

Н. Н. БАХМАН, И. Н. ЛОБАНОВ, Л. Я. МАРГОЛИС,
В. С. НИКИФОРОВ, М. М. САХАРОВ

ГЕТЕРОГЕННО-ГОМОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ ПРИ ГОРЕНИИ СМЕСЕВЫХ СИСТЕМ

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 2 VII 1971)

Скорость горения смесевых конденсированных систем можно увеличить (обычно не более чем в 2—2,5 раза и лишь в исключительных случаях в 5—7 раз) с помощью небольших (0,5—2 вес.%) добавок соединений железа, хрома, меди, кремния и др. Многие (но не все) из этих соединений известны как катализаторы процессов глубокого окисления углеводородов и аммиака.

В работах (1, 2) предложены диффузионные модели катализа при горении, в которых предполагается, что вся смесь (1) или ее существенная часть (2) реагирует на поверхности частиц катализатора. Чтобы оценить реальность этого предположения, вычислим скорость каталитической реакции, при которой оно выполняется. Пусть l_k — ширина зоны реакции, где действие катализатора существенно влияет на скорость горения. Поверхность катализатора в слое толщиной l_k (и площадью 1 см^2) равна (3)

$$m_k \rho l_k S_{уд} u / \dot{x}, \quad (1)$$

где m_k — весовая доля катализатора, грамм катализатора на 1 г смеси; $S_{уд}$ — его удельная поверхность, $\text{см}^2/\text{г}$; ρ — плотность свежей смеси, $\text{г}/\text{см}^3$; u — скорость горения, $\text{см}/\text{сек}$; \dot{x} — скорость частиц катализатора, $\text{см}/\text{сек}$. Масса газообразной смеси, содержащейся в том же слое, равна

$$(1 - m_k) \rho l_k u / v, \quad (2)$$

где v — скорость газа, $\text{см}/\text{сек}$. Время, в течение которого эта порция газа находится в слое толщиной l_k , равно l_k/v . Если доля смеси, реагирующей на поверхности катализатора, равна ϕ_k , то скорость каталитической реакции будет

$$w = \frac{\phi_k (1 - m_k) \rho l_k u / v}{m_k \rho l_k S_{уд} (u/\dot{x}) (l_k/v)} = \phi_k \frac{1 - m_k}{m_k} \frac{1}{S_{уд}} \frac{\dot{x}}{l_k}, \quad (3)$$

где для достаточно мелких частиц $\dot{x} \simeq v$ (частицы движутся со скоростью газа), а для крупных частиц $\dot{x} \simeq u$ (частицы неподвижны в лабораторной системе координат). Величину w будем выражать в граммах активной смеси, реагирующей на 1 см^2 поверхности катализатора в 1 сек.

Проведем численную оценку w при $m_k = 0,01$, давлении 1 атм и скорости горения 0,1 $\text{см}/\text{сек}$. Значения l_k и температуры в зоне, где катализ существенно влияет на скорость горения, можно оценить, приняв интервал $l_k = 10-1000 \text{ м} = 10^{-3} - 10^{-1} \text{ см}$, $T = 500-1500^\circ \text{C}$, молекулярный вес газа $\mu = 30-50$. Тогда плотность газа $\rho_r = p\mu/RT$ равна $(2-8) \cdot 10^{-4} \text{ г}/\text{см}^3$, а скорость газа $v \simeq (250-1000) \text{ см}/\text{сек}$, если принять $\rho \simeq 2 \text{ г}/\text{см}^3$. Согласно оценкам, проведенным в (3), достаточно мелкими ($\dot{x} \simeq v$) являются частицы диаметром в десятые доли микрона и меньше, а достаточно крупными ($\dot{x} \simeq u$) — диаметром в десятки микрон и больше. В качестве примера возьмем мелкие частицы без внутренней поверх-

Реагент	Парц. давлени- е, атм	Катализатор	T, °C	w		Источник
				молек/см ² ·сек	г/см ² ·сек	
Метан	~1	Pd/Al ₂ O ₃	450	~10 ^{17*}	~3·10 ⁻⁶	(4)
Изооктан	0,02	Pt	400	10 ^{17*}	2·10 ⁻⁵	(5)
Пропилен	0,1	SnO ₂	470	6·10 ¹⁸	4·10 ⁻⁹	(6)
»	0,1	Bi ₂ O ₃ ·MoO ₃	470	10 ¹⁴	7·10 ⁻⁹	(6)
Аммиак	0,1	CO ₃ O ₄	700	~10 ¹⁷	~3·10 ⁻⁶	(7)
»	0,1	Pt — Rh (сетка)	860	10 ²⁰	3·10 ⁻³	(8)
Водород	0,008	CO ₃ O ₄	63	10 ^{11**}	3·10 ⁻¹³	(9)

В работе (4) применен импульсный микрореактор, в (5, 7, 8) — проточный реактор, в (6) — безградиентный реактор, в (9) — статическая циркуляционная установка.

