

И. И. ТРЕТЬЯКОВ, В. Н. КОРЧАК, Б. Р. ШУБ

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ВОССТАНОВЛЕНИЯ NO ВОДОРОДОМ НА ПЛАТИНЕ

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 23 II 1971)

Кинетика и механизм взаимодействия окиси азота с водородом на платине и других катализаторах до настоящего времени практически не изучены, что, по-видимому, объясняется сложностью этого процесса, связанной с возможностью протекания его одновременно по нескольким направлениям с образованием различных продуктов (¹⁻⁴).

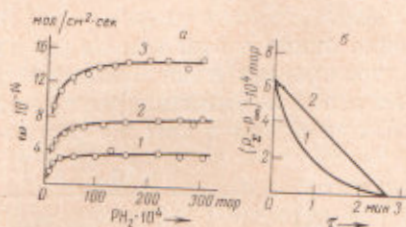


Рис. 1. а — зависимость скорости образования NH_3 от P_{H_2} при $P_{\text{NO}} = \text{const}$ ($5 \cdot 10^{-5}$ тор) и $t = 150^\circ$ (1), 175° (2) и 200° (3). б — зависимость $(P_2 - P_\infty)$ (1) и $\lg(P_2 - P_\infty)$ (2) от t при $P_{\text{H}_2}/P_{\text{NO}} = 100$ и 300°C

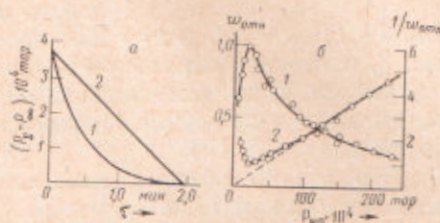
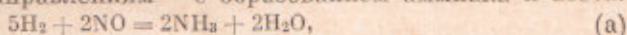


Рис. 2. а — кинетическая кривая реакции при $P_{\text{NO}}/P_{\text{H}_2} = 80$ и $t = 220^\circ \text{C}$ (1) и ее спрямление в координатах $\lg(P_2 - P_\infty) - t$ (2). б — зависимость скорости реакции от P_{NO} при $P_{\text{H}_2} = \text{const}$ ($5 \cdot 10^{-5}$ тор) и $t = 220^\circ \text{C}$ (1); 2 — ааморфизация кривой 1 в координатах $1/\omega - P_{\text{NO}}$

В настоящей работе предпринята попытка изучить механизм данной реакции в предельно чистых условиях. Предварительные опыты показали, что восстановление NO водородом на платине, очищенной в сверхвысоком вакууме, идет по двум направлениям — с образованием аммиака и азота.



При этом преобладание того или иного направления зависит сложным образом как от температуры катализатора, так и от соотношения давлений NO и H_2 в реакционной смеси.

Путем вариации температуры катализатора и соотношения давлений NO и H_2 в исходной смеси удалось разделить оба направления процесса и изучить кинетические закономерности каждого из них в отдельности.

Опыты проводились в статической вакуумной установке, позволяющей получать вакуум $2 \cdot 10^{-10}$ тор (⁵). В качестве катализатора использовали нити из спектрально чистой платины диаметром 20 м и длиной 10 см, которые подвешивали в реакторе объемом 1000 см³. Водород очищали диффузией через палладий, а NO — низкотемпературной перегонкой (⁶). За протеканием реакции следили по манометру Пирани и омега-тропному масс-спектрометру. Реакция изучалась в диапазоне давлений $5 \cdot 10^{-5} - 10^{-1}$ тор и температур $100 - 300^\circ \text{C}$.

Результаты и их обсуждение. Анализ продуктов реакции показал, что в избытках водорода при температурах катализатора $100 - 300^\circ \text{C}$ восстановление NO идет в основном с образованием аммиака.

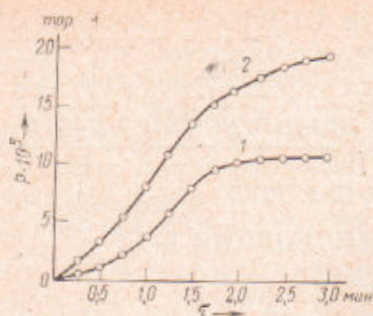


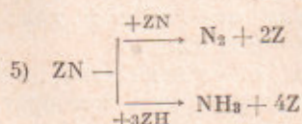
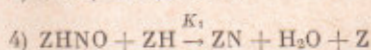
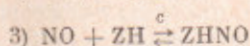
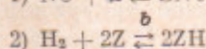
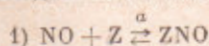
Рис. 3. Кинетика образования N_2 (1) и NH_3 (2) при $P_{H_2}/P_{NO} = 2,5$ и $t = 150^\circ C$

