

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

**ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛІТИЧНІ ПРОЦЕСИ ОКИСНЕННЯ
МАЛИХ МОЛЕКУЛ. КІНЕТИЧНІ РІВНЯННЯ І МЕХАНІЗМИ**

Діюк В.Є., Болдирєва О.Ю., Лісняк В.В.

НАВЧАЛЬНО-МЕТОДИЧНИЙ ПОСІБНИК

Київ 2011

Гетерогенно-каталітичні процеси окиснення малих молекул. Кінетичні рівняння і механізми. Навчально-методичний посібник / Упорядн. В.Є.Діюк, О.Ю.Болдирєва, В.В.Лісняк, Київ, 2011, 45 с.

Рецензент О.В. Іщенко, д.х.н., професор

Затверджено вченою радою хімічного факультету
(протокол №7 від 15 березня 2011 року)

ВСТУП

Кінетичне дослідження будь-якого гетерогенно-каталітичного процесу можна розділити на два етапи. Перший етап є поєднанням експериментального визначення швидкості, її залежності від умов проведення процесу та її математичного опису. Проведення лише цього етапу є, в переважній кількості випадків, достатнім для моделювання й оптимізації процесу.

Другий етап полягає у з'ясуванні механізму процесу, визначенні кінетичних параметрів окремих стадій та дослідженні зв'язку цих параметрів з властивостями реагентів та природою процесу. Кінцева мета цих узагальнень – побудова теорії реакційної здатності, що дозволяє передбачати механізм реакції і значення кінетичних параметрів.

З точки зору першого етапу дослідження, безпосередньою задачею є одержання даних швидкості, або ступеней перетворення як функцій параметрів процесу. Параметрами процесу як правило виступають вихідні концентрації, температура, іноді тиск та час контакту (для каталітичних процесів); причому в кожній серії дослідів необхідно змінювати лише один параметр. Надійність і відтворюваність одержаних результатів залежать від постійності всіх вище названих параметрів, а у випадку гетерогенно-каталітичного процесу ще й від незмінності активності каталізатора впродовж реакції.

В даному посібнику розглянуто підходи щодо знаходження механізму, що адекватно описує експериментальні дані. Систематизовано найрозповсюдженіші варіанти механізмів, які описують гетерогенно-каталітичні процеси окиснення. Проаналізовано їхнє застосування в залежності від природи реагентів, каталізатора, концентрацій та температури. Обговорено причини зміни механізму при зміні експериментальних умов.

1. Особливості перебігу гетерогенно-каталітичних процесів

Як відомо, кінетичні закономірності багатостадійних процесів, до яких належать і гетерогенно-каталітичні процеси, є досить складними. Одержання точних концентрацій всіх учасників та швидкостей всіх стадій таких процесів в будь-який момент часу можливе лише для деяких кінетичних схем (наприклад, послідовних реакцій першого порядку). В переважній більшості випадків точні розв'язки системи диференціальних рівнянь є або неможливими, або дуже складними. Ці труднощі можна подолати якщо проводити процес в *стаціонарному* режимі.

З іншого боку, застосування методу стаціонарних концентрацій дозволяє суттєво спростити одержання загального рівняння швидкості, оскільки дає можливість перейти від системи, що містить диференціальні рівняння, до системи алгебраїчних рівнянь. Таке спрощення тим відчутніше, чим більше проміжних сполук (форм каталізатора) містить кінетична схема. Крім того, якщо кінетична схема містить хоча б одну бімолекулярну стадію, одержати загальне рівняння швидкості в аналітичному вигляді неможливо без застосування методу стаціонарних концентрацій. Підсумовуючи, необхідно зазначити, що кінетика будь-якого процесу, що має декілька послідовних стадій (гетерогенні процеси належать саме до таких), може бути описана в явному вигляді (одержані точні аналітичні вирази для швидкості) лише у *стаціонарному наближенні*. В системі послідовних стадій часто є стадія, що має константу швидкості набагато меншу за всі інші стадії. Така стадія називається *лімітуючою*.

1.1. Стадії гетерогенно-каталітичного процесу

Гетерогенно-каталітичний процес за участю твердого пористого каталізатора, який має зовнішню та внутрішню (утворюється порами каталізатора) поверхню, можна представити на прикладі такої сукупності стадій:

1. Дифузія реагентів з потоку до зовнішньої поверхні каталізатора.
2. Дифузія реагентів від зовнішньої до внутрішньої поверхні (в середину пор каталізатора).
3. Активована (хімічна) адсорбція одного чи декількох реагентів на зовнішній та внутрішній поверхні каталізатора.
4. Хімічна реакція (перегрупування атомів) між адсорбованими реагентами, або між адсорбованим та неадсорбованим реагентом з утворенням комплексу каталізатор-продукт.
5. Десорбція продукту та регенерація активного центру каталізатора.
6. Дифузія продуктів в порах до зовнішньої поверхні.

7. Дифузія продуктів в об'єм потоку.

Стадії 1,2,6,7 – є фізичними процесами, що визначаються законами масопереносу, стадії 3,4,5 належать до поверхневих явищ, а їхня швидкість визначається хімічними властивостями як реагентів, так і поверхні каталізатора. Розглядаючи перебіг гетерогенно-каталітичного процесу в стаціонарному стані, треба відзначити, що будь-яка з цих стадій може бути лімітуючою, тобто визначати загальну швидкість і механізм реакції. Виходячи з природи лімітуючої стадії розрізняють такі основні області перебігу реакції: зовнішньодифузійну, внутрішньодифузійну, кінетичну (внутрішньо- та зовнішньокінетичну).

Оскільки нас цікавлять саме кінетичні закономірності гетерогенно-каталітичного процесу, то першочерговою задачею є створення умов за яких швидкості всіх фізичних процесів (стадії 1,2,6, та 7) є значно вищими за швидкості хімічних перетворень (стадії 3,4 та 5).

Основою кінетики реакцій за участю твердих тіл є закон діючих поверхонь, аналогічний закону діючих мас у гомогенній кінетиці (основний постулат хімічної кінетики). Згідно закону діючих поверхонь, швидкість реакції

$$v_1A_1+v_2A_2+\dots+\gamma_1A'_1+\gamma_2A'_2+\dots=v'_1P_1+v'_2P_2+\dots+\gamma'_1P'_1+\gamma'_2P'_2+\dots \quad (1.1)$$

пропорційна добуткам часток поверхні (для адсорбованих реагентів) та парціальних тисків (для реагентів, що реагують з газової фази) в певних степенях:

$$r = k\theta_{A_1}^{n_1}\theta_{A_2}^{n_2}\dots p_{A'_1}^{m_1} p_{A'_2}^{m_2} \dots \quad (1.2)$$

Реагенти A_i реагують в адсорбованому стані, а A'_i безпосередньо з газової фази; продукти P_i утворюють проміжні адсорбційні комплекси, а P'_i виділяються безпосередньо в газову фазу.

Рівняння (1.2) справедливо, коли реакція (1.1) не супроводжується збільшенням кількості молей, тобто $\Delta v=v'_1+v'_2+\dots+\gamma'_1+\gamma'_2-v_1-v_2-\dots-\gamma_1-\gamma_2\leq 0$. Якщо в результаті реакції (1.1) відбувається збільшення кількості молей в системі ($\Delta v>0$), то в рівнянні швидкості має бути присутня частка вільної поверхні (θ_0):

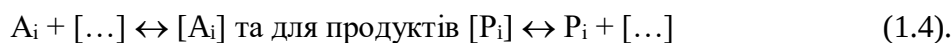
$$r = k\theta_{A_1}^{n_1}\theta_{A_2}^{n_2}\dots p_{A'_1}^{m_1} p_{A'_2}^{m_2} \dots \theta_0^{\Delta v} \quad (1.3)$$

Значення v_i , γ_i , v'_i та γ'_i залежать від механізму процесу і можуть бути визначені при кінетичному дослідженні.

Рівняння (1.2) та (1.3) справедливі за будь-яких варіантів адсорбції (частинка займає одне місце, або дисоціює), але адсорбція має підкорятися теорії Ленгмюра, тобто відбуватися в *ідеальному адсорбованому шарі*. Одержання загального рівняння швидкості процесу перш за все пов'язано з переходом від залежностей $r=f(\theta)$ до $r=f(p_i)$ або $r=f(c_i)$, де p_i і c_i – парціальні тиски і концентрації учасників процесу, відповідно. Крім того, розгляд хімічного

процесу (1.1) як сукупності послідовних стадій адсорбції, поверхневої реакції та десорбції, дає можливість одержати загальне рівняння швидкості за різних варіантів лімітуючої стадії.