* Начальная скорость, соответствующая степени превращения ~1%.

** Экстраполяция к 325° и 0,1 атм дает скорость ~10¹⁷ молек/см²·сек.

ности с величиной $S_{уд}$ 10 м²/г = 10⁵ см²/г ($d \approx 0,3$ м при плотности частицы ~2 г/см³) и крупные частицы с величиной $S_{уд} = 0,3$ м²/г ($d \approx 10$ м). Тогда из (3) для скорости каталитической реакции получим следующие значения*:

$$S_{уд}, \text{ м}^2/\text{г} \quad 0,3 \quad 10$$

$$w, \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{сек}) \quad (3,33 \cdot 10^{-2} - 3,33) \vartheta_K \quad (2,5 - 10^3) \vartheta_K$$

Из этих данных следует, что если бы выполнялось $\vartheta_K \approx 1$, то величина w была бы очень велика. Действительно, число ударов молекул об единицу поверхности частиц катализатора в единицу времени равно $n = p(2\pi mkT)^{-0,5}$. Если, например, взять аммиак при 1000° С, то n г/см²·сек $\approx 5,1 p$ (атм). Таким образом, если бы выполнялось $\vartheta_K \approx 1$, то для крупных частиц на правой границе интервала w должно выполняться $w \approx n$, что нереально, а для мелких частиц $w > n$, что вообще лишено физического смысла. Отсюда следует, что $\vartheta_K < 1$.

Литературные данные по скорости каталитических реакций окисления, представленные в табл. 1, показывают, что скорости окисления углеводородов, аммиака и водорода при давлении 0,1—1 атм не превышают 10²⁰ молек/см²·сек, т. е. ~10⁻³ г окисляемого вещества на 1 см² катализатора в 1 сек. Это на 3—6 порядков ниже, чем для мелких (и на 1—4 порядков ниже, чем для крупных) частиц катализатора в условиях, соответствующих приведенным ранее в предположении $\vartheta_K \approx 1$.

Нет оснований думать, что в условиях горения скорость каталитической реакции может в такой степени превышать ее обычное значение. Поэтому нужно предположить, что величина ϑ_K (т. е. доля смеси, реагирующая на катализаторе) очень мала, и имеет место гетерогенно-гомогенный катализ: на поверхности частиц катализатора образуются активные продукты, которые даже при малой их концентрации существенно ускоряют гомогенную реакцию.

Отметим, что в работе (10) сопоставлено время диффузии газообразных продуктов $\tau_{диф}$, приходящихся на одну частицу катализатора, и время пребывания $\tau_{преб}$ частиц в зоне реакции в газовой фазе. Для частиц диаметром 3 м (предполагалось, что для них $\dot{x} \approx v$) $\tau_{диф}$ на два порядка превышало $\tau_{преб}$. Отсюда сделан обоснованный вывод, что на катализаторе реагирует малая доля всей смеси. Нужно отметить, однако, что при уменьшении диаметра d частиц катализатора $\tau_{диф}$ будет уменьшаться ($\tau_{диф} \sim d^2$), в то время как $\tau_{преб} \neq f(d)$. Поэтому уже при $d \approx 0,3$ м вы-

* При $p = 40$ атм и $u = 1$ см/сек получим для крупных частиц $w = (0,33 - 33,3) \vartheta_K$, а для мелких частиц $w = (0,6 - 250) \vartheta_K$.

зод о малости величины θ_k нельзя сделать путем сопоставления $\tau_{диф}$ и $\tau_{преб}$.

Имеются прямые экспериментальные данные, показывающие, что глубокое окисление углеводородов и кислородсодержащих органических соединений протекает на некоторых катализаторах по гетерогенно-гомогенному механизму. Однако лишь в немногих работах сообщаются данные, позволяющие количественно сравнить скорость реакции, протекающей полностью на поверхности катализатора и по гетерогенно-гомогенному механизму. К таким немногим исследованиям относится (¹¹), где изучалось окисление пропилена на окисномедном катализаторе. Согласно (¹¹), при постоянном времени реакции степень превращения пропилена при протекании реакции по гетерогенно-гомогенному механизму приблизительно на порядок выше, чем при протекании ее целиком на поверхности катализатора.

