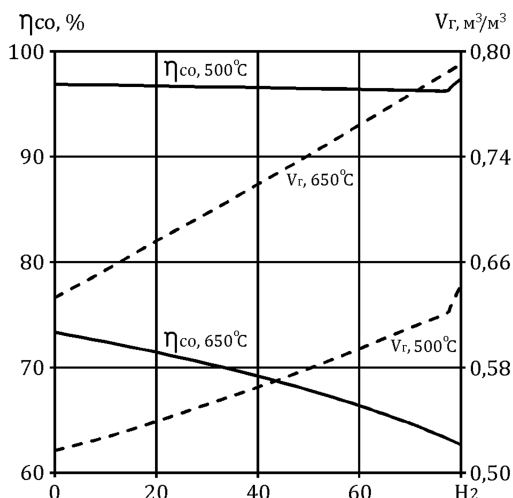


Рис.4. Степень превращения монооксида углерода η_{CO} (сплошные линии) и удельный выход газа V_g (пунктирные линии) в зависимости от содержания водорода в смеси $CO + H_2$ при температуре достижения равновесного состояния 500 и 650 °С и $P = 0,1$ МПа.

Таким образом, повышение концентрации H_2 в исходной смеси $CO + H_2$ до 30–35 % ведет к перераспределению углерода в системе в сторону его накопления в твердой фазе, что является следствием протекания реакции (4).

При температуре 500 °С степень превращения монооксида углерода в случае достижения системой равновесного состояния достигает 96–97 % и слабо зависит от содержания водорода в газовой фазе (рис.4).

Степень превращения CO рассчитывали по выражению

$$\eta_{CO} = (1 - CO/CO_0) \cdot 100 \%, \quad (5)$$

где CO_0 , CO — количество монооксида углерода в поступающем на процесс газе и в отходящем, моль (m^3).

Прочность связи атомов углерода и кислорода в молекуле CO растет с повышением температуры [5], поэтому повышение последней от 500 до 650 °С ведет к заметному снижению степени превращения монооксида углерода (см. рис.4). С повышением температуры темп снижения значения η_{CO} с ростом содержания водорода увеличивается.

Так как реакция (1) протекает с уменьшением объема, то снижение интенсивности ее развития при увеличении содержания водорода в газовой фазе ведет к последовательному росту удельного выхода газа V_g (см. рис.4). При температуре 500 °С на кривых зависимостей $\eta_{CO} = f(H_2)$ и $V_g = f(H_2)$ имеется излом, что связано с прекращением образования углерода при содержании водорода в смеси свыше 77,2 %.

Таким образом, с термодинамической точки зрения при условии достижения рассматриваемой системой равновесного состояния добавка водорода к монооксиду углерода должна понижать количество образующегося углерода. Наблюдаемое в экспериментальных условиях [6] заметное повышение скорости выделения углерода при добавке H_2 к CO можно объяснить существенным влиянием водорода на кинетику протекания процесса углеродообразования из монооксида углерода. Известно [7], что важнейшую роль в механизме протекания некоторых химических реакций играет присутствие в газовой фазе атомов, радикалов, в частности, атомов водорода.

Выводы

В условиях достижения системой состояния термодинамического равновесия добавки водорода к монооксиду углерода ведут к снижению количества образующегося углерода в расчете на 1 m^3 исходной смеси $CO + H_2$. Однако в расчете на 1 m^3 CO кривая зависимости выхода углерода от содержания водорода в смеси имеет максимум, зависящий от температуры процесса углеродообразования. По мере повышения концентрации водорода интенсивность развития реакции диспропорционирования углерода снижается, и все большее развитие получает реакция $CO + H_2 = H_2O + C$. В результате степень превращения монооксида углерода снижается, а выход газа с увеличением содержания водорода растет. При содержании водорода в смеси с CO более 83 % процесс углеродообразования прекращается полностью при любой температуре.

Список литературы

1. Каталитические свойства веществ : Справ. / Под ред. В.А.Ройтера. — Киев : Наук. думка, 1968. — 1462 с.
2. Бондаренко Б.И., Безуглий В.К. Потенціали компонентів фізико-хімічних систем. — Київ : Академперіодика, 2002. — 125 с.
3. Справочник азотчика / Под. ред. Е.Я.Мельникова. — М. : Химия, 1987. — 464 с.
4. Справочное руководство по катализаторам для производства аммиака и водорода / Под ред. В.П.Семенова. — Л. : Химия, 1973. — 245 с.
5. Филиппов С.И. Теория металлургических процессов. — М. : Металлургия, 1967. — 279 с.
6. Амосенок И.И., Ходос А.Я., Колесник Н.Ф., Кудиевский С.С. Кинетические закономерности диспропорционирования CO в присутствии водорода // Изв. вузов. Черная металлургия. — 1990. — № 3. — С. 4–6.
7. Лавров Н.В., Розенфельд Э.И., Хаустович Г.П. Процессы горения топлива и защита окружающей среды. — М. : Металлургия, 1981. — 240 с.

