

УДК 541.127

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. В. БАРЕЛКО, Ю. Е. ВОЛОДИН

О РЕАКЦИИ ЗАРОЖДЕНИЯ АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА

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

В работе ⁽¹⁾ рассматривалась феноменологическая модель реакции окисления NH_3 на Pt. В основу модели была положена гипотеза о разветленно-цепном механизме развития активных центров поверхности катализатора ⁽²⁾. Следствия модели были подтверждены в экспериментах ^(1, 2), проведенных с помощью компенсационного электротермографа ⁽³⁾.

Однако из модели вытекал один необычный вывод: ветвь неустойчивых стационарных состояний катализатора (ветвь *ab*, рис. 1) должна с ростом температуры асимптотически стремиться к некоторому не равному нулю значению концентрации активных центров n_i . Отсюда следовало, что при начальной концентрации активных центров меньше n_i воспламенение невозможно ни при каких температурах (катализатор не может приобрести активность, соответствующую ветви *ac*, и будет находиться в необратимо запассированном состоянии, соответствующем ветви *od*). Очевидно, что проверка этого вывода могла быть проведена в опытах по изучению влияния начальной концентрации активных центров на процесс воспламенения. Хотя в настоящее время природа активных центров еще не установлена, в ⁽¹⁾ удалось разработать экспериментальную схему для такого рода исследований, позволяющую проводить операции, фактически, непосредственно с активными центрами.

Она заключается в изучении зависимости периода индукции воспламенения (τ_+) от начальной концентрации активных центров, варьирование которой осуществляется изменением выдержки катализатора под пределом воспламенения, т. е. посредством варьирования времени гибели активных центров (τ_-). Исследования по такой схеме, начатые в ⁽¹⁾ для доказательства существования критических условий по начальной концентрации, продолжены в настоящей работе. Как и в работах ^(1, 2) все опыты проводились на платиновой нити диаметром 100 мк, при скорости набегающего потока реакционной смеси 15 см/сек.

Исследовались зависимости $\tau_+ = \tau_+(\tau_-)$ для различных температур воспламенения T_+ при фиксированной температуре гибели T_- . Было однозначно установлено, что для любого значения τ_- (т. е. при сколь угодно малой начальной концентрации активных центров) можно найти температуру T_- , выше которой происходит воспламенение. Таким образом, описанное выше следствие модели ⁽¹⁾ не подтвердилось. При этом была обнаружена характерная особенность зависимостей $\tau_+ = \tau_+(\tau_-)$ (см. рис. 2): оказалось, что существует некоторая температура T_+^* , при переходе через которую эти зависимости резко меняют свой характер. В области $T_+ < T_+^*$ периоды индукции стремятся к бесконечности при достижении некоторого критического значения $\tau_-^* = \tau_-^*(T_+)$, а в области $T_+ > T_+^*$ с ростом времени гибели периоды индукции асимптотически приближаются к конечному значению $\tau_-^* = \tau_-^*(T_-)$. Как видно из рис. 1, изменение вида зависимостей $\tau_+ = \tau_+(\tau_-)$ происходит настолько резко, что значение T_+^* можно определить с точностью 1–1,5°С. Согласно ⁽¹⁾, существование критического значения τ_-^* объясняется существованием критического значения начальной концентрации активных центров для определенной температуры: если кон-

центрация выше этого значения, то при данной температуре возникает процесс воспламенения; если ниже — реализуется процесс гибели активных центров. Однако, как выяснилось, такое объяснение справедливо только для области $T_+ < T_+^*$, в которой температура воспламенения однозначно связана со значением начальной концентрации. В области же $T_+ > T_+^*$ воспламенение происходит всегда независимо от начальной концентрации активных центров.

