

В. В. БАРЕЛКО, Ю. Е. ВОЛОДИН

## О ВОЗМОЖНОСТИ РАЗВЕТВЛЕННО-ЦЕПНОГО МЕХАНИЗМА ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 8 I 1974)

Представления о возможности цепного механизма гетерогенно-катали-тической реакции неоднократно обсуждались в литературе, но до настоя-щего времени не получили убедительного экспериментального подтверж-дения (<sup>1-4</sup>). Исследования, выполненные в этом направлении, касались в основном проблемы неразветвленных цепей. Вопрос же о разветвленно-цепных реакциях в гетерогенном катализе по существу не ставился. В ра-боте (<sup>5</sup>) высказана мысль, что открытые нами в реакции окисления ам-миака на Pt изотермические критические явления можно объяснить, если предположить существование разветвленно-цепного процесса на по-верхности катализатора. Содержание этой гипотезы состоит в том, что реакционный акт, который может происходить только на активном центре поверхности, сопровождается образованием по крайней мере одного ново-го активного центра. В настоящее время мы не располагаем данными о природе активных центров и конкретном физико-химическом механизме их разветвления, однако феноменологический подход, развиваемый в этой работе, оказался плодотворным и позволил не только объяснить наблю-давшиеся явления, но и предсказать новые факты, подтвердившиеся экс-периментально.

В рамках рассматриваемой схемы уравнение, описывающее баланс ак-тивных центров, аналогично уравнению баланса радикалов в гомогенной реакции (<sup>6</sup>):

$$dn/dt = w_0 + F(n) - G(n), \quad n|_{t=0} = n_0. \quad (1)$$

Здесь  $n$  и  $n_0$  — текущая и начальная концентрации активных центров,  $w_0$  — скорость инициирования,  $F(n)$  и  $G(n)$  — скорости генерации и гибели активных центров, имеющие вид:

$$F(n) = fn^\alpha (n_* - n), \quad G(n) = gn^\beta, \quad (2)$$

где  $\alpha$  и  $\beta$  — порядки реакций генерации и гибели, соответствующие коли-честву активных центров, одновременно участвующих в акте генерации или гибели ( $\alpha, \beta = 1, 2, \dots$ );  $n_*$  — максимальная концентрация активных центров;  $f = f_0 e^{-E_f/RT}$ ,  $g = g_0 e^{-E_g/RT}$  — константы скоростей генерации и гибели. В общем случае  $f_0$  и  $g_0$  зависят от концентрации компонентов реакции в газовой фазе. В данном рассмотрении они принимаются постоянными.

Для системы, описываемой уравнением (1), существует область знач-чений параметров и начальных условий, в которой одному значению параметра соответствует несколько стационарных состояний системы, т. е. возможны критические явления скачкообразного перехода из одного ста-ционарного режима в другой. Нетрудно показать, что при  $\alpha \leq \beta$  крити-ческие явления отсутствуют, в случае  $\alpha > \beta$  существуют критические яв-ления воспламенения и погасания, сопровождающиеся температурным гистерезисом. Исследуем этот случай подробно, приняв значения  $\alpha$  и  $\beta$  равными 2 и 1. Скорость инициирования полагаем равной нулю, что до-

пустимо при достаточно больших значениях  $n_0$ . Уравнение (1) принимает вид

$$\frac{1}{f} \frac{dn}{dt} = n^2(n_* - n) - pn, \quad n|_{t=0} = n_0, \quad p = q/f. \quad (3)$$

Анализ уравнения (3) проведем, воспользовавшись широко применяемым в теории теплового взрыва графическим методом Семенова (<sup>7</sup>). На рис. 1 по оси ординат отложены приведенные скорости генерации  $\bar{F}(n) = n^2(n_* - n)$  и гибели  $\bar{G}(n) = pn$ , по оси абсцисс — концентрация активных

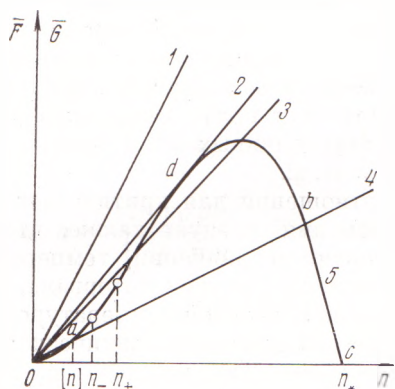


Рис. 1

Рис. 1. Графическое решение уравнения (3). 1–4 — скорости гибели активных центров  $\bar{G}(n)$  для различных температур, 5 — скорость генерации активных центров