Поступила в редакцию 12.02.14

Котов В.Г., канд. техн. наук, **Святенко О.М.**, канд. техн. наук,
Ховавко О.І., канд. техн. наук, **Небесний А.А.**, **Філоненко Д.С.**
 Інститут газу НАН України, Київ
 вул. Дегтярівська, 39, 03113 Київ, Україна, e-mail: neba79@gmail.com

Термодинаміка процесу утворення сажі при високій концентрації водню у газі, що містить монооксид вуглецю

Розглянуто систему, яка знаходиться у стані термодинамічної рівноваги, при різних температурах та вмісті водню у вихідній суміші CO + H₂. Показано, що з підвищенням вмісту водню кількість вуглецю, що утворився у рівноважній системі у розрахунку на 1 м³ вихідної суміші CO + H₂, зменшується. При вмісті водню більше 57 % на кривій залежності виходу вуглецю від температури з'являється максимум, а при вмісті водню понад 83 % процес утворення сажі припиняється повністю при будь-якій температурі. Вихід вуглецю в залежності від вмісту водню у розрахунку на 1 м³ монооксиду вуглецю, що знаходиться у суміші з воднем, також має максимум, який (у залежності від температури) знаходиться у діапазоні концентрацій водню від 33 до 40 %. У цьому випадку відбувається перерозподіл вуглецю в системі у бік максимального його накопичення у твердій фазі. З підвищенням вмісту водню ступінь розвитку реакції диспропорціонування вуглецю знижується, а роль реакції H₂ + CO = H₂O + C зростає. У результаті з підвищенням вмісту водню ступінь перетворення монооксиду вуглецю знижується. *Бібл. 7, рис. 4, табл. 1.*

Ключові слова: монооксид вуглецю, водень, реакції утворення вуглецю та метанування, вихід вуглецю.

Kotov V.G., Candidate of Technical Science,
Sviatenko O.M., Candidate of Technical Science,
Khovavko A.I., Candidate of Technical Science,
Nebesniy A.A., **Filonenko D.S.**

*The Gas Institute of National Academy of Science of Ukraine, Kiev
 39, Degtyarivska Str., 03113 Kiev, Ukraine, e-mail: neba79@gmail.com*

Thermodynamics of Carbon-Black Formation Process at High Hydrogen Concentration in Gas which Contains Carbon Monoxide

The system which is in a state of thermodynamic equilibrium at different temperatures and hydrogen content in the initial mixture of CO + H₂ was considered. It is shown that with increasing of hydrogen content the amount of formed carbon in an equilibrium system per 1 m³ of initial mixture of CO + H₂ decreases. Maximum on the graphic chart of carbon yield from the temperature is viewed when the content of H₂ more than 57 % H₂. Carbon formation process stops completely when the hydrogen content is more than 83 % at any temperature. Carbon yield per 1 m³ of carbon monoxide staying in a blend with hydrogen also has a maximum, which (in a dependence on a temperature) stays in the range of hydrogen concentrations of 33 to 40 %. In this case, there is a redistribution of carbon in the system to its maximum accumulation in a solid phase. With increasing of hydrogen content the degree of carbon disproportionation reaction decreases and the role of the reaction H₂ + CO = H₂O + C increases. As a result, with hydrogen content increasing, the conversion of carbon monoxide reduces. *Bibl. 7, Fig. 4, Table 1.*

Key words: carbon monoxide, hydrogen, reaction of carbon formation and methanation, carbon yield.

References

1. Kataliticheskie svojstva veshhestv. Spravochnik. Ed. V.A. Rojter. Kiev: Naukova dumka, 1968, 1462 p. (Rus.)
2. Bondarenko B.I., Bezuglij V.K. Potenciali komponentiv fiziko-himichnih sistem. Kiev : Akademperiodika, 2002, 125 p. (Ukr.)
3. Spravochnik azotchika. Ed. E.Ya.Mel'nikova. Moscow : Himija, 1987, 464 p. (Rus.)
4. Spravochnoe rukovodstvo po katalizatoram dlja proizvodstva ammiaka i vodoroda. Ed. V.P.Semenova. Leningrad : Himija, 1973, 245 p. (Rus.)
5. Filippov S.I. Teorija metallurgicheskikh processov. Moscow : Metallurgija, 1967, 279 p. (Rus.)
6. Amosenok I.I., Hodos A.Ja., Kolesnik N.F., Kudievskij S.S. Kineticheskie zakonomernosti disproporcionirovanija CO v prisutstvii vodoroda. *Izvestiya vuzov. Chernaja metallurgija*, 1990, (3), pp. 4–6. (Rus.)
7. Lavrov N.V., Rozenfel'd Je.I., Haustovich G.P. Processy gorenija topliva i zashhita okruzhajushhej sredy. Moscow : Metallurgija, 1981, 240 p. (Rus.)

Received February 12, 2014

ЭКВАТЭК–2014**11-й международный водный форум****«Вода: экология и технология»****3-6 июня 2014, МВЦ «Крокус Экспо», Москва, Россия**

Выставка и конгресс ЭКВАТЭК – водный Форум №1 в России, СНГ и Восточной Европе. Тематика Форума охватывает весь спектр проблем водоподготовки, водоотвода и водоснабжения коммунального и промышленного сектора, разведки и добычи подземных вод, диагностики и эксплуатации инженерных коммуникаций.

Значительное место в работе выставки и мероприятиях деловой программы ЭКВАТЭК-2014 займут следующие вопросы:

- энергосбережение и повышение энергоэффективности на предприятиях водородно-коммунального хозяйства,
- снижение энергозатрат и повышение энергоэффективности при водоподготовке и очистке сточных вод промышленных предприятий.

ЭКВАТЭК – это 850 участников более чем из 30 стран, 20 000 м² выставочной площади, 12 000 посетителей-специалистов.

**ПРИГЛАШАЕМ ПРИНЯТЬ УЧАСТИЕ В ВЫСТАВКЕ ЭКВАТЭК-2014
И МЕРОПРИЯТИЯХ ДЕЛОВОЙ ПРОГРАММЫ**

Подробная информация о Форуме на сайте: www.ecwatech.ru