

УДК 541.127

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. В. БАРЕЛКО, Ю. Е. ВОЛОДИН

КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ НЕТЕПЛОВОЙ ПРИРОДЫ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА НА ПЛАТИНЕ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 6 III 1973)

С момента появления работ Франк-Каменецкого и Бубена (^{1, 2}) реакция окисления аммиака на платине считается классическим примером сильно экзотермической гетерогенно-каталитической реакции с критическими явлениями воспламенения и погасания тепловой природы. В работе (³) было обнаружено, что критическим явлениям в этой реакции присущи особенности, противоречащие тепловому механизму, но сильная экзотермичность реакции, приводящая к значительным изменениям темпера-

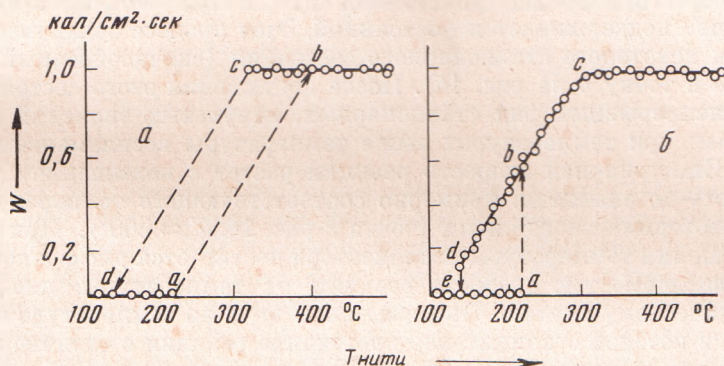


Рис. 1. Зависимость стационарной скорости реакционного тепло-
выделения от температуры нити катализатора: а — неизотерми-
ческие условия, б — изотермические условия

тур в ходе нестационарных процессов, не позволяла изучить их более детально. Настоящая работа посвящена изучению критических явлений электротермографическим методом при постоянстве температуры катализатора *. Все экспериментальные результаты получены для концентрации аммиака в потоке 1 об. % и скорости потока 15 см/сек.

На рис. 1 изображены температурные зависимости стационарных скоростей реакции в неизотермическом (1а) и изотермическом (1б) случаях. В первом случае, подробно описанном в работе (³), при достижении критической температуры воспламенения (точка а, рис. 1а) происходит быстрый рост скорости реакции, сопровождающийся значительным разогревом катализатора. Воспламенение заканчивается выходом в диффузионную область (точка б, рис. 1а). В диффузионной области скорость реакции не зависит от температуры катализатора. При температурах ниже критической температуры погасания (точка с, рис. 1а) происходит самопроизвольное уменьшение скорости реакции и охлаждение катализирующей нити, которое заканчивается полным прекращением реакции (точка д, рис. 1а, начальные и конечные состояния системы соединены штриховыми линия-

* Электротермографическая установка, на которой проводились исследования, создана совместно с Л. Н. Гальпериным и Л. Б. Машкиновым.

ми). Не останавливаясь на нестационарных характеристиках воспламенения и погасания, отметим только, что существует замкнутый цикл: воспламенение — выход в диффузионную область — погасание, который характеризуется температурным гистерезисом, при этом $T_{\text{погас}} > T_{\text{воспл}}$. Эта ситуация в основных чертах качественно соответствует тепловой теории и поэтому была истолкована в работах (², ³) как ее подтверждение. Полная количественная проверка не проводилась, поскольку не был получен кинетический закон. И в работе (⁴) кинетический закон не удалось получить, так как оказалось, что подавить критические явления и получить подкритический режим невозможно, что противоречило утверждению об их тепловой природе. Кроме этого, был обнаружен ряд качественных фактов, также противоречащих тепловой природе критических явлений, но только изотермическое проведение реакции позволило исключить влияние тепловых факторов и выделить эти явления в чистом виде. В этом случае (рис. 16) обнаружено существование изотермических критических явлений, также названных воспламенением и погасанием.

Явление изотермического воспламенения заключается в следующем: вплоть до некоторой температуры, совпадающей с критической температурой неизотермического опыта (⁴) и равной 217° С, скорость реакции неизмеримо мала (чувствительность прибора $8 \cdot 10^{-3}$ кал/см²·сек). При температурах выше критической, после некоторого периода индукции, начинается прогрессивное самоускорение реакции, в ходе которого температура катализатора поддерживается постоянной. Этот процесс заканчивается достижением некоторого стационарного состояния (скачкообразный переход из точки *a* в точку *b* на рис. 16). После достижения этого состояния реализуется непрерывный ряд стационарных, ненулевых значений скорости реакции как при температурах выше температуры воспламенения, так и ниже ее. Стационарная скорость реакции растет с повышением температуры вплоть до значения, примерно соответствующего температуре погасания неизотермического опыта (точка *c* рис. 16, $T \simeq 300^\circ$). При дальнейшем повышении температуры катализатора достигается диффузионный режим с независимостью скорости реакции от температуры, аналогичный неизотермическому случаю. При движении вниз по температуре попадаем в область, в которой стационарное протекание реакции с отличной от нуля скоростью невозможно. При этих температурах реакция неизбежно гаснет (скачок *d* → *e*, рис. 16), и зажечь ее вновь можно только достигнув температуры воспламенения, т. е. в неизотермических условиях также существует критическая температура погасания.