За умов лімітування поверхневої реакції (стадія 4), швидкість процесів адсорбції і десорбції є набагато вищою, ніж хімічної реакції, що означає досягнення адсорбційної рівноваги в кожному момент часу:



Тому, кожному парціальному тиску учасників процесу (p_i) відповідає квазірівноважний стан, що характеризується певними ступенями заповнення поверхні (θ) для всіх учасників процесу:

$$K_i = \frac{\theta_i}{p_i(1 - \sum_i \theta_i)} \quad (1.5).$$

Розглянемо реакцію другого порядку, що не веде до збільшення кількості молей. Якщо в реакції беруть участь два реагенти (A_1 і A_2), причому один з них (A_1) реагує з адсорбованого стану, а інший (A_2) з газової фази, то загальне рівняння для швидкості процесу згідно з (1.2) має вигляд:

$$r = k\theta_{A_1} p_{A_2} \quad (1.6).$$

Замінюючи величину θ_{A_1} за допомогою рівняння (1.5), остаточно маємо:

$$r = \frac{kK_1 p_{A_1} p_{A_2}}{1 + \sum_i K_i p_i} \quad (1.7).$$

Необхідно зазначити, що рівняння (1.7) одержано з урахуванням можливої адсорбції всіх (i - штук) речовин, що присутні в газовій суміші з парціальними тисками p_i . Адсорбція кожного з компонентів характеризується відповідними константами адсорбції K_i .

Якщо реакція відбувається між двома реагентами лише в адсорбованому шарі (міцна адсорбція двох реагентів), то рівняння швидкості стають складнішими:

$$r = k\theta_{A_1} \theta_{A_2} \quad (1.8),$$

$$r = \frac{kK_1 K_2 p_{A_1} p_{A_2}}{\left(1 + \sum_i K_i p_i\right)^2} \quad (1.9).$$

Як буде показано далі, рівняння (1.7) та (1.9) є типовими прикладами загальних кінетичних рівнянь, які одержуються для процесів гетерогенно-каталітичного окиснення, в залежності від того чи відбувається реакція між адсорбованими частинками, чи в реакції беруть участь реагенти з газової фази.

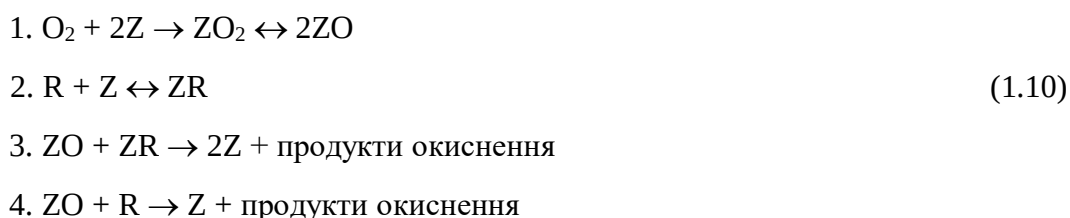
1.2. Механізми реакцій каталітичного окиснення

Механізм будь-якого каталітичного перетворення, можна віднести до одного з двох типів механізмів. Перший з них передбачає наявність декількох послідовних чи паралельних стадій в результаті яких можуть утворюватися і руйнуватися проміжні сполуки реагентів з каталізатором. Такий механізм називають стадійним. Згідно другому механізму, реакція перебігає в одну стадію, а участь каталізатора полягає в утворенні та стабілізації активного комплексу з реагентами. При утворенні активного комплексу відбувається лише ослаблення та деформація існуючих зв'язків для легшого утворення продуктів. Такий механізм звичайно називають деформаційним чи одностадійним, або механізмом прямого каталізу.

Енергія активації і ентропія активації менші для деформаційного механізму, внаслідок зв'язування і взаємного впливу реагентів при утворенні активного комплексу з каталізатором. В результаті, деформаційний механізм, якщо він є можливим, переважає за низьких, а стадійний механізм за високих температур.

Для переважної більшості реакцій каталітичного окиснення доведено, що вони відбуваються за стадійною схемою. До таких реакцій належать процеси окиснення водню, карбон монооксиду, аміаку, органічних речовин тощо.

Для реакцій каталітичного окиснення на поверхні незмінного складу можна запропонувати таку найпростішу схему, що визначає кінетику реакції:



де Z – вільне місце (активний центр) на поверхні каталізатора, R – речовина, що окислюється, ZO і ZR – адсорбовані частинки кисню та речовини, що окиснюється, відповідно.

Незважаючи на всю спрощеність даної схеми (наявність лише двох проміжних сполук), її можна вважати загальною схемою для опису кінетики гетерогенно-каталітичного окиснення. Багато варіантів можна отримати з даної схеми вибираючи відповідні стадії, або вводячи стадії утворення різних проміжних сполук.

Користуючись даною схемою, варіанти механізмів окиснення можна поділити на механізми змінного окиснення відновлення (механізм Ілі-Ріділа) і механізми “асоціативного” типу (механізм Ленгмюра-Хіншельвуда). Так, якщо вибирати 1 та 4 стадії, то отримаємо найпростіший варіант механізму окиснення-відновлення поверхні каталізатора, що є широко

розповсюдженим при описанні кінетики процесів каталітичного окиснення. Легко переконатися, що цьому варіанту механізму відповідає загальне рівняння (1.7) При наявності механізму типу змінного окиснення-відновлення, швидкості окремих стадій окиснення і відновлення для стаціонарного стану каталізатора в умовах реакції повинні співпадати зі швидкістю каталітичної реакції. Для цього механізму окиснення повинно перебігати за участю кисню поверхні каталізатора. Питомі каталітичні активності каталізаторів повинні визначатися енергією зв'язку кисню з поверхнею каталізатора.

Вибираючи 1, 2 та 3 стадії схеми (1.10), одержимо найпростіший варіант так званого асоціативного механізму, що передбачає реакцію в поверхневому шарі між адсорбованими реагентами.

Асоціативний механізм оснований на взаємній залежності процесів взаємодії реагентів і каталізатора, наприклад в результаті протилежних електронних переходів. Тому реакція, що перебігає за асоціативним механізмом не повинна мати велику енергію активації (порівняно з механізмом змінного окиснення-відновлення) і, таким чином, асоціативний механізм буде переважати за низьких температурах. Для асоціативного механізму характерні рівняння типу (1.9).

1.3. Одержання загального рівняння швидкості гетерогенно-каталітичного процесу

Існує два підходи щодо одержання загального рівняння швидкості та вибору механізму каталітичної реакції. Перший підхід ґрунтується на підборі і перевірці адекватності кінетичних схем, що вибираються виходячи з відомостей про особливості перебігу реакції (пряма кінетична задача). Для обраної за певними міркуваннями схеми виводиться загальне кінетичне рівняння, яке і порівнюється з експериментальними даними. Перевірка адекватності іноді здійснюється шляхом побудови відповідних залежностей в лінеаризованих координатах, а також основана на аналізі значень констант швидкості, які одержані для окремих стадій за допомогою обраного рівняння. Дуже часто експериментальні дані належать лише до частинного випадку (наприклад, надлишок одного з компонентів), тому вводяться певні умови (співвідношення швидкостей стадій) в загальне кінетичне рівняння, що веде до його спрощення. Особливостями цього підходу є порівняно невелика кількість експериментальних даних, що необхідна для обробки, та не зовсім чіткі критерії щодо того, яку схему слід вважати більш адекватною, внаслідок існування рівнянь однакового виду для різних кінетичних схем.

Другий підхід потребує значно більшої кількості експериментальних даних на основі яких і виводиться загальне кінетичне рівняння (зворотна кінетична задача). В рамках цього підходу, порівняно з попереднім, одержується дійсно загальне кінетичне рівняння, а не

частинний випадок. Отже, можливі неоднозначності пов'язані лише з пошуком кінетичної схеми, відповідної до загального рівняння швидкості.

Розглянемо другий підхід більш детально.

Щоб отримати сумарне рівняння швидкості реакції (r) між двома реагентами A_1 і A_2 , згідно другого підходу, треба мати чотири серії залежностей.