Косвенным подтверждением гетерогенно-гомогенного механизма катализа при горении является вид зависимости скорости горения от концентрации катализатора C_k . Опыты, проведенные в данной работе и работе (¹²), показали, что эффективность катализатора сильно увеличивается лишь в области очень малых C_k . Нередко уже при $C_k = 1-2\%$ скорость горения практически перестает расти. Так, для смеси перхлората аммония (ПХА) с полиметилметакрилатом (ПММА) при значении стехиометрического коэффициента $\alpha = 0,61$ (размер частиц ПХА $\sim 10 \mu$, ПММА $\sim 3 \mu$) с добавками аэросила получено:

Добавка аэросила, %	0	0,05	0,1	0,3	0,5	0,7
u , мм/сек						
при $p = 10$ атм	5,0	5,4	6,3	6,1	6,5	6,3
при $p = 40$ атм	5,5	8,0	10,0	13,9	12,6	14,5
при $p = 100$ атм	8,2	11,3	16,1	20,0	22,0	24,7

При увеличении процента катализатора сверх 5—10% скорость горения начинает медленно уменьшаться.

Наличие насыщения на кривой $u(C_k)$ при малых значениях C_k было бы непонятно, если бы на катализаторе реагировала вся смесь (из (¹) следует $u \sim C_k^{0,5}$). Напротив, такая форма кривой $u(C_k)$ представляется естественной, если на катализаторе происходит превращение одного из промежуточных продуктов реакции, концентрация которого достаточно мала.

Другим косвенным аргументом в пользу гетерогенно-гомогенного механизма катализа при горении является тот факт, что малые добавки могут не только увеличивать, но и в определенных условиях снижать скорость горения. Так, добавки аэросила существенно увеличивают скорость горения смесей на основе ПХА, содержащих избыток горючего, но снижают ее при избытке окислителя. Особенно резко аэросил снижает скорость горения чистого ПХА (в отличие от Fe_2O_3): *

Добавка аэросила, %	0	0,001	0,01	0,05	0,1	0,2	0,5	1,0
u_{100} атм, мм/сек	10,0	9,1	5,8	3,6	3,5	2,5	2,4	1,9
Добавка Fe_2O_3 , %	0	0,25	0,5	0,75	1,0	3,85	7,4	
u_{100} атм, мм/сек	11,0	14,1	16,5	16,45	15,5	14,3	12,8	

Очевидно, что возможность снижения скорости горения с помощью малых добавок нельзя объяснить в рамках представлений о реагировании всей смеси на поверхности частиц (если реакция на частицах идет слип-

* Размер частиц ПХА $\sim 10 \mu$, диаметр заряда 6 мм. В опытах с аэросилом применялась оболочка из латуни или цемент-фосфата, в опытах с Fe_2O_3 — из шлекси-гласа.

ком медленно, то смесь целиком прореагирует в объеме, и скорость горения будет такой же, как для системы без добавки). Напротив, в рамках гетерогенно-гомогенного механизма такое явление вполне объяснимо (катализ и ингибирование).

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
1 VII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ О. И. Лейпунский, А. Г. Истратов, II Всесоюз. симпозиум по горению и взрыву, автореф. докл., Черногловка, 1969, стр. 24. ² Н. Н. Бахман, Ю. А. Кондрашков, ДАН, 168, № 4, 844 (1966). ³ Н. Н. Бахман, А. Ф. Беляев, Горение гетерогенных конденсированных систем, «Наука», 1967. ⁴ R. V. Anderson, K. C. Stein et al., Ind. and Eng. Chem., 53, 809 (1961). ⁵ Л. Я. Марголис. Гетерогенное каталитическое окисление углеводородов, Л., 1967. ⁶ В. И. Лазукин, Кандидатская диссертация, ИФХ АН УССР, 1966. ⁷ Н. М. Морозов, Л. И. Лукьянова, М. И. Темкин, Кинетика и катализ, № 7, 172 (1966). ⁸ Л. О. Апельбаум, М. И. Темкин, ЖФХ, 22, 179 (1948). ⁹ Г. К. Боресков, Кинетика и катализ, 11, 374 (1970). ¹⁰ А. А. Зенин, О. И. Лейпунский, В. М. Пучков, ДАН, 198, № 2 (1971). ¹¹ В. П. Латышев, Автореф. кандидатской диссертации, Иркутский гос. унив., 1965. ¹² В. И. Авдюнин, Н. Н. Бахман и др. Изв., высш. учебн. завед., хим. и хим. технол., 14, в. 5, 666 (1971).