

УДК 541.127

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР М. Г. СЛИНЬКО,
В. С. БЕСКОВ, Н. А. ДУБЯГА

О ВОЗМОЖНОСТИ СУЩЕСТВОВАНИЯ НЕСКОЛЬКИХ РЕЖИМОВ В КИНЕТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

При наличии обратных связей в химических системах могут возникнуть несколько стационарных состояний при одних начальных условиях. Так, например, возможно возникновение нескольких режимов для экзотермических процессов при обмене теплом между исходной и реагирующей реакционной смесью. В гетерогенных каталитических процессах имеется взаимодействие реакционной среды с катализатором и реакция, как правило, протекает в несколько стадий. Вообще говоря, отдельные стадии могут быть сопряжены, т. е. протекание одной стадии может влиять на условия протекания другой стадии; это эквивалентно обратной связи между стадиями процесса и может привести к возникновению нескольких стационарных режимов ⁽¹⁾.

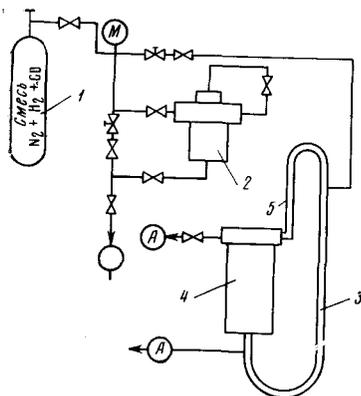


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 — баллоны с реакционной смесью, 2 — регулятор давления, 3 — трубка-термостат, 4 — реактор, 5 — высокотемпературная трубка, А — вентили отбора газа, М — манометр

В настоящей работе показана возможность возникновения нескольких стационарных режимов в кинетической области на примере реакции гидрирования окиси углерода на никельалюминиевом катализаторе.

Измерения были выполнены в проточно-циркуляционной установке. Циркуляция газовой смеси осуществлялась по принципу термосифона ⁽²⁾. Высокотемпературная часть установки (рис. 1) состоит до 500°С трубки 5; низкотемпературная — из трубки — термостата 3, в которой поддерживались температура ~100°. Кратность циркуляции была достаточной. Все части установки, соприкасающиеся с газом, содержащим СО, были выполнены из меди или покрыты медью во избежание образования карбониллов железа, искажающих результаты опытов.

Исходная азото-водородная смесь содержала 0,2—1,0% СО. Катализатор зернением 0,5—1 и 1—2 мм загружался в количестве 1 см³. Восстановление производилось азото-водородной смесью при давлении 15 ат и 380° в течение 15 час. Экспериментальные данные по измерению скорости реакции в зависимости от концентрации СО в цикле представлены на рис. 2. Было найдено, что на зерне размером менее 2 мм внутридиффузионное торможение отсутствует. В условиях работы установки отсутствовало и внешнедиффузионное торможение. Продукты реакции — Н₂О и СН₄ не влияют на скорость реакции.

Результаты показали, что при концентрациях СО менее 0,02 мол/м³ скорость реакции пропорциональна концентрации СО. При более высоких концентрациях скорость реакции резко падает и перестает зависеть от

концентрации СО. Аналогичная зависимость скорости от концентрации наблюдалась при гидрировании малых количеств кислорода избытком водорода на никелевом катализаторе (3).

Рассмотрим следующую простейшую схему. Предположим, что на катализаторе адсорбируется только СО, которая реагирует с водородом из газовой фазы. Скорости отдельных стадий реакции будут выражены следующим образом:

$$\begin{aligned} w_1 &= k_1 P_{\text{CO}}(1 - \theta) - k_{-1}\theta && \text{— адсорбция,} \\ w_3 &= k_3 P_{\text{H}_2}\theta && \text{— реакция} \end{aligned}$$

Из условия стационарности $w_1 = w_3$ находится степень заполнения поверхности окисью углерода

$$\theta = k_1 P_{\text{CO}} / (k_1 P_{\text{CO}} + k_{-1} + k_3 P_{\text{H}_2}). \quad (1)$$

Если константы k_1 , k_{-1} , k_3 — постоянные, то из этого однозначно определяется скорость реакции W (например, подстановкой θ в w_3). Однако дело усложняется, если в результате сорбции меняются поверхностные