Першу серію складають залежності $r=f(c(A_1))$ при різних початкових концентраціях компоненту A_1 та однаковій надлишковій концентрації A_2 . Концентраційні умови першої серії можна представити так: $c_0(A_1) \neq \text{const}$, $c_0(A_1) \ll c_0(A_2)$. Перша серія дає залежність перебігу реакції (залежності порядку, констант і т.д.) від концентрації саме компонента A_1 .

Другу серію складають залежності $r=f(c(A_1))$, які одержані при однаковій початкових концентраціях компоненту A_1 та різних надлишкових концентраціях A_2 . Умови другої серії виражаються так: $c_0(A_1) = \text{const}$, $c_0(A_1) \ll c_0(A_2)$. Друга серія дає залежності порядку та констант, які одержані в першій серії, від концентрації компонента A_2 . Таким чином, після проведення першої та другої серії одержується загальне рівняння залежності швидкості реакції від концентрації компонентів A_1 і A_2 .

Третя і четверта серії, з точки зору компонентів A_1 та A_2 , є “дзеркальними” першій і другій серіям, відповідно. Необхідність проведення третьої та четвертої серії пов'язана із визначенням механізму взаємодії реагентів з каталізатором, одержанням інформації щодо легкості утворення та будови адсорбційних комплексів у випадку кожного реагенту. Якщо, наприклад, загальні рівняння швидкості, одержані після першої і другої та третьої і четвертої серій співпадають, то це вказує на практично однакову здатність реагентів A_1 та A_2 щодо утворення адсорбційних комплексів та однакову їхню здатність у подальшій взаємодії. Якщо ж одержані рівняння не співпадають, то це вказує (у випадку широкого концентраційного інтервалу досліджень) на існування двох механізмів процесу та різні “адсорбційні” властивості реагентів.

Як правило, і це показано на великій кількості експериментальних даних, загальні залежності швидкості реакції від концентрації можуть бути представлені у вигляді відношення двох функцій, кожна з яких є степеневою залежністю від концентрації:

$$r = -\frac{dc_{A_1}}{d\tau} = \frac{f_1(c_{A_1})}{f_1'(c_{A_1})} \quad (1.11)$$

Залежності, що одержують в першій серії можуть мати різний вигляд (виходячи з максимального ступеня функцій); в координатах $r=f(c)$ їх зручно розділити на чотири типи (рис. 1).

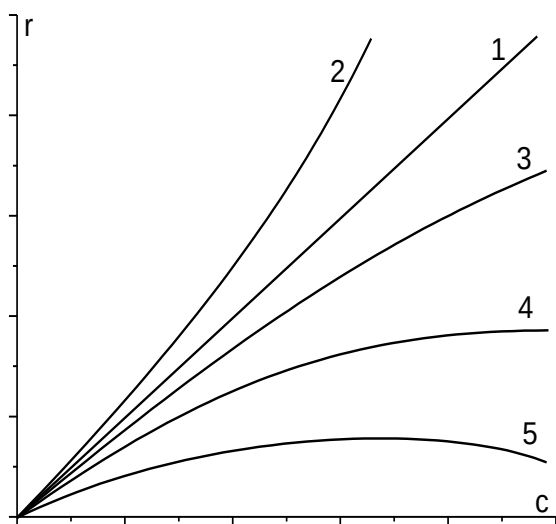


Рис. 1. Типовий вигляд залежностей швидкості складної реакції від концентрації.

Відносно прямої (1), що відповідає першому порядку реакції, крива (2) є більш “крутою”, що вказує на сумарний порядок реакції більший за одиницю (наприклад, випадок, коли ступінь знаменника дорівнює нулю). Криву (2) можна описати поліномом виду:

$$r = -\frac{dc_{A_1}}{d\tau} = \text{const}_1 c_{A_1} + \text{const}_2 c_{A_1}^2 + \dots \quad (1.12)$$

Для знаходження констант, що входять до складу поліному, необхідно ввести нову змінну r/c_{A_1} для зниження ступіня поліному:

$$\frac{r}{c_{A_1}} = \text{const}_1 + \text{const}_2 c_{A_1} + \dots \quad (1.13)$$

Якщо залежність (1.13) є лінійною, то це означає, що ступінь поліному дорівнює двом, а константи знаходять з цієї лінійної залежності.

Якщо залежність в координатах рівняння (1.13) є нелінійною, то ступінь поліному є більшим за 2, тому вводять нову змінну $\frac{\frac{r}{c_{A_1}} - \text{const}_1}{c_{A_1}}$ і т.д., поки не одержать лінійну залежність і не визначать константи рівняння (1.12).

Криві (3), (4) та (5) характеризуються сумарним порядком меншим за одиницю. Якщо крива не виходить на насичення (крива (3)), то це вказує на ступінь чисельника більший за ступінь знаменника, при насиченні (крива (4)) ступіні чисельника та знаменника рівні, а коли є максимум (крива (5)), то ступінь знаменника вищий за ступінь чисельника.

Як правило, концентрація входить у функцію $f_1(c)$ (чисельник) у першому ступіні, тоді можна записати:

$$r = -\frac{dc_{A_1}}{d\tau} = \frac{\text{const}_1 c_{A_1}}{f_1(c_{A_1})} = \frac{c_{A_1}}{f_2(c_{A_1})} \quad (1.14)$$

Для аналізу випадку (4 та 5), залежність (1.14) переписують як:

$$\frac{c_{A_1}}{r} = f_2(c_{A_1}) \quad (1.15)$$

Подальший аналіз рівняння (1.15), знаходження виду функції $f_2(c)$ та її констант проводять так само як і у випадку кривої (2).

Якщо концентрація входить у функцію $f_1(c)$ (чисельник) у ступені більшому за одиницю, то спочатку знижують ступінь чисельника, переписуючи рівняння (1.11) таким чином:

$$\frac{r}{c_{A_1}} = \frac{f_1''(c_{A_1})}{f_1'(c_{A_1})} \quad (1.16)$$

Вид залежності, що описується рівнянням (1.16) буде подібним по формі кривій (4) або (5) (рис. 1), тому подальший аналіз є подібним аналізу кривих (4) або (5).

1.4. Застосування теорії графів для одержання загального рівняння швидкості

Якщо відома кінетична схема процесу, для знаходження загального кінетичного рівняння використовується метод стаціонарних концентрацій. Згідно цього методу для одержання рівняння швидкості необхідно розв'язати систему алгебраїчних рівнянь. Складність цієї процедури залежить від кількості цих рівнянь, що визначається кількістю проміжних сполук. Застосування теорії графів дозволяє суттєво спростити процедуру знаходження загального рівняння швидкості.

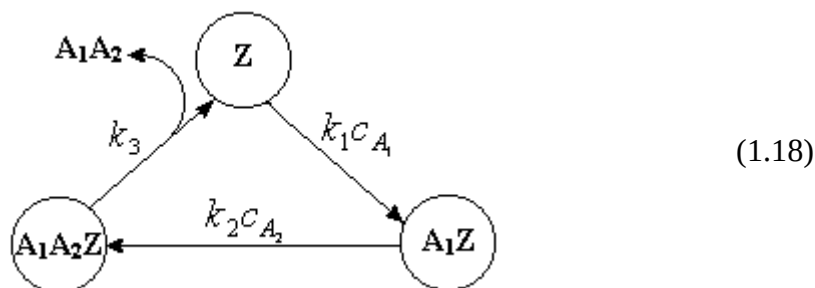
Граф – будь-яке графічне зображення множини деяких елементів та взаємозв'язків між ними. Граф складається з *вершин* (вузлів) – умовних зображень елементів з яких він складається та *ребер* – ліній, що з'єднують ці вершини. Вершинами нашого графу виступають проміжні сполуки (форми каталізатора або інтермедіати), а ребрами – стадії в яких ці проміжні сполуки беруть участь. Для каталітичного процесу характерна циклічна будова графів, оскільки проміжні сполуки зв'язані між собою умовою регенерації вихідного каталізатора.

З графа можна виділити *дерево* – будь-яку сукупність вершин та ребер, що не має циклів та *каркас* (максимальне дерево) – сукупність вершин та ребер, що не має циклів і проходить через всі вершини графу. До каркасу достатньо додати лише одне ребро і ми одержимо граф. Каркасу відповідає шлях (сукупність стадій) за яким утворюється дана проміжна сполука з сукупності інших.