изменением давлений NO скорость образования азота проходит через максимум и в больших избытках NO она обратно пропорциональна P_{NO} . Процесс в данном случае описывается уравнением

$$w_{N_2} = k_{эфф} P_{H_2} / P_{NO} \quad (2)$$

При $P_{H_2}/P_{NO} = 2,5$ и $t = 150^\circ C$ восстановление окиси азота, как видно из рис. 3, протекает одновременно по двум направлениям и сопровождается ускорением. При этом скорости образования азота и аммиака достигают максимальных значений одновременно, т. е. при одном и том же соотношении давлений NO и H_2 . Это можно объяснить тем, что оба направления процесса, по-видимому, имеют общую лимитирующую стадию. В противном случае трудно было бы ожидать точного совпадения условий максимума скоростей реакций образования азота и аммиака. Следует отметить, что наблюдаемое ускорение обоих направлений реакции, как видно из табл. 1, не сопровождается заметным изменением селективности процесса вплоть до максимальных скоростей. Это говорит о том, что ускорение не вызвано изменением селективности и имеет в основном кинетический характер, что также говорит в пользу общей лимитирующей стадии для обоих направлений процесса.

Для описания полученных экспериментальных данных был рассмотрен ряд возможных механизмов и был найден стадийный механизм, наиболее полно отражающий наблюдавшиеся кинетические закономерности:



Как видно из рис. 1, с увеличением избытков водорода скорость образования аммиака перестает зависеть от давления водорода. При этом наблюдается I порядок по NO. Процесс в этом случае описывается уравнением

$$w_{NH_3} = k_{эфф} P_{NO} \quad (1)$$

При проведении реакции в избытках NO при температурах катализатора выше 200° основным продуктом является азот, т. е. процесс протекает по направлению (б). Как показывает рис. 2а, в больших избытках NO наблюдается I порядок по водороду. Из рис. 2б видно, что при постоянном давлении водорода с

Таблица 1

t , сек.	P_{H_2}	P_{NO}	w_{NH_3}	w_{N_2}	$w_{NH_3}/w_{NH_3} + 2w_{N_2}$
0	103,0	40,0	4,2	1,7	0,55
15	98,0	37,5	5,4	2,2	0,52
30	92,5	34,5	6,7	3,2	0,51
45	85,0	30,0	8,0	4,0	0,50
60	76,0	25,0	9,15	5,0	0,48
75	65,0	18,0	11,2	6,9	0,45
90	55,0	12,0	8,3	5,0	0,45
120	43,0	5,0	4,0	1,7	0,54

Примечание. $t = 150^\circ C$; $P \cdot 10^3$ тор; $w \cdot 10^{-14}$ молек/сек. cm^3 .

где Z — активный центр катализатора, a , b и c — константы равновесия. 1 и 2 стадии этого механизма представляют собой равновесную адсорбцию NO и водорода. Для водорода предполагается диссоциативная адсорбция. В стадии 3 образуется активный промежуточный продукт HNO, существование которого было установлено при изучении взаимодействия NO с атомами водорода в газовой фазе ⁽⁷⁾ и при исследовании фотоллиза смесей NO с водородом ⁽⁸⁾. Эта стадия также принимается равновесной. В стадии 4 происходит образование адсорбированных атомов азота, претерпевающих в дальнейшем в стадии 5 превращение до N_2 или NH_3 . Поскольку рекомбинация атомов азота или их взаимодействие с атомами водорода являются, по всей вероятности, быстрыми стадиями, в качестве лимитирующей нами была принята стадия 4. Таким образом, разветвление процесса происходит после лимитирующей стадии и определяется, по-видимому, соотношением скоростей реакций рекомбинации атомов азота и их взаимодействия с атомами водорода.

Анализ предложенного стадийного механизма процесса приводит к уравнению для суммарной скорости реакции

$$w_{\Sigma} = K_1 cb P_{H_2} P_{NO} / (1 + b^{1/2} P_{H_2}^{1/2} + cb^{1/2} P_{H_2}^{1/2} P_{NO} + a P_{NO})^2, \quad (3)$$

где $w_{\Sigma} = w_{NH_3} + 2w_{N_2}$.

Рассмотрим предельные случаи, которые следуют из уравнения (3).

В больших избытках водорода в знаменателе уравнения (3) можно пренебречь всеми членами по сравнению с $b^{1/2} P_{H_2}^{1/2}$, так как в этом случае поверхность катализатора будет покрыта преимущественно водородом и поверхностные концентрации NO, HNO и свободных центров будут малы. Тогда получаем выражение для скорости

$$w = K_1 c P_{NO}, \quad (4)$$

совпадающее по форме с уравнением (1) и согласующееся с экспериментом (рис. 1).

При $P_{H_2} = \text{const}$ уравнение (3) можно записать в следующем виде

$$w = K_1 cb P_{H_2} P_{NO} / (K^* + K^{**} P_{NO})^2, \quad (5)$$

где $K^* = 1 + b^{1/2} P_{H_2}^{1/2}$ и $K^{**} = a + cb^{1/2} P_{H_2}^{1/2}$. Из уравнения (5) следует, что с изменением давлений NO (при $P_{H_2} = \text{const}$) скорость процесса достигает максимума при $K^* = K^{**} P_{NO}$, и при больших давлениях NO, когда $P_{NO} K^{**} \gg K^*$ она равна

$$w = K_1 cb P_{H_2} / (K^{**})^2 P_{NO}, \quad (6)$$

т. е. в больших избытках NO скорость реакции обратно пропорциональна P_{NO} , и по водороду должен наблюдаться I порядок, что согласуется с экспериментом (рис. 2).