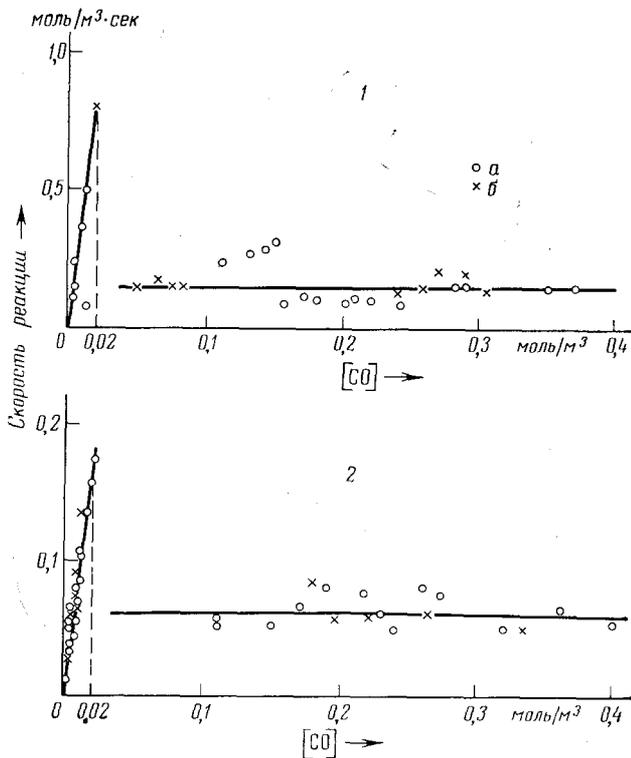


Рис. 2. Зависимость скорости реакции W от концентрации СО; 1 — при 175°, 2 — при 200° С (а — зерно 1–2 мм, б — зерно 0,5–1 мм)

свойства катализатора. Например, адсорбция СО приводит к изменению числа свободных электронов в катализаторе, что может привести к изменению энергии связи СО с поверхностью при ее различном покрытии и, как следствие, к линейному изменению энергии активации следующей стадии. Предположим, что энергия активации второй стадии растет линейно с увеличением θ

$$E_3 = E_{30} + RT\mu\theta, \quad k_3 = k_3^* \exp(-\mu\theta), \quad (2)$$

где $k_3^* = k_{30} \exp(-E_{30}/RT)$.

Представим уравнение (1) в следующем виде:

$$P_{CO} = f(\theta) = \frac{\theta}{1-\theta} \left(\frac{k_{-1}}{k_1} + \frac{k_3}{k_1} P_{H_2} \right). \quad (3)$$

Вид графика функции $f(\theta)$ дан на рис. 3. Для численного примера взято условие $k_{-1}/k_1 \ll \frac{k_3}{k_1} P_{H_2}$ (что имеет место в рассматриваемой реакции). Тогда

$$f(\theta) = \frac{P_{CO}}{P_{H_2}} \frac{k_1}{k_3^*} = \frac{\theta}{1-\theta} \exp(-\mu\theta). \quad (3a)$$

Из рис. 3 видно, что одному условию протекания реакции (одному значению параметра $P_{CO}k_1/P_{H_2}k_3^*$) может соответствовать одно или три стационарных состояния поверхности катализатора и, следовательно, одно или три значения скорости реакции. Из трех стационарных состояний, что возможно при $\mu > 4$, одно отвечает малым покрытиям поверхности CO ($\theta \ll 1$, а точка *a* на рис. 3), другое — почти полному покрытию ($\theta \approx 1$, точка *c* на рис. 3) и третье — среднему покрытию (точка *b*). Среднее стационарное состояние неустойчиво, два крайних — устойчивы. Таким образом, процесс может осуществляться лишь при малых или больших стационарных покрытиях θ , и с ростом P_{CO} происходит скачкообразный переход из одного стационарного состояния ($\theta \ll 1$) к другому ($\theta \approx 1$), как показано на рис. 3 верхней стрелкой. При этом меняется и кинетический закон: при малых P_{CO} ($\theta \ll 1$) скорость реакции имеет первый порядок по CO

$$W = K_1 P_{CO},$$

где $K_1 = k_1 k_3^* P_{H_2} / (k_1 P_{CO} + k_{-1} + k_3^* P_{H_2})$ — величина примерно постоянная; при больших P_{CO} ($\theta \approx 1$) скорость реакции не зависит от P_{CO}

$$W = k_3 P_{H_2}.$$

Уменьшение P_{CO} вызывает обратное скачкообразное изменение состояния катализатора (от $\theta \approx 1$ до $\theta \ll 1$), но при меньших значениях P_{CO} , как показано на рис. 3 нижней стрелкой.