Розглянемо застосування теорії на конкретній схемі:



Графічне зображення цієї схеми таке:



Запишемо швидкості відповідних стадій (r_i) та ваги ребер (b_i) – швидкості стадій за одиничної концентрації проміжної сполуки:

$$\begin{array}{ll} r_1 = k_1 c_{A_1} c_Z & b_1 = k_1 c_{A_1} \\ r_2 = k_2 c_{A_2} c_{Z A_1} & \Rightarrow b_2 = k_2 c_{A_2} \\ r_3 = k_3 c_{Z A_1 A_2} & b_3 = k_3 \end{array}$$

Для кожної вершини (проміжної сполуки) запишемо вагу каркасу (B_i) – добуток ваг ребер, які його утворюють. Для схеми (1.17) маємо:

$$\begin{array}{ll} Z & B_1 = k_2 c_{A_2} k_3 \\ A_1 Z & \Rightarrow B_2 = k_1 c_{A_1} k_3 \\ A_1 A_2 Z & B_3 = k_1 c_{A_1} k_2 c_{A_2} \end{array}$$

Слід пам'ятати, що для однієї вершини може існувати декілька каркасів (за наявності зворотних стадій) і їхні ваги будуть складними.

Швидкість утворення продукту, або загальне кінетичне рівняння для схеми (1.17) має вигляд:

$$r = \frac{b_3 B_3}{B_1 + B_2 + B_3} = \frac{k_1 k_2 k_3 c_{A_1} c_{A_2}}{k_2 k_3 c_{A_2} + k_1 k_3 c_{A_1} + k_1 k_2 c_{A_1} c_{A_2}} \quad (1.19)$$

Причому в чисельнику присутний добуток (або сума добутків) ваги ребра і ваги каркасу, зв'язаних з проміжною сполукою, перетворення якої веде до утворення продукту. У випадку схеми (1.17) утворення продукту відбувається на третій стадії за участі проміжної сполуки $A_1 A_2 Z$.

Для загального графу рівняння швидкості буде таким:

$$r = \frac{\sum b_i B_i}{\sum B_i} \quad (1.20),$$

де в чисельнику представлена сума добутків ваг ребер та ваг каркасів, що зв'язані з проміжними сполуками, перетворення яких веде до утворення продукту, а в знаменнику знаходиться сума ваг всіх каркасів.

2. Кінетика і механізм реакції окиснення водню

2.1. Кінетика і механізм окиснення водню на металах

Кінетичні закономірності реакції окиснення водню детально вивчалась на металах і на оксидах перехідних металів. Найбільшу активність в даній реакції проявляють платина та паладій.

Кінетичні закономірності реакції окиснення водню на платині були досліджені в безградієнтному стаціонарно-циркуляційному реакторі в умовах, вільних від дії макрофакторів. Експерименти проводились у надлишку водню ($c(\text{O}_2)=1\%$) в температурному інтервалі 323-453 К при тисках $6,66 \div 9,99 \cdot 10^3$ Па і широкому варіюванні концентрацій водню. Як показують автори, швидкість реакції у надлишку водню при температурах 323-423 К відповідає рівнянню:

$$r = k p_{\text{O}_2}^1 p_{\text{H}_2}^0 \quad (2.1)$$

Енергія активації при цьому складає 31 кДж/моль.

У стехіометричній суміші при температурі 373 К швидкість реакції характеризується першим порядком за концентрацією “гремучої суміші”, за нижчих температур порядок реакції зменшується до 0,2; енергія активації знижується та складає 27 кДж/моль.

У великому надлишку кисню при температурі 423 К платина проявляє високу каталітичну активність, швидкість реакції описується рівнянням:

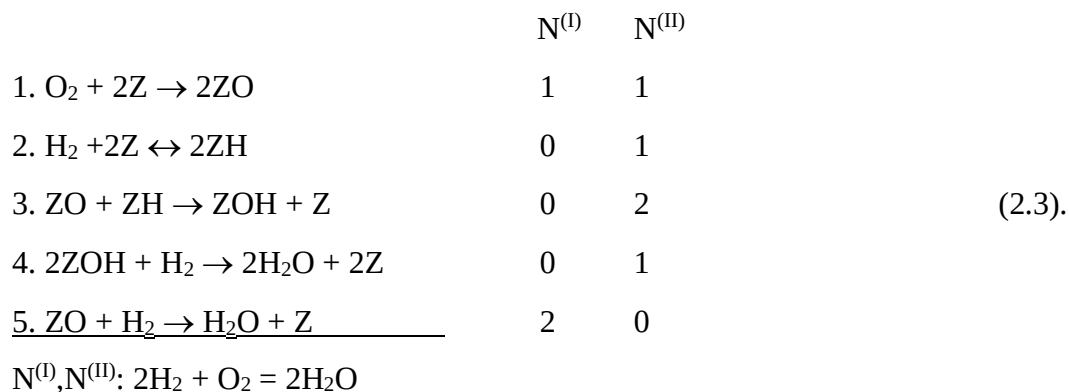
$$r = k p_{\text{H}_2}^1 p_{\text{O}_2}^0 \quad (2.2)$$

Енергія активації дорівнює 10 кДж/моль.

Для платини в реакції окиснення водню характерно існування двох стаціонарних станів, які визначаються складом реакційної суміші.

При вивченні кінетики окиснення водню на платині при тиску $0,13 \cdot 10^{-2}$ Па та температурах 583-873К із застосуванням методу вторинної іонно-іонної емісії показано, що в області малих тисків водню швидкість реакції пропорційна парціальному тиску водню у ступені, рівному одиниці або більшому, порядок за киснем при цьому дорівнює нулеві.

В іншій області, коли тиск водню перевищує деяке певне значення, швидкість реакції не залежить від тиску водню та пропорційна тиску кисню. Ширина першої області пропорційна тиску кисню. Автори запропонували схему, згідно якій реакція перебігає за двомаршрутним механізмом з дисоціативною адсорбцією кисню та водню. При цьому дисоціативна адсорбція кисню відбувається необернено, а водню – обернено.



За першим маршрутом $N^{(I)}$ реакція перебігає при взаємодії газоподібного водню з адсорбованим атомарним киснем за стадіями 1 та 5.



Згідно другому маршруту реакція відбувається з утворенням адсорбованих часток ZOH та ZH за стадіями 1 - 4.



У сумішах, що збагачені киснем, рівняння швидкості реакції має вигляд:

$$r = 1/2k' p_{H_2} \quad (2.6).$$

тобто реакція перебігає за першим маршрутом, порядок реакції за воднем дорівнює 1. В області великих тисків водню процес відбувається за другим маршрутом і кінетичне рівняння має вигляд:

$$r = k'' p_{O_2} \quad (2.7).$$

Механізм реакції окиснення водню $N^{(II)}$ може бути замінений таким:



На відміну від механізму (2.5), припускається, що гідрування адсорбованих ОН-груп відбувається при їх взаємодії з адсорбованими атомами, а не молекулами водню.

При дослідженні перебігу реакції на платині, що очищена в ультравакуумі, в області низьких тисків (0,13 – 13,33 Па) і широкому інтервалі температур (195–1273К) початкова швидкість реакції в залежності від парціального тиску одного з компонентів (тиск іншого постійний) проходить через максимум. З підвищенням температури максимум зміщується в бік менших надлишків кисню. У надлишку водню порядок за киснем дорівнює одиниці, у надлишку кисню порядок за воднем дорівнює двом.

Одержані кінетичні закономірності були пояснені на основі механізму Ленгмюра-Хіншельвуда, що передбачає адсорбційну рівновагу водню та кисню:



Паладій, як і платина, є активним каталізатором для реакції окиснення водню, питомі активності цих металів близькі. При дослідженні реакції окиснення водню на зразках паладію, що попередньо були очищені в ультравакуумі, спостерігаються закономірності аналогічні тим, що встановлені для платини.

Розглянемо окремі приклади експериментальних кінетичних закономірностей, одержаних при дослідженні реакції окиснення водню на різних каталізаторах.

2.1.1. Вивчення кінетики окиснення H_2 на нанесеному каталізаторі Au/SiO_2

Залежності швидкості реакції окиснення H_2 від концентрації водню та кисню (при постійній концентрації другого компоненту) наведені на рис. 2 та 3.

