

СТАТИСТИЧЕСКИЙ ВЕС ОБРАЗОВАНИЯ ФУЛЛЕРЕНОВ В УСЛОВИЯХ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТАНА С ВОДЯНЫМ ПАРОМ

Игумнов В.С.

Институт высоких температур Российской АН,
Ул. Ижорская, 13/19, Москва, ИВТАН, 125412, Россия.
Факс: +7 (095) 361 16 73 E-mail: vsigumnov@mail.ru

В работе [1] рассмотрено образование наноструктур в условиях каталитической паровой конверсии (ККМ) метана: $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = 3 \text{H}_2 + \text{CO}$. (1) Считается, что реакция (1) идет с поглощением 206 кДж/моль и является суммарной состоящей из двух эндотермических стадий: первой - реакции разложения метана - $\text{CH}_4 = \text{C} + 2\text{H}_2$ (2) с тепловым эффектом 75 кДж/моль и второй - газификации углерода (находящегося в виде наноструктур) - $\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{CO}$ (3) с тепловым эффектом 131 кДж/моль. Углерод формируется внутри пор катализатора в виде нанотрубок. Шаблонами для формирования нанотрубок являются микродендриты никеля (МДН). Эта модель образования наноструктур подтверждается прямо и косвенно независимыми экспериментами. Количество публикаций значительно [см. журнал "Carbon" USA]. Представляется вероятным, что помимо нанотрубок в порах катализатора могут образовываться фуллерены.

Взаимодействие CH_4 с H_2O и образование CO и H_2 происходит внутри пор катализатора. Поверхность пор больше внешней поверхности гранул катализатора более чем в 10^5 раз [2]. Поэтому, для статистической модели определения статистического веса образования фуллеренов (G_f) выделим идеализированный фрагмент поры (ИФП). ИФП – полый цилиндр диаметром 30 нм и 150 нм.

Рассматриваемая модель составлена для ККМ на экспериментальной установке, конструкция которой описана в [3] и промышленных испытаний описанных в [4]. Ниже описанные предположения относятся к условиям работ [3] и [4], где слой гранул катализатора имеет выделенную зону наиболее активной реакции (ЗНАР) CH_4 с H_2O , однако и в промышленных печах можно выделить квази-ЗНАР.

Под статистическим весом макросостояния (МАС) будем понимать число способов микросостояний (МИС), которыми может быть реализовано заданное МАС отнесенное к общему числу МИС. Макрообъектами (МАО), статистический вес образования, которых требуется определить, считаются нанотрубка и фуллерен. МИС будут дискретные контакты (ДК)

между микрообъектами (МИО), а также МИО с МАО. ДК – взаимная передача импульса. Обозначим МАО и МИО находящиеся внутри ИФП. ИФП – открытая система. МАО – это нанотрубки, МДН, молекулы Al_2O_3 [1] составляющие поверхность ИФП и фуллерены. Внутри ИФП находятся 10 нанотрубок и 10 МДН. Их размеры одинаковы и представляют собой идеализированные сплошные цилиндры диаметром 2 нм и высотой 15 нм. Основание цилиндра находится на внутренней поверхности ИФП, а ось цилиндра направлена к оси ИФП. Молекулы Al_2O_3 являются вибраторами на внутренней поверхности ИФП. Al_2O_3 колеблются с частотой $10^{12} - 10^{14}$ Гц. За одно колебание может передаваться энергия до 0,15 eV. Площадь поверхности вибратора 20 нм^2 . Последним по перечислению МАО в настоящей модели является фуллерен. Будем считать, что образуется только C_{60} , хотя возможно образование других структур. МИО представленной модели являются взаимодействующие молекулы: CH_4 с H_2O и образующиеся: C , H_2 , CO . Каждая из перечисленных молекул имеет характерную геометрическую форму, представленную в [5]. Здесь специально отметим, что в предлагаемой модели не учитывается квантовый характер взаимодействий объектов. Ставится задача выяснить качественные характеристики взаимодействий молекулярных объектов и их взаимное преобразование. Поскольку скорости объектов невысокие (скорости перемещения объектов в пространстве укладываются в распределение Максвелла (РМ) для $T < 1200 \text{ K}$) предполагается, что молекулы имеют известную геометрическую форму [5], которая обладает свойствами макротела и, кинетическая (E_k) и потенциальная (E_p) энергии и импульс (p) не квантуются.

МИС, т.е. ДК разделим на три вида контактов: абсолютно упругий удар (АУУ), упругий удар (УУ), абсолютно неупругий удар (АНУ). Контакты АУУ – это все контакты МИО с вибраторами и контакты: $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$, $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$, H_2-H_2 , H_2-C ; CO , H_2O , $\text{H}_2-\text{МДН}$, $\text{H}_2-\text{СО}$ -нанотрубка, $\text{H}_2-\text{СО}$, H_2-CH_4 , $\text{CO}-\text{H}_2\text{O}$, $\text{CO}-\text{CH}_4$.

