

УДК 541.127

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. А. ЖУКОВ, В. В. БАРЕЛКО

НЕЕДИНСТВЕННОСТЬ СТАЦИОНАРНЫХ СОСТОЯНИЙ КАТАЛИЗАТОРА И АУТОКОЛЕБАНИЯ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛЕНА НА ПЛАТИНЕ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 19 II 1976)

Данная работа посвящена исследованию неединственности стационарных состояний катализатора, критических явлений самопроизвольного изменения его активности и автоколебаний активности катализатора, обнаруженных в реакции окисления этилена на платине.

Изучение этой реакции проводилось методом компенсационной электротермографии, позволяющим подавить влияние тепловых факторов на

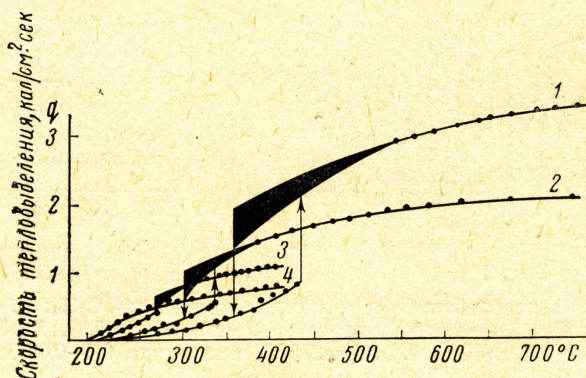


Рис. 1. Зависимость от температуры катализатора стационарной скорости reactionного тепловыделения при окислении этилена на платине чистым кислородом. 1 — $C_{C_2H_4} = 2$ об.%; 2 — 1%; 3 — 0,5%; 4 — 0,3%

протекание исследуемых нестационарных процессов (^{1, 2}). Реакционная смесь формировалась из технически чистых этилена (содержание этилена 99,9%) и кислорода (99,5%) и без дополнительной очистки направлялась в ячейку прибора, в которой располагался датчик, выполненный в виде платиновой нити диаметром 10^{-2} см. Скорость обтекания датчика реакционным потоком составила 15 см/сек. Исследовались зависимости стационарной активности датчика-катализатора от температуры катализатора ($T < 800^\circ\text{C}$) и от концентрации этилена ($0,3\% \leq C_{C_2H_4} \leq 3\%$), а также изменения активности во времени в нестационарных процессах. Мерой активности служила скорость выделения reactionного тепла на поверхности датчика (¹). Химический анализ продуктов реакции не проводился, поскольку известно, что данная реакция — реакция глубокого окисления (³).

Измеренные в опытах зависимости стационарных скоростей reactionного тепловыделения от температуры катализатора для различных концентраций горючего приведены на рис. 1. Из рисунка видно, что в данной реакции при фиксированной концентрации реагентов так же, как и в случае окисления аммиака (⁴), существует интервал температур, которо-

му отвечает неединственность стационарных состояний катализатора и который ограничен температурами воспламенения (T_v) и потухания (T_n) активности катализатора. Характер протекания во времени процессов воспламенения и погасания в данной реакции аналогичен наблюдаемому в реакции окисления аммиака. В исследованной реакции также обнаружено действие эффекта «памяти» (⁵), существование областей вынужденного воспламенения и самовоспламенения (⁶). Таким образом, ранее по-

лученная картина явления качественно воспроизводится в этой новой реакционной системе с некоторыми количественными изменениями. К ним следует отнести смещение температур воспламенения в область более высоких температур с одновременным усилением их зависимости от концентрации горючего (с увеличением