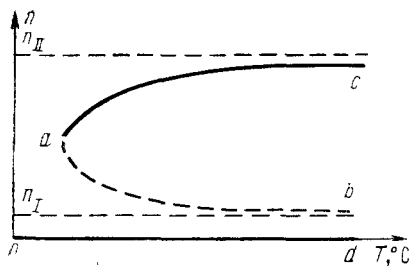


Рис. 1

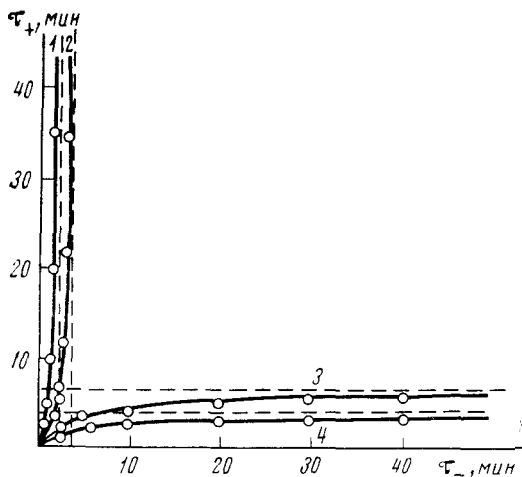


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость стационарной концентрации активных центров от температуры; $n_{II} \approx n_*$

Рис. 2. Зависимость периода индукции воспламенения (τ_+) от времени гибели (τ_-). 1 — $T_+ = 211^\circ$, 2 — $T_+ = 212^\circ$, 3 — $T_+ = 213^\circ$, 4 — $T_+ = 213,5^\circ$; скорость потока реакционной смеси 15 см/сек, $C_{NH_3} = 1$ об.%, $212^\circ < T_+ < 213^\circ$; $T_- = 206^\circ$

Обнаруженный факт получает объяснение, если ввести предположение о наличии реакции зарождения активных центров, существующей независимо от реакционных актов на них. С учетом этого предположения уравнение баланса активных центров принимает следующий вид:

$$\frac{dn}{dt} = W_0 + F(n) - G(n), \quad n|_{t=0} = n_0, \quad (1)$$

где W_0 — скорость зарождения, $F(n)$ — скорость генерации, $G(n)$ — скорость гибели. Следуя (1), рассмотрим случай, когда $F(n) = f \cdot n^2 (n_* - n)$, $G(n) = gn$, $n_0 \ll n_*$, $n \ll n_*$. Тогда (1) преобразуется к виду

$$\frac{dn}{dt} = W_0 + fn \cdot n^2 - gn, \quad n|_{t=0} = n_0. \quad (2)$$

Анализ уравнения (2) показывает, что действительно существуют две различные температурные области. Температура T_+^* , их разделяющая, определяется из условия $B=1$, где $B=4W_0fn_*/g^2$. В области $B < 1$ ($T < T_+^*$)

воспламенение происходит только при $n_0 > n_2$, где $n_2 = \frac{P}{2n_*} (1 + \sqrt{1-B}) -$

стационарное неустойчивое решение уравнения (2), $P=g/f$. Если $n_0 < n_2$, то воспламенение не происходит, концентрация активных центров уменьшается от n_0 до $n_1 = \frac{P}{2n_*} (1 - \sqrt{1-B})$ (n_1 — устойчивое стационарное решение

уравнения (2)). Закон изменения концентрации активных центров во времени при воспламенении ($n_0 > n_2$) и гибели ($n_0 < n_2$) имеет вид:

$$n = n_1 + \frac{n_2 - n_1}{1 - (1 - (n_2 - n_1) / (n_0 - n_1)) e^{g\sqrt{1-B}t}}. \quad (3)$$

В области $B > 1$ ($T > T_+^*$) воспламенение происходит при любой начальной концентрации активных центров и описывается следующим выражением:

$$n = \frac{P}{2n^*} \left[1 + \sqrt{B-1} \operatorname{tg} \left(\operatorname{arctg} \frac{(2n \cdot n_0/p) - 1}{\sqrt{B-1}} + \frac{g}{2} \sqrt{B-1} t \right) \right]. \quad (4)$$

Назовем область $B < 1$ областью вынужденного воспламенения, а область $B > 1$ областью самовоспламенения. Температура T_+^* является, таким образом, критической температурой самовоспламенения.

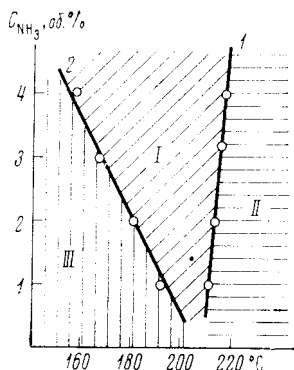


Рис. 3. Зависимости критических температур самовоспламенения (1) и погасания (2) от концентрации NH_3 . I — область вынужденного воспламенения; II — область самовоспламенения; III — область отсутствия видимой реакции

Случай $B=0$, рассмотренный в работе (1), лежит в области вынужденного воспламенения, т. е. является частным случаем исследуемой модели. Следовательно, все выводы, полученные в (1), в частности о связи периода индукции и времени гибели с температурами катализатора, остаются справедливыми и в данном случае.