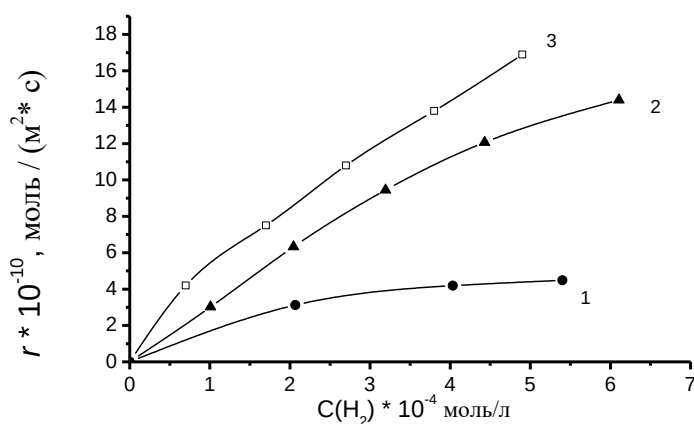


Рис. 2. Залежність швидкості реакції окиснення водню від концентрації H_2 при температурах на зразку Au/SiO_2 : (1) – 483, (2) – 503, (3) – 533 К. ($C(\text{O}_2) = 8,9 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$).

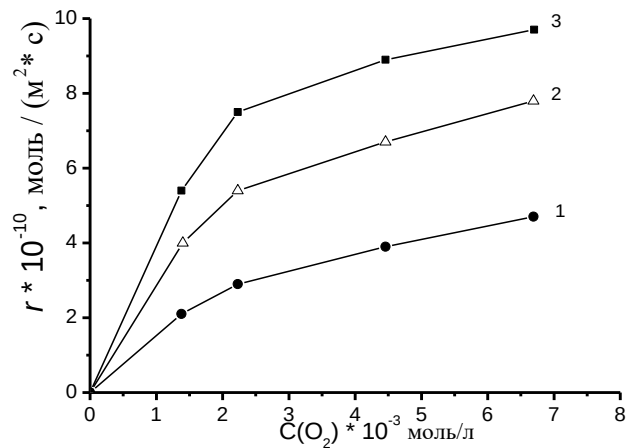
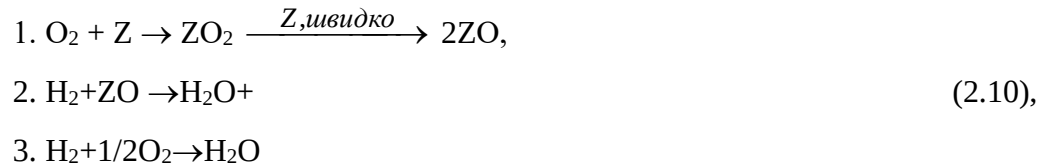


Рис. 3. Залежність швидкості реакції окиснення водню від концентрації O_2 при температурах на зразку Au/SiO_2 : (1) – 483, (2) – 503, (3) – 533 К. ($C(H_2) = 4,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л).

Як видно з рисунків 2 і 3, залежності швидкості реакції окиснення водню від концентрацій H_2 та O_2 (при постійній концентрації другого компонента) мають вигляд кривих, що прямують до насичення.

Із літературних даних відомо, що реакція окиснення водню на металічних каталізаторах в надлишку кисню перебігає за механізмом Ілі-Ріділа, якому відповідає схема:



де Z - активний центр поверхні.

Цій схемі відповідає кінетичне рівняння:

$$r = \frac{k_1 k_2 C_{O_2} C_{H_2}}{k_1 C_{O_2} + \frac{1}{2} k_2 C_{H_2}}
 \tag{2.11}$$

де k_1 і k_2 – константи швидкості відповідних стадій схеми (2.10).

Для перевірки можливості застосування цього рівняння для опису експериментальних даних його було лінеаризовано у такому вигляді:

$$\frac{C_{O_2}}{r} = \frac{1}{2k_1} + \frac{1}{k_2} \frac{C_{O_2}}{C_{H_2}}
 \tag{2.12}$$

У координатах $\frac{C_{O_2}}{r} - \frac{C_{O_2}}{C_{H_2}}$ одержанні прямі лінії, що підтверджує адекватність даного рівняння (рис. 4).

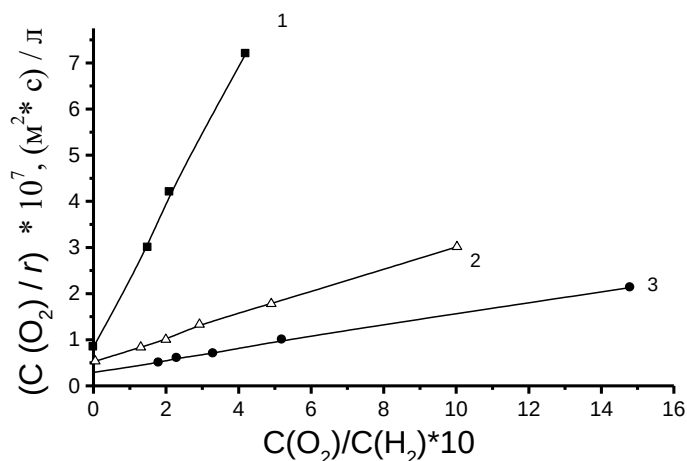


Рис. 4. Лінеаризація рівняння (1) в координатах $C(O_2)/r - C(O_2)/C(H_2)$ при температурах: (1) – 493, (2) – 533, (3) – 563 K.

Із рівняння прямої (2.12) розраховані константи швидкості окремих стадій k_1 та k_2 . Із залежностей $\ln k_1-1/T$ та $\ln k_2-1/T$ знайдені енергії активації цих стадій. Значення k_1 , k_2 та E_1 та E_2 наведені в таблиці 1.

Таблиця 1.

Кінетичні параметри реакції окиснення водню для нанесеного каталізатора Au/SiO₂

T, K	$k_1 \cdot 10^6, \text{M}^2\text{л}^{-1}\text{с}^{-1}$	$k_2 \cdot 10^5, \text{M}^2\text{л}^{-1}\text{с}^{-1}$	$E_1, \text{кДж/моль}$	$E_2, \text{кДж/моль}$
483	5,8	9,2	65	48
503	19,3	22,0		
533	41,6	34,2		

З даних таблиці 1 видно, що $k_1 < k_2$, а $E_1 > E_2$, що свідчить про те, що стадія 1, яка відповідає адсорбції кисню на поверхні каталізатора, є лімітуючою стадією процесу окиснення водню на даному каталізаторі.

2.1.2. Дослідження кінетичних закономірностей реакції окиснення H₂ на нанесених Pt/SiO₂ та Pd/SiO₂

На рис. 5 а, б наведено залежності швидкості реакції окиснення водню від концентрації водню (при $C_{O_2} = 8,9 \cdot 10^{-3}$ моль/л, на нанесених зразках Pt/SiO₂ та Pd/SiO₂. На нанесених платиновому та паладієвому каталізаторі швидкість реакції описується прямими, що проходять через початок координат.

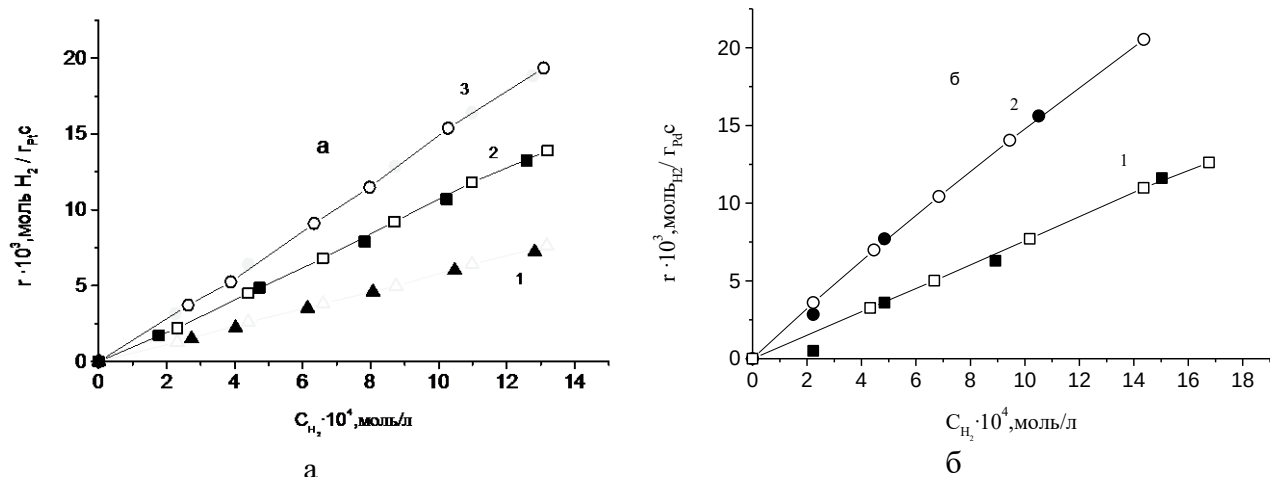


Рис 5. Залежність швидкості реакції окиснення водню від вмісту водню ($C_{\text{O}_2} = 8,9 \cdot 10^{-3}$ моль/л) на нанесених каталізаторах Pt/SiO₂ (а) та Pd/SiO₂ (б) при температурі: а) 1 – 343 К, 2 – 373 К, 3 – 423; б) 1 – 353 К, 2 – 373 К.