Таким образом, в изотермических условиях имеется интервал температур (между точками *d* и *b*, рис. 16), в котором одному значению температуры соответствуют два стационарных значения скорости реакции — нулевое и ненулевое, отвечающие нижней и верхней кривым рис. 16. С отсутствием в некотором интервале температур (150—220°) однозначного соответствия между скоростью реакции и температурой и связана обнаруженная неустойчивость. Она проявляется в форме изотермического воспламенения и погасания и, подобно неизотермическому случаю, характеризуется температурным гистерезисом, но в этом случае $T_{\text{погас}} < T_{\text{воспл}}$.

Стационарные состояния, изображенные на рис. 16, были получены при скачкообразном изменении температуры катализатора за счет увеличения или уменьшения выделяемой в нем джоулевой мощности. При этом выяснилось, что релаксации скорости реакции не совпадают с релаксациями температур катализатора. Как видно из рис. 2, на котором изображен ход изменения температуры катализатора и скорости реакции со временем, температура катализатора меняется скачком (времена температурных релаксаций не превышают величины тепловой инерционности нити катализатора, равной в описываемых опытах 1 сек.), а времена достижения скорости реакции стационарного значения, соответствующего новой температуре, имеют порядок минут. Сильное отставание изменения скорости

реакции от температуры является, по-видимому, одной из причин длительности процесса погасания в неизотермических опытах ⁽⁴⁾.

Вид нестационарных изменений скорости реакции в ходе изотермического воспламенения и погасания представлен на рис. 3 и 4. Процесс воспламенения протекает качественно аналогично его ходу в неизотермических опытах (рис. 3): за периодом индукции, который определяется так же, как в неизотермическом случае, и ему соответствует участок быстрого нарастания скорости с последующим медленным насыщением. Но в данном случае характерное время нарастания больше, чем в неизотермиче-

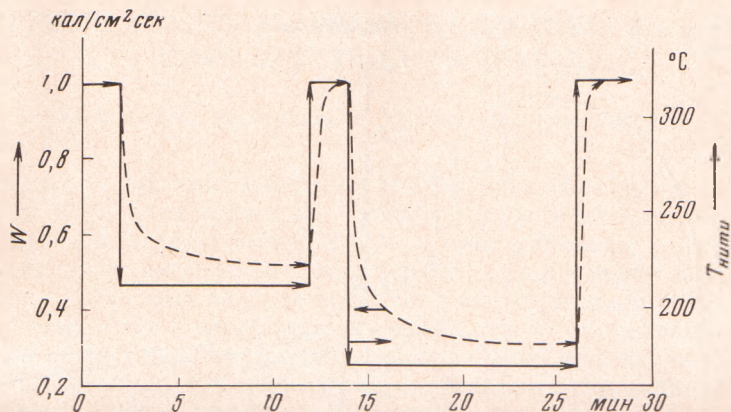


Рис. 2. Релаксации скорости реакции и температуры катализатора

ских опытах. Ход процесса погасания приведен на рис. 4. Кривые отражают изменение скорости реакции при скачкообразном изменении температуры катализатора от 350° (соответствующей диффузионному режиму) до температур, при которых происходит погасание. Как видно, времена развития процесса быстро сокращаются по мере удаления от критической температуры ($\sim 150^{\circ}$). Отрезок времени от момента выхода температуры на заданное значение до точки перегиба на кривой погасания назовем периодом индукции погасания. Он так же сильно зависит от температуры, как и период индукции воспламенения ⁽⁴⁾.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что неустойчивость стационарных состояний в реакции окисления аммиака на платине, проявляющаяся в изотермическом воспламенении и погасании, связана с особенностями химического механизма реакции. Изотермическое воспламенение может быть в принципе обусловлено наличием гомогенного разветвленно-цепного процесса. Рассмотрим поэтому вопрос о возможности существования объемных стадий в этой реакции. Предположив такую возможность, отметим, что протекание таких стадий, в силу особенностей проточной реакционно-измерительной ячейки ⁽⁴⁾, возможно только в пограничном слое, толщина которого для описываемых условий ($Re \approx 1$) совпадает с диаметром нити катализатора ($d_{\text{нити}} = 100 \mu$). Характерное время диффузионных процессов в таком пограничном слое составляет 10^{-3} сек. Но факты, выясненные в настоящей работе и в работе ⁽⁴⁾, а именно: эффект «памяти», наличие длительных периодов индукции воспламенения и погасания, существование релаксаций скорости реакции, времена которых на много порядков превышают времена переходных процессов в пограничном слое, и температурный гистерезис, противоречат этому предположению. Кроме того, по существующим в настоящее время представлениям, эта реакция имеет чисто поверхностный характер ⁽⁵⁾. Представления эти в основном опираются на работы ^(2, 6), в которых сравнивались разогревы катализатора и скорости реакции, измеренные в диффузионной области и рассчитанные в предположении диффузионной кинетики. В работе ⁽⁴⁾