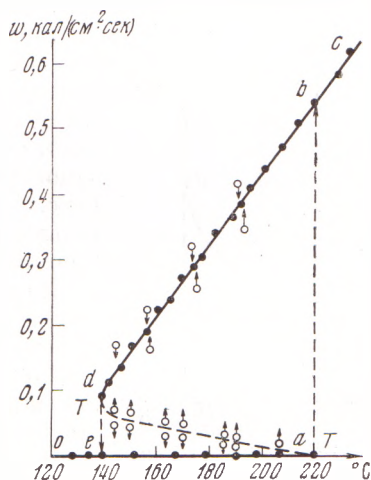


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость стационарной скорости окисления аммиака на платине от температуры катализатора (штриховая линия — ветвь неустойчивых стационарных состояний). Кружки со стрелками иллюстрируют схему проверки стационарного состояния на устойчивость и получения неустойчивой ветви (кружок — начальное состояние, стрелки — направление изменения скорости реакции в переходном процессе)

центров. Абсциссы точек взаимного пересечения  $\bar{F}(n)$  и  $\bar{G}(n)$  соответствуют стационарным решениям уравнения (3). При одном значении параметра  $p$  (температуры катализатора) могут существовать от одного до трех стационарных состояний системы. Если реализуются три стационарных состояния, два из них устойчивые, одно неустойчивое. Значение параметра  $p$  (угол наклона прямой  $\bar{G}(n)$ ) уменьшается с увеличением температуры ( $E_1 > E_2$ ). Каждому значению начальной концентрации в интервале  $n_*/2 - \sqrt{n_*^2/4 - g_c/f_0} < n_0 < n_*/2$  соответствует одна определенная температура катализатора, которую назовем критической температурой воспламенения (например, для  $[n]$  это  $T_4$ ): если температура катализатора ниже критической, концентрация активных центров самопроизвольно уменьшается (активные центры гибнут, система приходит в точку  $o$ ), если выше критической — концентрация активных центров самопроизвольно увеличивается от начальной до некоторой стационарной (система попадает на ветвь  $cd$ ). Если система находится на ветви  $cd$ , то при непрерывном изменении температуры катализатора в некотором интервале происходит непрерывное изменение стационарного состояния системы. Этот интервал ограничен снизу значением температуры, определяемым из условия касания функций  $\bar{F}(n)$  и  $\bar{G}(n)$ . При температуре  $T_2$  стационарное состояние системы становится неустойчивым и она скачком переходит в точку  $o$ .

Назовем эту температуру критической температурой погасания. Очевидно, что критическая температура погасания меньше критической температуры воспламенения, т. е. цикл воспламенение — погасание характеризуется температурным гистерезисом. Используя стационарные решения уравнения (3) легко получить выражения для критических условий: критическое условие воспламенения имеет вид:  $p_+ = n \cdot n_0 (1 - n_0/n_*)$  (при  $n_0 \ll n_*$ ,  $p_+ = n \cdot n_0$ ); критическое условие погасания определяется соотношением  $p_- = n_*^2/4$ .

Диаграмму на рис. 1 можно привести в соответствие с рис. 2, на котором представлены экспериментальные зависимости стационарной скорости

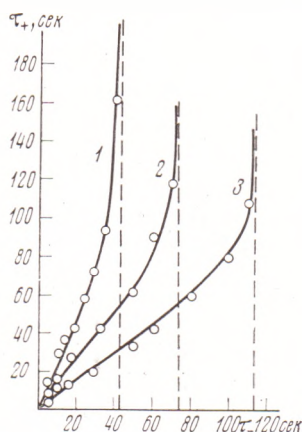


Рис. 3. Зависимость периода индукции воспламенения при эталонной температуре  $T_4 = 215^\circ\text{C}$  от времени обработки ( $1 - T_3 = 196^\circ$ ,  $2 - T_3 = 192^\circ$ ,  $3 - T_3 = 186^\circ\text{C}$ )

реакции от температуры (подробное описание опытов изложено в (1)): состояние  $o$  (рис. 1) соответствует ветви  $oa$  (рис. 2), т. е. состоянию под пределом воспламенения, ветвь  $cd$  (рис. 1) ветви  $cd$  (рис. 2), а скачкообразные переходы  $a \rightarrow b$ ,  $d \rightarrow o$  (рис. 1) — процессам воспламенения и погасания  $a \rightarrow b$ ,  $d \rightarrow e$  (рис. 2). Ветви  $ad$  (рис. 1) соответствует полученная экспериментально ветвь неустойчивых стационарных состояний  $ad$  на рис. 2.

Из вида соотношения для критического условия воспламенения следует также, что при любом фиксированном значении температуры катализатора, лежащем внутри интервала, ограниченного снизу критической температурой погасания, должна существовать критическая начальная концентрация. Так, например, при температуре  $T_4$ , если  $n_0 > [n]$ , реализуется процесс воспламенения, если  $n_0 < [n]$ , — процесс гибели активных центров (рис. 1).