На рис. 6 а, б наведені залежності $r=f(C_{\text{O}_2})$ для нанесених каталізаторів Pt/SiO₂ та Pd/SiO₂ при постійному вмісті водню ($6,67 \cdot 10^{-4}$ моль/л). З рис. 5. видно, що залежності $r=f(C_{\text{O}_2})$ мають вигляд кривих з насиченням, тобто спостерігається зміна порядку реакції за киснем від одиниці до нуля.

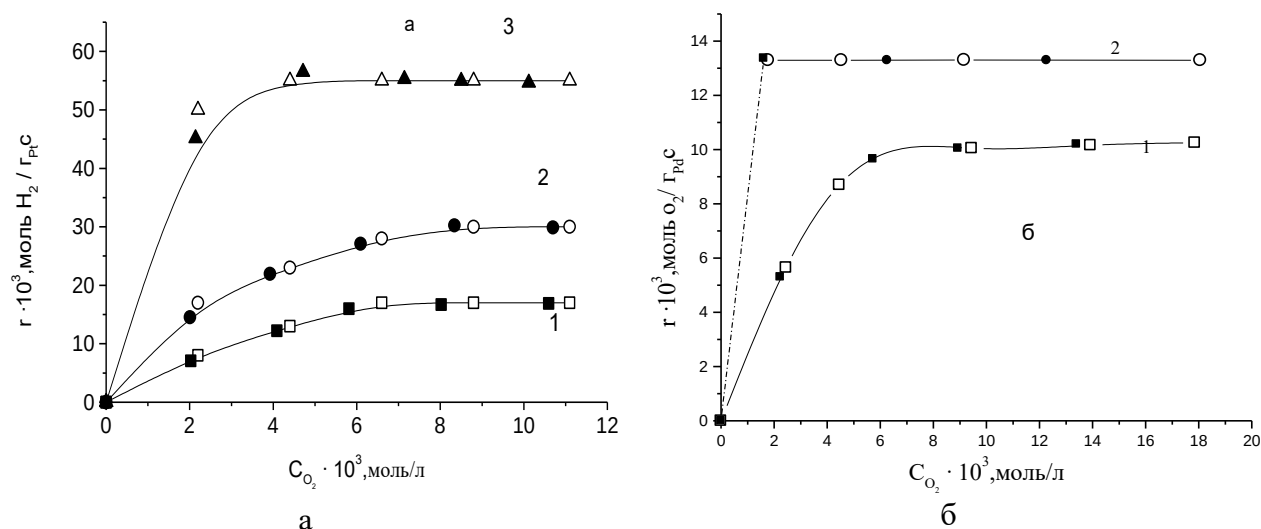
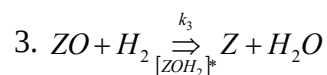


Рис. 6. Залежність швидкості реакції окиснення водню від вмісту кисню ($C_{\text{H}_2} = 6,67 \cdot 10^{-4}$ моль/л) на нанесених каталізаторах Pt/SiO₂ (а) та Pd/SiO₂ (б) при температурі: а) 1 – 343 К, 2 – 373 К, 3 – 423 К, б) 1 – 353 К, 2 – 373 К.

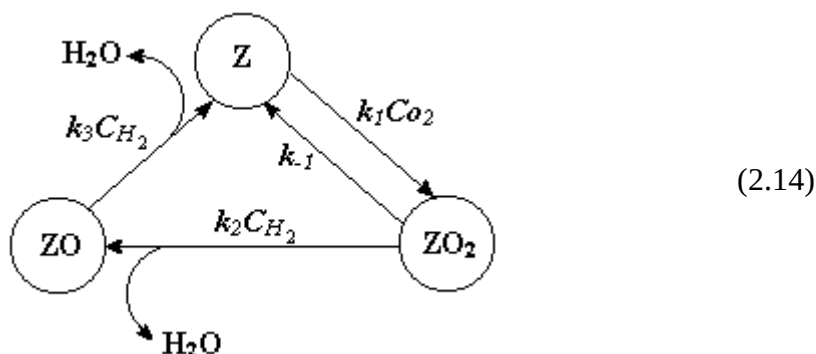
Тобто порядок реакції за воднем відповідає одиниці.

Наведені кінетичні дані можна пояснити, використовуючи таку схему реакції:





Даний механізм зображений нижче у вигляді графа:



Кисень на першій (1) стадії хемосорбується обернено, згідно з наведеною схемою за методом теорії графів швидкості каталітичної реакції дорівнює:

$$r = \frac{2k_1k_2C_{O_2}C_{H_2}}{k_1C_{O_2}(1 + \frac{k_2}{k_3}) + k_2C_{H_2} + k_{-1}} \quad (2.15)$$

При малих значеннях $k_2C_{H_2}$ швидкість реакції визначається рівнянням:

$$r = \frac{2k_1k_2C_{H_2}C_{O_2}}{k_1C_{O_2} + k_{-1}} \quad (2.16)$$

2.2. Кінетика окиснення водню на оксидних каталізаторах

Систематичні дослідження каталітичних властивостей простих оксидів в реакції окиснення водню виконані стаціонарно-циркуляційним безградієнтним методом. Кінетичні вимірювання проводилися при великому надлишку кисню в реакційній суміші. Каталізатори попередньо тренували у вакуумі, обробляли киснем при нагріванні, потім проводили каталіз, і у кожному випадку досягався стаціонарний стан. Фазове відновлення оксидів у процесі каталізу не відбувалося.

Питома каталітична активність r при 573 К зменшується в ряду $Co_3O_4 > CuO > MnO_2 > NiO > Cr_2O_3 > CdO > SnO_2 > Fe_2O_3 > PbO > ZnO, WO_3 > V_2O_5, MoO_3 > TiO_2$.

Кінетика і механізм реакції окиснення водню на оксидах перехідних металів досліджені детально. Співставлення кінетичних характеристик каталітичної реакції і процесів окремої взаємодії реагентів з каталізатором показує, що на більшості вивчених оксидів ($Co_3O_4, CuO,$

MnO₂, NiO, Cr₂O₃, Fe₂O₃, ZnO) каталіз перебігає за схемою поперемінного відновлення-окиснення поверхні каталізатора. В даному випадку найбільш вірогідний механізм (2.4).

Вважаючи стадію адсорбції O₂ необоротною, що не суперечить експериментальним даним, можна використати наступну схему:



Цій схемі відповідає наступне рівняння швидкості реакції:

$$r = \frac{k_1 k_2 P_{\text{O}_2} P_{\text{H}_2}}{k_1 P_{\text{O}_2} + \frac{k_1 k_2}{k_3} P_{\text{O}_2} P_{\text{H}_2} + \frac{1}{2} k_2 P_{\text{H}_2}} \quad (2.18),$$

звідки можна одержати рівняння у лінійній формі:

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{2} k_1 P_{\text{O}_2} + \frac{1}{k_3} + \frac{1}{k_2 P_{\text{H}_2}} \quad (2.19)$$

Таким чином, при постійному значенні P_{O₂}, повинна спостерігатися лінійна залежність 1/r від 1/P_{H₂}.

При великому надлишку кисню в суміші, коли $k_1 P_{\text{O}_2} \gg k_1 k_2 P_{\text{O}_2} P_{\text{H}_2} / k_3 + 1/2 k_2 P_{\text{H}_2}$, рівняння (2.18) переходить в рівняння першого порядку за воднем. В даному випадку швидкість реакції визначається константою швидкості стадії взаємодії молекулярного водню з поверхневим киснем.

У більшості випадків порядок за воднем дорівнює або наближається до одиниці.