Фуллерены имеют АУУ контакты со всеми остальными объектами. УУ контакты: $\text{CH}_4\text{-CH}_4$, $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{O-C}$, нанотрубка - H_2O , С. В результате этих ДК могут, образоваться или нет другие МИО. Это зависит от полной энергии объектов. Условная, граничная величина полной энергии между АУУ и АНУ 0.6 - 1eV. АНУ контакты это хемосорбция CH_4 на МДН и контакт атомов С. В первом случае – образуются нанотрубки во втором элемент фуллереновой структуры.

Вектор перемещения для всех микрообъектов направлен от одного основания ИФП к другому (вход-выход). Начало координат ИФП на оси цилиндра на входе. В ИФП входит 20 пар CH_4 и H_2O . Направление вектора скорости ($\mathbf{v}$) CH_4 и H_2O изменяется от 0 до π . $|\mathbf{v}|$ подчиняется распределению Максвелла для 1100К. Интервал появления CH_4 и H_2O – 10^{-10} с. Распределение Пуассона для CH_4 и H_2O по площади основания ИФП и направлению вектора скорости - задаётся. Все микрообъекты, в т.ч. и фуллерен, имеют три степени свободы в пространстве, вращаются вокруг центра массы и являются не гармоническими осцилляторами. Среднее время нахождения отдельного микрообъекта в ИФП - 5×10^{-7} с.

На выходе из ИФП появляются следующие объекты: H_2 , СО и фуллерен. Суммарная вероятность появления на выходе CH_4 , CO_2 и H_2O – до 0,1, но для упрощения задачи их появлением пренебрегаем.

Оказавшись внутри ИФП МИО, сталкиваются с вибраторами на стенке и получают E_k , прежде всего вращательную E_k . Частота осцилляторов МИО приближается в частоте вибраторов. E_k поступательная при возрастании количеств ДК превращается во вращательную E_k . Это связано с тем, что форма объектов не регулярна и значительно вытянута (см.[5]) и передача $\mathbf{p}$ не попадает в центр масс. Более того, положение центра масс объекта меняется во времени (осциллятор негармонический) и возможна передача энергии от тела меньшей энергии к телу с большей энергией по правилу рычага. МИО получают всё больше вращательной E_k и начинается её превращение в E_p химических связей при соответствующих ДК. МДН не всегда может образовать нанотрубку, но может служить шаблоном для циклов C_5 и C_6 и фуллерена. Вращательная E_k может быть более 2,5eV и CH_4 теряет H , тогда МИО - С может существовать до 10^{-6} с. По представленной модели получилось, что G нанотрубки = 0,007, а G_Φ = 0,07. Фуллерены и МИО покидают ИФП с $|\mathbf{v}|$ уменьшенной до РМ соответствующего

~250К, но с большой вращательной E_k . Это подтверждается экспериментально. При отборе газовых проб из слоя катализатора (см. конструкцию в [3]). Металлическая трубка имела температуру 260К, а потом при трансформации вращательной E_k в поступательную E_k нагревалась до 500К. Аналогичный феномен наблюдался на промышленной трубе с ЗНАР [4]. Температура трубы ККМ была 1250К, температура отводной трубы была 600К, а затем отводная труба нагревалась до 1100К. Наличие фуллеренов подтверждается косвенно. При образовании C_{60} выделяется 4000Дж/моль. Тепловой баланс в ЗНАР [3] даёт дефицит подводимого тепла. Учет образования C_{60} снимает вопрос. Материальный баланс даёт завышенное стехиометрическое количество H_2 над СО. При учете образования C_{60} баланс выравнивается.

Наличие фуллеренов можно проверить в технологическом газе промышленных трубчатых печей. Газ для анализа на выходе из трубы отбирается через фильтры. В фильтрах должны быть фуллерены. При разгрузке отработанного катализатора труб ККМ на участке квази-ЗНАР в порах катализатора находятся фуллерены. Размеры участка квази-ЗНАР составляет ~ 1м.

Примечание: Давление, (концентрация микрообъектов на ед. объёма) значимо при точном решении поставленной задачи. Качественный анализ в интервале 0,5-20 Бар, позволяет давлением пренебречь. Условно квалифицирован контакт C_{60} – H_2O .

Литература

- 1.ИгумновВ.С., «Углеродные наноструктуры – промежуточная стадия в каталитической конверсии метана» // III Международный симпозиум «Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах», июнь, 2004, Минск.
- 2.Справочник азотчика. Т.1 М., Химия,1986.
- 3.Игумнов В.С. «Тепло- и массообмен при каталитической конверсии метана с отношением окислитель/метан близким к стехиометрическому»/ Диссертация на соиск. к.т.н., МИХМ, М., 1990.
- 4.Мостинский И.Л., Игумнов В.С., Визель Я.М., Зырянов С.И. Каталитическая конверсия природного газа в трубчатых печах при отношении окислитель/метан близком к стехиометрическому (H_2O (CO_2)/ CH_4 < 1,5). Атомно-водородная энергетика. Сб. статей. Выпуск №8. – Энергоатомиздат, 1988.
- 5.Свойства неорганических соединений. Справочник/ Ефимов А.И. и др. – Л.: Химия, 1983. (Табл. 9. Симметрия и геометрическая конфигурация молекул.)