также было проведено такое сопоставление по скоростям реакции и оно показало хорошее совпадение расчетных и экспериментальных данных. Таким образом, имеется достаточно оснований считать, что исследуемый процесс имеет чисто поверхностный характер. Но поскольку особенности развития процессов воспламенения и погасания свидетельствуют о существовании кинетической обратной связи, можно предположить, что существует некоторый разветвленно-цепной процесс образования и накопления активных центров на поверхности катализатора. Используя это предположение, обнаруженные явления можно качественно объяснить в рамках ос-

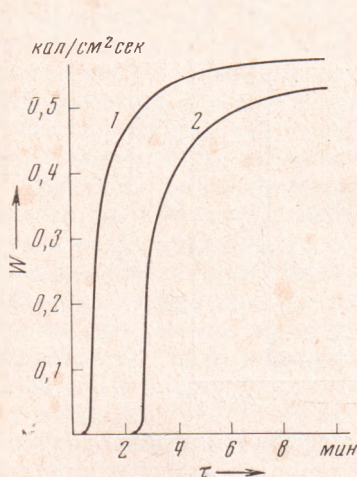


Рис. 3. Зависимость скорости реакционного тепловыделения от времени при воспламенении. 1 — $T_{\text{нити}} = 220^\circ \text{C}$, 2 — 222°C

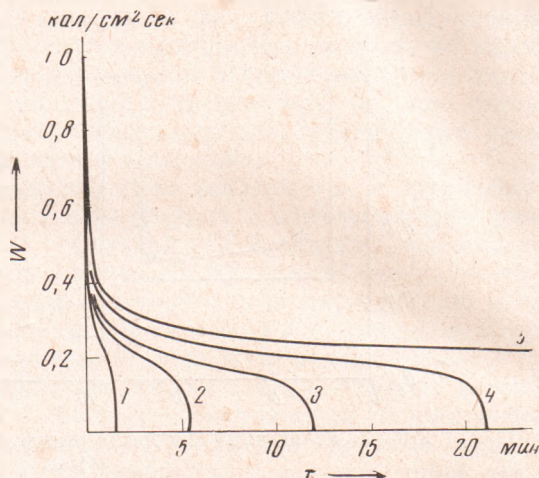


Рис. 4. Зависимость скорости реакционного тепловыделения от времени при погасании. 1 — $T_{\text{нити}} = 122^\circ \text{C}$, 2 — 126°C , 3 — 134°C , 4 — 136°C , 5 — $T_{\text{нити}} = 150^\circ \text{C}$

новных представлений теории разветвленно-цепных реакций, при этом специфика процесса, локализованного на поверхности, обуславливает появление новых, характерных особенностей, таких как температурный гистерезис и изотермическое погасание, не наблюдавшихся в гомогенных разветвленно-цепных реакциях.

Возможность существования сложных обратных связей (цепных процессов, протекающих на поверхности контакта) в гетерогенном катализе предсказывалась в работах (^{7, 8}).

В заключение отметим, что описанный вид неустойчивости не единственный в этой реакции. Так, при некоторых значениях параметров процесса наблюдалась потеря устойчивости с возникновением колебательного режима (колебаний скорости реакции), но обсуждение этого вопроса выходит за рамки настоящей работы.

Авторы выражают благодарность А. Г. Мержанову и В. Г. Абрамову за интерес к работе и ценные обсуждения.

Филлиал Института химической физики
Академии наук СССР
Черноголовка Моск. обл.

Поступило
2 III 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. А. Франк-Каменецкий, ЖТФ, 9, 1457 (1939); ДАН, 30, 729 (1941).
² Н. Я. Бубен, Сборн. работ по физической химии (дополнительный том ЖФХ за 1946 г.), Изд. АН СССР, 1947, стр. 148, 154. ³ Д. А. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике, «Наука», 1967. ⁴ В. В. Барелко, Кинетика и катализ, 14, в. 1 (1973). ⁵ В. И. Атрошенко, С. И. Каргин, Технология азотной кислоты, М., 1970. ⁶ Л. О. Апелъбаум, М. И. Темкин, ЖФХ, 22, № 2, 179, 195 (1948). ⁷ Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1958. ⁸ В. В. Воеводский, В кн. Разветвленные цепные процессы и реакции свободных радикалов, под ред. В. И. Кондратьева, «Наука», 1966, стр. 214.