3. Кінетика окиснення карбон монооксиду

3.1. Кінетика окиснення карбон монооксиду на металічних каталізаторах

Із металічних каталізаторів в реакції окиснення СО найбільш детально вивчені метали (Pt, Pd, Rh, Ru, Ir). Відомі два механізми каталітичної реакції СО з киснем на платинових каталізаторах: шляхом взаємодії карбон монооксиду з газової фази з адсорбованим на каталізаторі киснем (механізм Ілі-Ріділа) та реакція між адсорбованими карбон монооксидом і киснем (механізм Ленгмюра-Хіншельвуда).

При вивченні реакції окиснення СО на платині та паладії, очищених в ультравакуумі, було встановлено, що при температурах вище 503 К реакція на платині перебігає шляхом взаємодії газових молекул СО із киснем, адсорбованим в атомарній формі, тобто за механізмом Ілі-Ріділа:

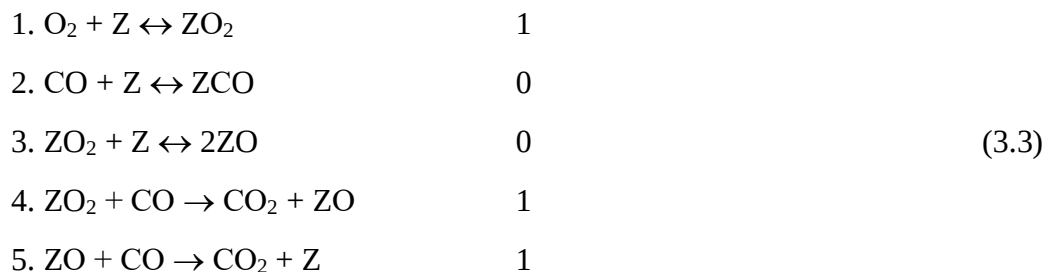


При більш низьких температурах можлива реакція між адсорбованим CO і слабкосорбованим киснем (механізм Ленгмюра-Хіншельвуда).

Швидкість реакції в надлишку кисню проходить через максимум, положення якого залежить від температури й вихідної сполуки суміші. При температурах вище 623–673 К реакція у широкому діапазоні сполук суміші здійснюється за рівнянням першого порядку. При великих надлишках кисню гальмування не спостерігається, і кінетика описується рівнянням:

$$r = k p_{\text{CO}}^1 p_{\text{O}_2}^0 \tag{3.2}$$

Ці закономірності можна пояснити на основі наступної схеми механізму:



Передбачається, що в реакції бере участь кисень, адсорбований як у молекулярної, так і в атомарної формах. CO реагує з газової фази (ударний механізм), хоча й може адсорбуватися на поверхні. Адсорбований карбон монооксид лише блокує активні центри й не вступає у взаємодію з адсорбованим киснем. Вважаючи, що каталітичний процес перебігає в ідеальному адсорбованому шарі (причому стадією 2 можна знехтувати), одержано наступне кінетичне рівняння, що відповідає схемі (3.3):

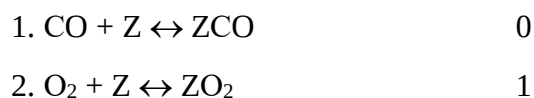
$$r = \frac{k_2 k_4 b_{\text{O}_2} P_{\text{O}_2} P_{\text{CO}}}{1 + b_{\text{O}_2} \frac{(k_4 + k_5)}{k_5} P_{\text{O}_2} + \frac{k_4}{k_{-1}} P_{\text{CO}} + b_{\text{CO}} p_{\text{CO}} + \frac{k_4}{k_{-1}} p_{\text{CO}}^2} \tag{3.4},$$

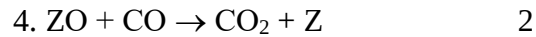
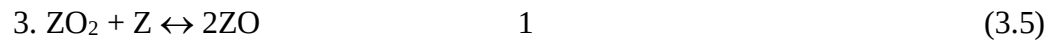
де k_i – константи швидкості відповідних стадій; b_i – адсорбційні коефіцієнти O_2 і CO, що відповідають рівноважним стадіям 1 і 2.

При великих надлишках кисню рівняння (3.4) переходить в (3.2), де

$$k = k_4 k_5 / (k_4 + k_5)$$

Аналогічні дослідження, виконані на очищеному в ультравакуумі паладії, призвели до наступної кінетичної схеми:





Схемі (3.5) відповідають кінетичні рівняння:

$$r = \frac{k_2 k_4 P_{\text{O}_2} P_{\text{CO}}}{k_2 P_{\text{O}_2} + k_4 P_{\text{CO}} + k_4 b_{\text{CO}} P_{\text{CO}}^2} \quad (3.6),$$

$$r = \frac{0.5 k_4 P_{\text{CO}}}{(1 + (b_{\text{O}_2} P_{\text{O}_2} / b'_{\text{O}_2})^{0.5})} \quad (3.7),$$

де k_i - константи швидкості відповідних стадій, b_{CO} , b_{O_2} і b'_{O_2} - константи рівноваги стадій 1, 2 і 3. Рівняння (3.6) відповідає відсутності рівноваги в стадіях 2 і 3, рівняння (3.7) - наявності цієї рівноваги. Зазначені рівняння добре описують досвідчені дані, отриманий у широкому діапазоні умов.

Схема (3.5) подібна схемі (3.3). При каталізі на паладії, як і на платині, передбачається участь у каталізі молекул CO з газової фази (адсорбований карбон монооксид не реакційноздатний, внаслідок досить великої міцності зв'язку його з металом). При цьому CO реагує з киснем, адсорбованим в атомарній формі. Реакція в надлишку кисню перебігає за рівнянням (3.2), що є варіантом рівнянь (3.6) та (3.7). У цих умовах CO₂ утворюється при ударі газових молекул об поверхню, яка практично повністю покрита атомарним киснем.

У реакції окиснення CO на платинових металах знайдено і вивчено ряд нестаціонарних явищ - критичні переходи і гістерезиси в залежностях швидкості від температури і концентрацій реагентів, коливання швидкості, наявність декількох стаціонарних станів.

На рис. 7 наведені криві залежності швидкості реакції окиснення CO від C_{CO} для нанесеному каталізаторі 0,6 % Pt/SiO₂ при постійному вмісті кисню ($8,9 \cdot 10^{-3}$ моль/л). Для цих зразків на кінетичних кривих $r=f(C_{\text{CO}})$ спостерігається гістерезис “за стрілкою годинника”, тобто у певній області концентрацій CO одному й тому ж вмісту карбон монооксиду в реакційній суміші відповідають два значення швидкості реакції. Наприклад, при 443 К для зразка 0,6% Pt/SiO₂ при $C_{\text{CO}}=4,46 \cdot 10^{-4}$ моль/л швидкість реакції в умовах збільшення концентрації CO дорівнює $3,1 \cdot 10^{-4}$ моль CO₂/Гртс, а при зниженні концентрації CO – $0,7 \cdot 10^{-4}$ моль CO₂/Гртс (рис. 7 крива 1).

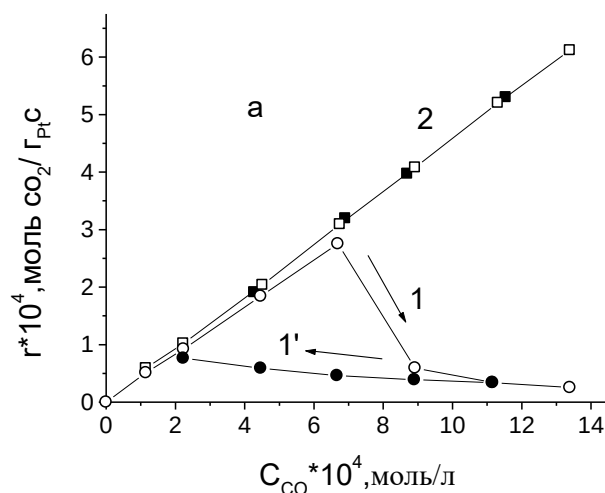
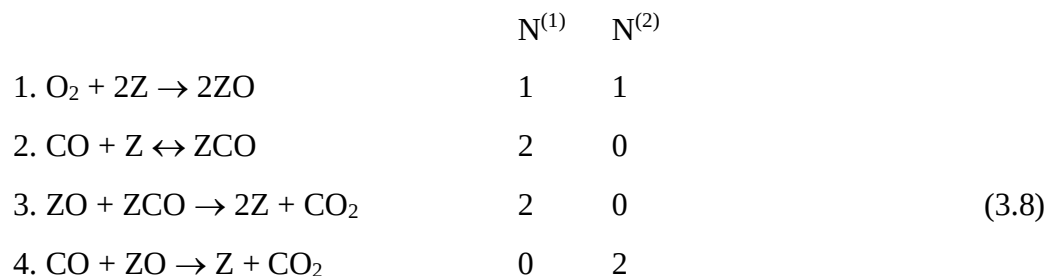


Рис. 6. Залежність швидкості реакції окиснення карбон монооксиду від концентрації CO для нанесеному каталізаторі Pt/SiO₂ ($C_{O_2} = 8,9 \cdot 10^{-3}$ моль/л). 1- 433 К; 2-453 К.

