

В. В. БАРЕЛКО, Ю. Е. ВОЛОДИН

О РАСПРОСТРАНЕНИИ ВОЛНЫ АКТИВНОСТИ ПО ПОВЕРХНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 11 III 1975)

В работах ⁽¹⁻³⁾ были обнаружены и исследованы явления самопроизвольного скачкообразного изменения активности катализатора (явления изотермического воспламенения и потухания), реализующиеся при достижении критических значений некоторых параметров (например, температуры катализатора). Было установлено, что в определенной области значений этих параметров катализатор может находиться в двух устойчивых стационарных состояниях: в состоянии малой, практически «нулевой» активности и в высокоактивном состоянии. Данная работа посвящена теоретическому исследованию вопроса о характере нестационарной перестройки, которая возникает, если на поверхности катализатора, находящемся в высокоактивном состоянии, образовать зону «нулевой» активности, или, наоборот, на катализаторе с «нулевой» активностью — зону высокоактивного состояния.

В соответствии с ⁽³⁾ уравнение, описывающее изменение во времени активности катализатора (изменение концентрации активных центров на поверхности катализатора), имеет вид:

$$\frac{dn}{dt} = w_0 + fn^\alpha(n_* - n) - gn^\beta, \quad (1)$$

где n — концентрация активных центров, t — время, w_0 — скорость реакции зарождения активности, f и g — константы скоростей соответственно реакций генерации и гибели активных центров обычного аррениусовского вида, n_* — максимальная концентрация активных центров. Рассматривается случай $\alpha > \beta$ (для определенности $\alpha = 2$, $\beta = 1$)

$$w_0 < {}^{1/2}fn_*^3. \quad (2)$$

При выполнении условия (2) катализатор может находиться в трех стационарных состояниях (см. рис. 1): в устойчивом стационарном состоянии «нулевой» активности, которому соответствует концентрация n_1 ; в устойчивом высокоактивном стационарном состоянии — n_3 , и в неустойчивом стационарном состоянии — n_2 .

Исследуется гетерогенно-каталитическая реакция на бесконечной нити катализатора (геометрия системы в данном рассмотрении не имеет значения). Принимается, что концентрации реагентов в газовой среде не влияют на значения констант скоростей в уравнении (1). Анализируется поведение системы после того, как в начальный момент катализатор искусственно выводится на одной своей части в состояние «нулевой» активности (n_1), а на другой — в высокоактивное состояние (n_3). Опираясь на формальную аналогию с явлениями распространения волн кинетического или диффузионного режимов ⁽⁴⁾, можно предсказать, что в указанных условиях должен сформироваться фронт концентраций активных центров, распространяющийся параллельно самому себе по поверхности катализатора с постоянной скоростью за счет диффузионного обмена активными центрами между зо-

нами n_1 и n_3 . Уравнение, описывающее процесс распространения волны активности, имеет следующий вид (в системе координат, связанной с фронтом):

$$D \frac{d^2 n}{dx^2} - u \frac{dn}{dx} + Q(n) = 0; \quad n|_{x=\infty} = n_1; \quad n|_{x=-\infty} = n_3, \quad (3)$$

где D — коэффициент поверхностной диффузии активных центров; u — скорость движения волны активности; $Q(n) = w_0 + fn^2(n_* - n) - gn$; n_1, n_3 — корни уравнения $Q(n) = 0$. Перейдя от переменных n и x к переменным $r = dn/dx$ и n , уравнение (3) сведем к виду:

$$D r \frac{dr}{dn} - ur + Q(n) = 0; \quad r \Big|_{n=n_1}^{n=n_3} = 0. \quad (4)$$

Принтегрировав уравнение (4) по всей ширине фронта (в границах n_1, n_3), получим выражение для скорости движения фронта в интегральном виде:

$$u = \frac{\int_{n_1}^{n_3} Q(n) dn}{\int_{n_1}^{n_3} r(n) dn}. \quad (5)$$

Из выражения (5) следует, что преобладание процесса образования активных центров над их гибелью в среднем по фронту ($\int_{n_1}^{n_3} Q(n) dn > 0$)

вызывает волну распространения по катализатору высокоактивного состояния (волну возбуждения активности), а преобладание гибели над образованием ($\int_{n_1}^{n_3} Q(n) dn < 0$) — волну распространения по катализатору «нулевой» активности (волну дезактивации). Равенство $\int_{n_1}^{n_3} Q(n) dn = 0$ является критическим условием смены направления движения фронта. При выполнении этого условия скорость движения фронта обращается в нуль и реализуется стационарный режим, при котором одна часть катализатора находится в высокоактивном состоянии, а другая — в состоянии «нулевой» активности. Решение уравнения (4) имеет следующий вид:

$$r = \sqrt{\frac{f}{2D}} (n_3 - n)(n - n_1). \quad (6)$$

Используя (6), получаем выражение для скорости:

$$u = \sqrt{2Df} ((n_3 + n_1)/2 - n_2). \quad (7)$$

Из (7) видно, что скорость распространения волны активности пропорциональна корню квадратному из произведения коэффициента диффузии на константу скорости генерации активных центров и разности полусуммы концентраций активных центров, соответствующих устойчивым стационарным состояниям катализатора, и концентрации в неустойчивом стационарном состоянии.