Если предположить другой механизм, при котором водород также адсорбируется и реагирует с адсорбированным CO, то качественно картина не изменится

$$\begin{aligned} w_1 &= k_1 P_{CO} (1 - \theta - \theta_H) - k_{-1} \theta - \text{адсорбция CO,} \\ w_2 &= k_2 P_{H_2} (1 - \theta - \theta_H) - k_{-2} \theta_H - \text{адсорбция H}_2, \\ w_3 &= k_3 \theta \theta_H - \text{реакция.} \end{aligned}$$

Из условия стационарности ($w_1 = w_2 = w_3$) находим степени покрытия поверхности окисью углерода θ и водородом θ_H

$$\theta = \frac{k_1 P_{CO} (1 - \theta_H)}{k_1 P_{CO} + k_{-1} + k_3 \theta_H}; \quad \theta_H = \frac{k_2 P_{H_2} (1 - \theta)}{k_2 P_{H_2} + k_{-2} + k_3 \theta}.$$

Если константа скорости третьей стадии k_3 зависит от θ , то также возможны три стационарных состояния, из которых два устойчивы ($\theta \ll 1$ и $\theta_H \gg \theta$ или $\theta \approx 1$ и $\theta_H \ll 1$) и один неустойчив. Как и в рассмотренной

выше простой схеме, при малых P_{CO}

$$W = K_1 P_{CO}.$$

При увеличении P_{CO} происходит скачком изменение покрытия ($\theta \approx 1$ и $\theta_H \ll 1$) и скорость реакции перестает зависеть от P_{CO}

$$W = K_0.$$

Здесь

$$K_1 = \frac{k_1 k_2 k_{-2} k_3^* P_{H_2}}{(k_2 P_{H_2} + k_{-2})(k_1 P_{CO} + k_{-1}) + k_2 k_3^* P_{H_2}},$$
$$K_0 = \frac{k_1 k_{-1} k_2 k_3^* P_{H_2}}{(k_2 P_{H_2} + k_{-2})(k_1 P_{CO} + k_{-1}) + k_1 k_3^* P_{CO}}$$

— величины примерно постоянные.

Отметим, что в знаменатель выражения K_0 входит P_{CO} , т. е. при достаточно больших P_{CO} может происходить торможение скорости реакции окисью углерода, что объясняется вытеснением им водорода с поверхности. Этот факт наблюдался в работе (4).

Сделанные предположения о влиянии степени заполнения поверхности на скорость одной из стадий реакции в результате взаимодействия реагирующих компонентов с катализатором и изменения его каталитических свойств, позволяет объяснить скачкообразное изменение скорости реакции от концентрации реагента. Это наблюдается как при увеличении, так и при уменьшении концентрации CO в цикле при достаточной выдержке процесса при одной скорости подачи и температуре. Также наблюдается гистерезис в скорости реакции при увеличении и уменьшении P_{CO} .

Обработка экспериментальных данных дала следующие кинетические зависимости:

$$\left. \begin{array}{l} W = K_1 C_{CO} \quad \text{при } C_{CO} < 0,02 \text{ мол/м}^3 \\ W = K_0 \quad \text{при } C_{CO} > 0,02 \text{ мол/м}^3 \end{array} \right\} 175-200^\circ \text{C, } 30 \text{ ат.}$$

Константы скорости при температуре 200° , рассчитанные на объем слоя, равны $K_1 = 81,5 \text{ сек}^{-1}$, $K_0 = 0,6 \text{ мол/м}^3 \cdot \text{сек}$. Энергии активации их соответственно $E_1 = 11\,500$ и $E_2 = 23\,400 \text{ кал/моль}$. С изменением температуры граница перехода между режимами будет меняться в зависимости от соотношения энергий активации стадий.

Институт катализа
Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирск

Поступило
20 IX 1977 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Г. К. Боресков, Сборн. Всесоюзн. конфер. по химическим реакторам, 4, Новосибирск, 1966, стр. 607. ² И. П. Сидоров, Д. Б. Казарновская, П. П. Андреев, Кинетика и катализ, 3, 523 (1962). ³ Г. К. Боресков, М. Г. Слинко, А. Г. Филиппова, ДАН, 92, 353 (1953). ⁴ S. Randhava, E. Samara, A. Pehmat, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop., 8, 482 (1969).