Для подтверждения этого вывода был поставлен эксперимент, идея которого состоит в следующем. Выберем два значения температуры  $T_3$  и  $T_4$  таких, что  $T_4 > T_3$  (рис. 1). Пусть при температуре  $T_4$  (назовем ее эталонной) происходит воспламенение при начальной концентрации активных центров равной  $n_+$ . В ходе процесса воспламенения некоторая определенная концентрация  $n_+$  достигается за время  $\tau_+$  (назовем это время периодом индукции воспламенения). По достижению этой концентрации процесс воспламенения обрывается, концентрация  $n_+$  фиксируется, а температура катализатора становится равной  $T_3$ . Критическая концентрация, соответствующая этой температуре (назовем ее температурой обработки), больше  $n_+$  (рис. 1), следовательно, реализуется процесс гибели активных центров. В ходе этого процесса концентрация уменьшается от  $n_+$  до  $n_-$  за время  $\tau_-$  (назовем его временем обработки), после чего процесс обрывается, концентрация  $n_-$  фиксируется, а температура катализатора вновь становится равной  $T_4$ . Далее цикл повторяется. При постоянных значениях  $n_+$ ,  $T_3$ ,  $T_4$  изменение  $\tau_-$  приводит к изменению  $\tau_+$ , что и является источником информации об изменениях концентрации активных центров на поверхности катализатора.

Существует определенное время обработки  $\tau_-^*$  (назовем его критическим), после которого повышение температуры катализатора до эталонной не приводит к воспламенению — период индукции обращается в бесконечность. Очевидно, это соответствует достижению в ходе обработки такой концентрации активных центров, которая является критической для эталонной температуры (например, для температуры  $T_4$  это  $[n]$ ). Если же  $\tau_- > \tau_-^*$ , то на эталонной температуре реализуется процесс гибели активных центров.

Получим этот результат аналитически, используя решение уравне-



ния (3). Поскольку исследуется поведение системы в индукционный период, то, не теряя общности, можно положить  $n \ll n_0$ . Тогда уравнение (3) принимает вид:

$$dn/dt = fn \cdot n^2 - gn, \quad n|_{t=0} = n_0. \quad (4)$$

Решение этого уравнения:

$$n = \frac{p/n_0}{1 - (1 - p/n_0) e^{gt}}; \quad (5)$$

при  $p < n_0$  оно описывает процесс воспламенения, при  $p > n_0$  процесс гибели активных центров.

Используя (5), можно получить выражения для периода индукции и времени обработки:

$$\tau_+ = \frac{1}{g_4} \ln \frac{1 - p_4/n \cdot n_+}{1 - p_4/n \cdot n_-}; \quad \tau_- = \frac{1}{g_3} \ln \frac{p_3/n \cdot n_- - 1}{p_3/n \cdot n_+ - 1}. \quad (6)$$

Исключив  $n$ , найдем связь между  $\tau_+$  и  $\tau_-$ :

$$\tau_+ = -\frac{1}{g_4} \ln \left\{ a \left[ 1 - \left( 1 - \frac{1}{a} \right) e^{g_3 \tau_-} \right] \right\}. \quad (7)$$

Здесь  $a = \frac{1 - p_4/p_3}{1 - p_4/n \cdot n_+}$ . При  $\tau_- = \tau_-^*$   $\tau_+$  обращается в бесконечность.

Результаты эксперимента по указанной схеме для трех значений температуры обработки приведены на рис. 3. В соответствии с теорией при каждой температуре существует критическое время обработки. Период индукции воспламенения на эталонной температуре, соответствующий этому времени, обращается в бесконечность.

Изучение температурных зависимостей периода индукции и времени обработки позволило определить энергии активации реакций генерации и гибели активных центров  $E_i = 100$ ,  $E_g = 40$  ккал/моль.

Хотя полученные результаты согласуются с гипотезой о разветвленно-цепном механизме реакции окисления аммиака на платине, они представляют собой лишь первый шаг в раскрытии сложного механизма этого явления, весьма вероятно свойственного не только изучаемой реакции, но и другим сильно экзотермическим гетерогенно-каталитическим реакциям.

Отделение Института химической физики  
Академии наук СССР  
Черноголовка Московской обл.

Поступило  
8 I 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1958. <sup>2</sup> Сборн. Проблемы кинетики и катализа. Физика и физико-химия катализа, Изд. АН СССР, 1960. <sup>3</sup> Сборн. Химическая кинетика и цепные реакции, «Наука», 1966. <sup>4</sup> Л. Б. Гороховатский и др., Гетерогенно-гомогенные реакции, Киев, 1972. <sup>5</sup> В. В. Барелко, Ю. Е. Володин, ДАН, т. 241, 1373 (1973) \*. <sup>6</sup> Н. Н. Семенов, Цепные реакции, 1934. <sup>7</sup> Д. А. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике, «Наука», 1967.

\* В статье (<sup>5</sup>) на стр. 1374, строка 22 снизу, вместо напечатанного «в неизотермических условиях» следует читать: «в изотермических условиях»; на стр. 1375, строка 7 сверху, вместо напечатанного «и ему соответствует участок» следует читать: «и ему соответствует, следует участок».