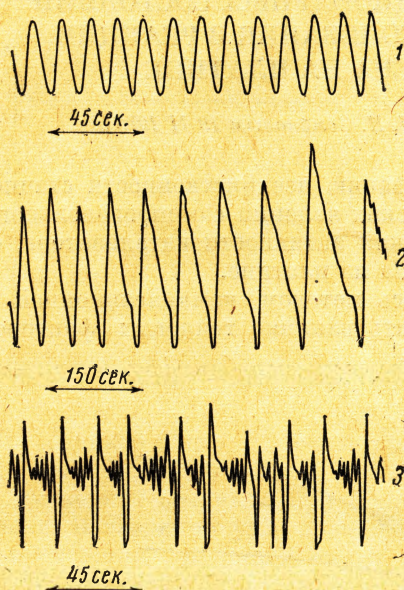


Рис. 2

Рис. 2. Примеры автоколебаний в реакции окисления C_2H_4 : 1 — $C_2H_4=1$ об.%, $T=330^\circ$, амплитуда $0,95-1,1$ кал/см².сек; 2 — $C_2H_4=2$ об.%, $T=390^\circ$, амплитуда $1,80-2,15$; 3 — $C_2H_4=0,5$ об.%, $T=275^\circ$ С, амплитуда $0,4-0,65$ кал/см².сек

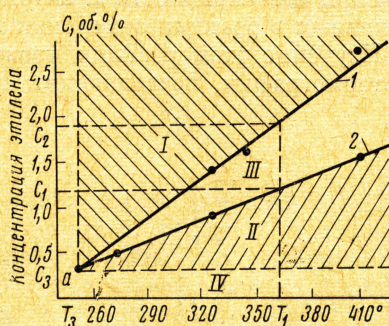


Рис. 3

Рис. 3. Характерные области протекания реакции окисления этилена в плоскости параметров $C_{C_2H_4}-T$. 1 — зависимость $T_n=T_n(c)$, 2 — зависимость $T_v=T_v(c)$. Область, соответствующая единственному низкоактивному (I) и высокоактивному (II) состояниям катализатора; III — область неединственности стационарных состояний катализатора; IV — область отсутствия критических явлений

концентрации этилена от 0,5 до 2 об. % температура воспламенения изменяется от 275 до 470° С), уменьшение характерных времен развития процесса воспламенения (вместо минут в случае аммиака секунды в данной системе) и некоторые другие. Однако наряду с общими чертами в новой системе обнаружены принципиальные особенности.

Установлено, что под пределом воспламенения окисление этилена, в отличие от аммиака, протекает с заметной скоростью. Скорость подпределной реакции пропорциональна аррениусовскому множителю с энергией активации порядка 8 ккал/моль и обратно пропорциональна концентрации этилена во всем исследованном интервале концентраций. Последнее означает, что процесс воспламенения сопровождается скачкообразным изменением эффективного порядка реакции по этилену от минус первого (под пределом) до плюс первого (в диффузионном режиме).

При концентрации этилена около 0,3 об. % петля гистерезиса полностью сжимается: температуры воспламенения и погасания принимают одинаковые значения. При дальнейшем уменьшении концентрации неединственность стационарных состояний исчезает, а критические явления вырождаются.

Обнаружено, что процесс воспламенения заканчивается установлением состояния, скорость реакции в котором во времени претерпевает периодические изменения. Такая колебательная неустойчивость возникает в высокоактивном состоянии катализатора в достаточно широком температурном интервале. Область существования автоколебаний на рис. 1 обозначена зачернением, при этом размер зачернения по вертикали равен амплитуде колебаний. Как видно, автоколебательные режимы существуют вплоть до температур погасания, при этом с увеличением температуры амплитуда автоколебаний уменьшается и колебания постепенно исчезают. С увеличением концентрации этилена амплитуда колебаний имеет тенденцию к возрастанию. В зависимости от значений параметров колебания могут быть близки к гармоническим (рис. 2, 1), или иметь ярко выраженный релаксационный характер (рис. 1, 2). По мере приближения к условиям вырождения критических явлений ($C=0,5$ об.%) наблюдаемые предельные циклы приближаются к нижнему устойчивому стационарному состоянию и представляют собой последовательное чередование вспышек и погасаний активности (рис. 2, 3). Под пределом вырождения критических явлений автоколебания отсутствуют.