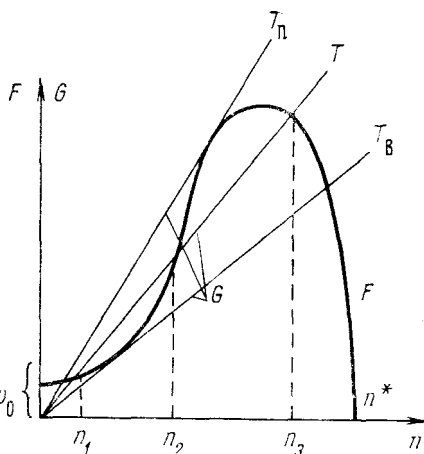


Рис. 1. Графическое определение стационарных состояний катализатора. T_n — температура погасания; T_B — температура самовоспламенения; $T_n < T_B$ — область неединственности стационарных состояний

Меняя величину и знак множителя $((n_3+n_1)/2-n_2)$ посредством, например, изменения температуры катализатора, от которой зависят все параметры уравнения (3), можно реализовать и волну возбуждения активности $((n_3+n_1)/2 > n_2)$, и волну дезактивации $((n_3+n_1)/2 < n_2)$.

Критическое условие смены направления движения фронта ($u=0$) в виде, разрешенном относительно параметров, представляет собой

$$^2/3fn_*^3 + 3w_0 - gn_* = 0. \quad (8)$$

Определим ширину фронта (область существенного изменения концентраций активных центров) как $\delta = (n_3 - n_1)/r_{\max}$, где $r_{\max}$ — максимальное значение градиента концентраций во фронте. Тогда выражение для ширины фронта записывается в виде

$$\delta = 4 \sqrt{\frac{2D}{f}} \frac{1}{n_3 - n_1}. \quad (9)$$

Таким образом, ширина фронта пропорциональна корню квадратному из отношения коэффициента диффузии к константе скорости генерации и обратно пропорциональна разности концентраций в устойчивых стационарных состояниях. Решение уравнения (3) имеет вид:

$$n = (n_3 + n_1 e^{ix/\delta}) / (1 + e^{ix/\delta}). \quad (10)$$

Из (10) следует, что профиль концентраций во фронте симметричен и $r_{\max}$ соответствует значению концентрации, равной $(n_1 + n_3)/2$. Из (7) и (9) следует, что скорости распространения волн активности и ширина фронта изменяются непрерывно вплоть до пределов самовоспламенения ($n_2 = n_1$) и потухания ($n_2 = n_3$). Скорость на пределах конечна и выражение для нее имеет следующий вид:

$$u = \pm 4D/\delta. \quad (11)$$

Необходимо отметить, что поскольку δ и u — макровеличины, которые в общем случае достаточно просто могут быть измерены экспериментально, то соотношение (11) дает средство измерения коэффициента поверхностной диффузии — одного из важнейших физических свойств активных центров.

Над пределом самовоспламенения и под пределом потухания, т. е. в той области значений параметров, в которой уравнение $Q(n) = 0$ имеет одно положительное решение, явления распространения волн активности возникают. Исчезают эти явления и при нарушении условий (2).

Чтобы сделать полученные соотношения более наглядными (в виде, разрешенном относительно параметров), рассмотрим случай $w_0 \ll ^{1/27}fn_*^3$. Тогда выражение для скорости распространения волны имеет вид

$$u = n_* \sqrt[4]{\frac{Df}{3}} \left(3 \sqrt{1 - \frac{4g}{fn_*^2}} - 1 \right); \quad (12)$$

для ширины фронта

$$\delta = 8 \sqrt{\frac{2D}{f}} \frac{1}{n_* (1 + \sqrt{1 - 4g/fn_*^2})}; \quad (13)$$

для критического условия смены направления движения фронта

$$g/f = ^{2/9}n_*^2; \quad (14)$$

для скорости на пределе самовоспламенения

$$u = n_* \sqrt{\frac{Df}{2}}; \quad (15)$$

для скорости на пределе потухания

$$u = -n \cdot \sqrt{\frac{Df}{8}}. \quad (16)$$

Необходимо отметить аналогию рассмотренного явления с диффузионным (цепным) распространением пламени (⁵, ⁶). Однако распространение волн активации и дезактивации катализатора и по природе, и по основным закономерностям принципиально отличаются от цепного горения.

Данная работа выдвигает задачу экспериментальной проверки теоретических выводов. Экспериментальные исследования явлений распространения волн активности являются перспективным путем раскрытия природы и изучения физических свойств активных центров катализатора.

В заключение хотелось бы указать на одно возможное практическое следствие предсказываемого явления. При получении окиси азота окислением аммиака наблюдается явление образования и перемещения темных пятен на раскаленных реакцией платиновых сетках (см., например, (⁷)). Весьма вероятно, что это явление можно объяснить, используя результаты, полученные в настоящей работе, а также в работе (⁴). Однако для однозначного ответа на этот вопрос необходимо специальное экспериментальное исследование.

Отделение Института химической физики
Академии наук СССР
Черноголовка Московской обл.

Поступило
11 III 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. В. Барелко, Кинетика и катализ, т. 14, 196 (1973). ² В. В. Барелко, Ю. Е. Володин, ДАН, т. 211, 1373 (1973). ³ В. В. Барелко, Ю. Е. Володин, ДАН, т. 216, 1080 (1974). ⁴ А. Г. Мержанов, В. В. Барелко и др., ДАН, т. 221, № 5 (1975). ⁵ Я. Б. Зельдович, Д. А. Франк-Каменецкий, ДАН, т. 19, 693 (1938). ⁶ В. Г. Воронков, Н. Н. Семенов, ЖФХ, т. 13, 1695 (1939). ⁷ M. A. Ervin, D. Luss, Chem. Eng. Sci., v. 27, 139 (1972).