При проведении реакции при низких температурах и небольших избытках того или иного компонента скорость процесса резко снижается, что, согласно предполагаемому механизму реакции (если принять при этих температурах $a P_{NO} > b^{1/2} P_{H_2}^{1/2}$), можно объяснить преимущественной адсорбцией окиси азота, которая блокирует активные центры катализатора, вытесняя водород. В этом случае уравнение (3) дает третий предельный случай при $\theta_{NO} \rightarrow 1$:

$$w = (K_1 cb / a^2) (P_{H_2} / P_{NO}), \quad (7)$$

из которого следует, что протекание процесса при низких температурах в небольших избытках водорода должно сопровождаться ускорением, так как соотношение P_{H_2} / P_{NO} по мере расходования смеси будет возрастать. Ускорение процесса действительно имеет место при $P_{H_2} / P_{NO} = 4$ и $t = 100^\circ$ (рис. 4а). Из уравнения (7) следует, что в стехиометрической смеси процесс должен протекать по нулевому порядку. Опыт показал,

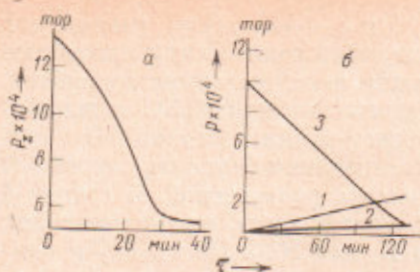
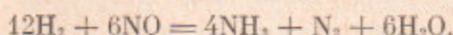


Рис. 4. Кинетические кривые при $t = 100^\circ \text{C}$. а — $P_{\text{H}_2}/P_{\text{NO}} = 4$, б — $P_{\text{H}_2}/P_{\text{NO}} = 2$; 1 — P_{NH_3} , 2 — P_{N_2} , 3 — P_{H_2}

что соответствует суммарному уравнению процесса



В этом случае соотношение $P_{\text{H}_2}/P_{\text{NO}} = 2$ является стехиометрическим и поэтому не нарушается в ходе опыта.

Таким образом, уравнение (3) хорошо описывает все кинетические закономерности реакции восстановления NO водородом, наблюдавшиеся на опыте, что говорит в пользу предложенного стадийного механизма.

Для определения адсорбционных коэффициентов NO и H_2 проведены опыты в избытках NO при малых давлениях H_2 и повышенных температурах. В этих условиях $\theta_{\text{H}_2} \rightarrow 0$ и уравнение (3) принимает вид:

$$w = K_1 c b P_{\text{H}_2} P_{\text{NO}} / (1 + a P_{\text{NO}})^2. \quad (8)$$

При помощи уравнения (8) из экспериментальных данных для различных температур было рассчитано значение $a = 2,5 \cdot 10^{-6} \exp(20\,000 \pm \pm 1000/RT)$ тор $^{-1}$. Адсорбционный коэффициент водорода b определялся из отношения между $K_1 b c$ и $K_1 c$. Первая из этих величин находилась по (8), а вторая по (4) из данных, приведенных на рис. 1. Было найдено

$$b = 10^{-8} \cdot \exp(25\,000 \pm 100/RT) \text{ тор}^{-1}.$$

Значения предэкспоненциальных множителей адсорбционных коэффициентов находятся в хорошем согласии с величинами, рассчитанными по теории абсолютных скоростей, что говорит в пользу предложенного механизма реакции.

В заключение следует подчеркнуть, что предложенное кинетическое уравнение описывает лишь суммарную кинетику процесса и не отражает зависимость его селективности от соотношения давлений компонентов и от температуры катализатора. Для описания механизма селективного действия катализатора необходимы дальнейшие детальные исследования в области одновременного протекания обоих направлений реакции.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
16 II 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. I. Kokes, J. Phys. Chem., **70**, 296, (1966). ² H. Slaughter Lynn, Inorg. Chem., **3**, 920 (1964). ³ L. Duparc, P. Wegner, Helv. chim. acta, **11**, 337 (1928). ⁴ R. I. Ayen, M. S. Peters, Industr. Engn. Process Design and Develop., **1**, 204, (1962). ⁵ И. И. Третьяков, А. В. Скляр, Б. Р. Шуб, Кинетика и катализ, **11**, 166 (1970). ⁶ Г. Гнаук, Г. Мюллер, Газы высокой чистоты, М., 1968. ⁷ P. Hartreck, Ber., **66**, 423 (1933). ⁸ F. C. Kohout, F. W. Lampe, J. Am. Chem. Soc., **87**, 5795 (1965).