Из рис. 1 можно усмотреть, что температура погасания растет с увеличением концентрации этилена. Полученная зависимость $T_{\text{п}}=T_{\text{п}}(c)$ приведена на рис. 3, 1. Пересечение этой кривой с кривой $T_{\text{в}}=T_{\text{в}}(c)$ (рис. 3, 2) происходит в точке *a* (рис. 3), координаты которой соответствуют условиям вырождения критических явлений. С помощью этих кривых вся плоскость параметров на рис. 3 разбивается на ряд характерных областей протекания реакции. Сравнение с аналогичным рисунком, полученным при исследовании окисления аммиака (6), иллюстрирует различие в поведении функций $T_{\text{п}}=T_{\text{п}}(c)$. Такой характер зависимости $T_{\text{п}}=T_{\text{п}}(c)$ для реакции окисления этилена приводит к появлению еще одной новой особенности. Неединственность стационарных состояний и сопутствующие ей критические и гистерезисные явления должны возникать в этом случае не только при движении по температуре с фиксацией концентрации горючего, но и при движении по концентрации при фиксированной температуре. Это легко понять из рассмотрения рис. 3, из которого следует, что не только горизонтальные сечения (фиксированный параметр — концентрация) для $C>C_2$ пересекают область неединственности стационарных состояний (область III), но и вертикальные сечения (фиксированный параметр — температура) для $T>T_2$ также пересекают всю эту область. Таким образом, если в эксперименте зафиксировать температуру (например, $T=T_1$) и двигаться снизу вверх по концентрации, то при $C=C_2$ должен реализоваться скачкообразный переход из высокоактивного состояния в состояние низкой активности (погасание). Движение же в обратном направлении должно приводить к скачкообразному возрастанию активности (воспламенение) при концентрации меньшей, а именно при $C=C_1$. Проведение такого эксперимента подтвердило справедливость предположения. Результаты этих опытов для двух температур катализатора приведены на рис. 4. Протекание во времени процессов воспламенения и погасания

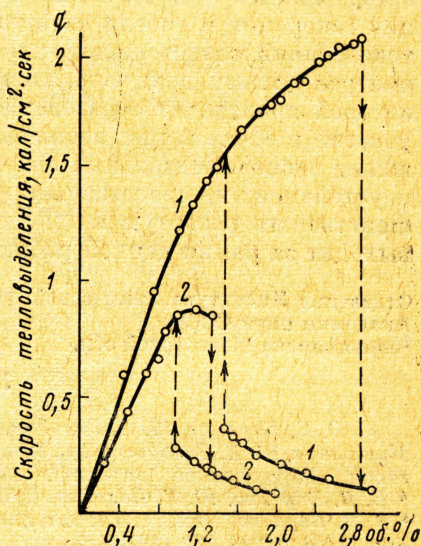


Рис. 4. Критические явления, возникающие при изменении параметра $C_{\text{сн}}$ и зафиксированном параметре T . 1 — $T=406^\circ\text{C}$; 2 — $T=354^\circ\text{C}$

имеет ярко выраженный самоускоряющийся характер, аналогичный подобным процессам при фиксированной концентрации.

В заключение укажем, что существование в данной реакции критических явлений нового вида при сохранении ранее обнаруженных могут быть объяснены в рамках предложенной в ⁽⁴⁾ теоретической модели, так как для теоретического получения из нее подобного эффекта достаточно предположить существование определенного соотношения порядков реакций генерации и гибели активных центров по этилену. Появление же автоколебаний свидетельствует о том, что механизм образования активных центров должен включать, по крайней мере, одну новую стадию, в ходе которой происходит образование промежуточной частицы, принимающей участие в образовании активного центра в последующих актах. Обнаружение экспериментальных фактов, связанных с явлениями колебательной неустойчивости, представляет собой информацию, позволяющую усовершенствовать развитую в ⁽⁴⁾ гипотетическую модель. Однако этот вопрос выходит за рамки данной работы.

Отделение Института химической физики
Академии наук СССР
Черноголовка Московской обл.

Поступило
19 II 1976

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. В. Барелко, Ю. Е. Володин, Кинетика и катализ, т. 17, 112 (1976). ² Л. Б. Машкинов, Ю. Е. Володин и др., Приборы и техн. эксп., № 3, 240 (1975). ³ Л. Я. Марголис, Гетерогенное каталитическое окисление углеводов, «Химия», 1967.
⁴ В. В. Барелко, Ю. Е. Володин, ДАН, т. 211, 1373 (1973); ДАН, т. 216, 1080 (1974).
⁵ В. В. Барелко, Кинетика и катализ, т. 14, 196 (1973). ⁶ В. В. Барелко, Ю. Е. Володин, ДАН, т. 223, 362 (1975).