Для сопоставления результатов анализа с данными эксперимента (рис. 2), используя (3) и (4), можно получить соотношения, связывающие период индукции воспламенения τ_+ со временем гибели τ_- .

Эти соотношения качественно совпадают с экспериментально наблюдавшимися.

В области $B < 1$ период индукции τ_+ обращается в бесконечность при критическом значении времени гибели τ_-^* :

$$\tau_-^* = \frac{1}{2 \sqrt{g_-^2 - 4W_0 f_- n_-}} \ln \frac{(n_2 - n_{2+})(n_+ - n_{1-})}{(n_{2+} - n_{1-})(n_2 - n_+)} \quad (5)$$

Здесь n_{2-} ; n_{1-} ; n_{2+} ; n_{1+} — стационарные решения уравнения (2), индексы «+» и «-» соответствуют значениям температуры катализатора при воспламенении T_+ и гибели T_- , n_+ — значение концентрации в конце периода индукции. В области $B > 1$ с увеличением времени гибели период индукции стремится к постоянному значению τ_+^* :

$$\tau_+^* = \frac{2}{\sqrt{4W_0 f_+ n_- - g_+^2}} \left[\operatorname{arctg} \frac{2n \cdot n_{1+} - f_+ - g_+}{\sqrt{4W_0 f_+ n_- - g_+^2}} - \operatorname{arctg} \frac{2n \cdot n_{1-} - f_+ - g_+}{\sqrt{4W_0 f_+ n_- - g_+^2}} \right]. \quad (6)$$

Обнаруженный факт изменения зависимости $\tau_+ = \tau_+(\tau_-)$ при достижении критической температуры самовоспламенения позволил определить эту температуру экспериментально с точностью $1-1,5^\circ$. На рис. 3 приведены результаты измерения критических температур самовоспламенения и погасания в зависимости от концентрации NH_3 . Из рисунка видно, что критическая температура самовоспламенения (кривая 1) растет, а критическая температура погасания (кривая 2) уменьшается с увеличением концентрации почти по линейным законам. В области, заключенной между этими кривыми (область I), катализатор может находиться в двух устойчивых стационарных состояниях: состоянии высокой активности и состоянии низкой, практически «нулевой» активности. Область I можно назвать областью вынужденного воспламенения. Области II и III соответствуют единственному стационарному состоянию катализатора: II — область самовоспламенения (высокая активность катализатора), III — область отсутствия заметной реакции («нулевая» активность катализатора). Как видно, область I имеет форму клина — с уменьшением концентрации NH_3 температуры самовоспламенения и погасания сближаются. Вопрос о положении острия клина представляет большой интерес для понимания явления в це-

лом. На данном этапе прямое экспериментальное определение положения острия провести не удалось из-за ограничений по чувствительности прибора (результаты экстраполяции не могут считаться убедительными). Принципиально возможны три случая. Первый — под острием находится новая область, в которой исчезают критические явления и скорость реакции непрерывно меняется при изменении температуры катализатора. Второй — область под острием охвачена областью *III* — т. е. существует область концентраций, в которой ни при каких температурах катализатора нет видимой реакции. И, наконец, третий — острие лежит на оси абсцисс, т. е. вплоть до нулевой концентрации существуют критические условия воспламенения и погасания.

Решение вопроса о реакции зарождения активных центров, происходящей независимо от реакционных актов на них, представляет собой веский довод в пользу справедливости развиваемой концепции о разветвленно-цепном механизме реакции окисления NH_3 на Pt и является одним из первых шагов в выяснении природы активных центров.

Отделение Института химической физики
Академии наук СССР
Черноголовка Московской обл.

Поступило
11 III 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. В. Барелко, Ю. Е. Володин, ДАН, т. 216, 1080 (1974). ² В. В. Барелко, Ю. Е. Володин, ДАН, т. 211, 1373 (1973). ³ Л. Б. Машкинов, Ю. Е. Володин и др., Приборы и техн. эксп., № 3 (1975).