Збільшення температури приводить до зникнення гістерезису, як для зразка Pt/SiO₂, так і для зразка Pd/SiO₂.

Для залежності $r=f(C_{O_2})$ на нанесеному каталізаторі Pd/SiO₂, при температурі 458 К також спостерігається гістерезис “проти годинникової стрілки” за концентрацією кисню, а при підвищенні температури до 473 К, гістерезис зникає.

Для пояснення цих явищ був запропоновано двомаршрутний чотиристадійний механізм:



Маршрут $N^{(1)}$ даної схеми відповідає механізму Ленгмюра – Хіншельвуда, а маршрут $N^{(2)}$ – механізму Ілі-Ріділа.

3.1.1. Вивчення кінетики окиснення CO на каталізаторах Pd-Ag

Кінетику реакції досліджували на масивних металічних каталізаторах та на тих, що нанесені на носій - Al₂O₃.

Кінетичні залежності для нанесеного паладій-срібного зразка 12% (10% Pd + 90% Ag)/Al₂O₃) мають вигляд кривих, що наближаються до насичення.

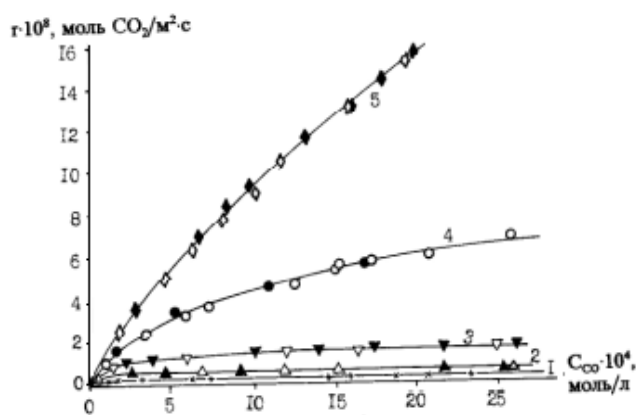


Рис.8. Залежність швидкості реакції окиснення карбон монооксиду від концентрації CO для зразка 12% (Pd-Ag)/Al₂O₃ ($C_{O_2}=4,67 \cdot 10^{-3}$ моль/л). а) 1-295; 2-308; 3-323; 4-338; 5-358 К.

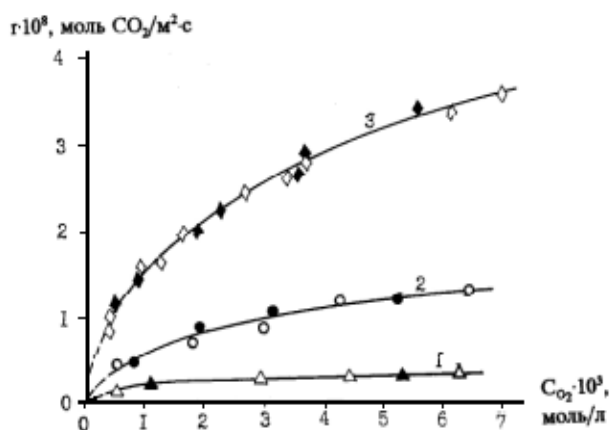


Рис.9. Залежність швидкості реакції окиснення карбон монооксиду від концентрації O₂ для зразка 12% (Pd-Ag)/Al₂O₃ ($C_{CO}=4,46 \cdot 10^{-4}$ моль/л). а) 1-308; 2-323; 3-338; 3-358 К.

Існуючу залежність швидкості реакції від концентрацій O₂ та CO можна описати таким рівнянням:

$$r = \frac{k_x k_y c_{O_2} c_{CO}}{k_x c_{O_2} + k_y c_{CO}} \quad (3.9)$$

Це рівняння при фіксованих тисках CO або O₂ перетворюється на рівняння ленгмюрівського типу:

$$r = \frac{k c_i}{k_i c_i + b} \quad (3.10),$$

де c_i - концентрація компонента, що змінюється. Це рівняння добре описує експериментальні залежності.

Рівняння (3.9) добре лінеаризується в координатах:

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{k_X C_{O_2}} + \frac{1}{k_Y C_{CO}} \quad (3.11)$$

Як видно з рис. 10 та 11, експериментальні дані вкладаються на пряму в лінеаризованих координатах, що свідчить про адекватність рівняння (3.11).

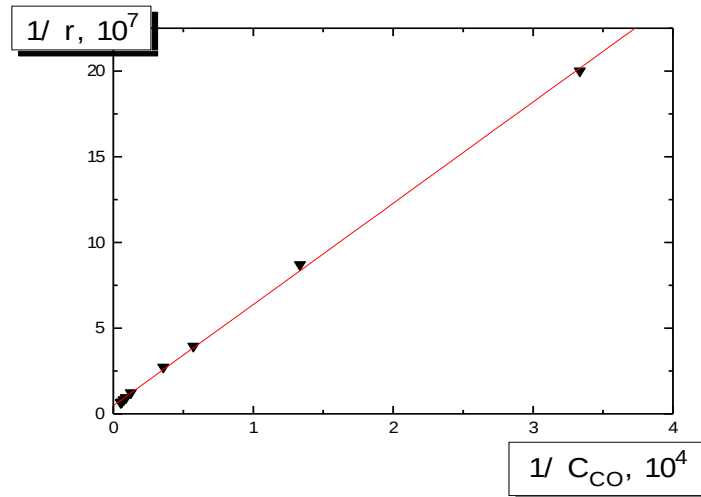


Рис. 10. Залежність $1/r-1/C_{CO}$ для зразка 12% (Pd-Ag)/Al₂O₃ при 85⁰C.

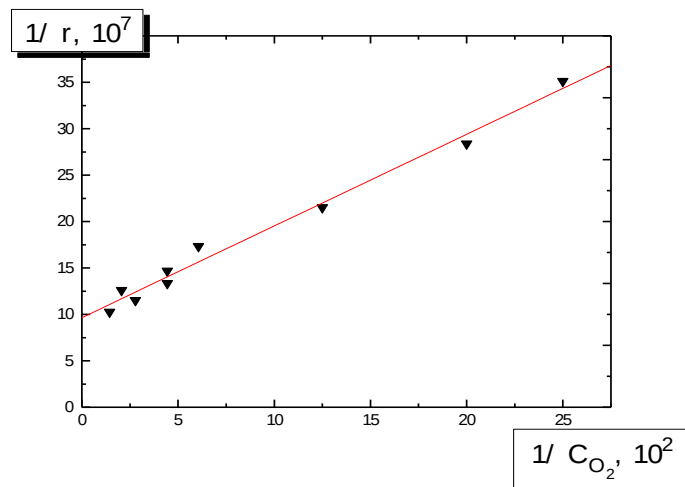


Рис. 11. Залежність $1/r-1/C_{O_2}$ для зразка 12% (Pd-Ag)/Al₂O₃ при 85⁰C.

Розглянемо можливі механізми реакції окиснення карбон монооксиду з точки зору їх відповідності рівнянню (3.9). За схемою Ленгмюра-Хіншельвуда маємо:



В лімітуючій стадії отримання продукта, для швидкості маємо:

$$r = k_3 \theta_{ZCO} \theta_{ZO} \quad (3.13)$$

З урахуванням тотожності $\theta_{ZCO} + \theta_{ZO} + \theta_Z = 1$ та залежності θ_{ZO} та θ_{ZCO} від тиску реагентів у газовій фазі маємо з (3.13):

$$r = \frac{k_3 \sqrt{K_1 C_{O_2}} K_2 C_{CO}}{\left(1 + \sqrt{K_1 C_{O_2}} + K_2 C_{CO}\right)^2} \quad (3.14),$$

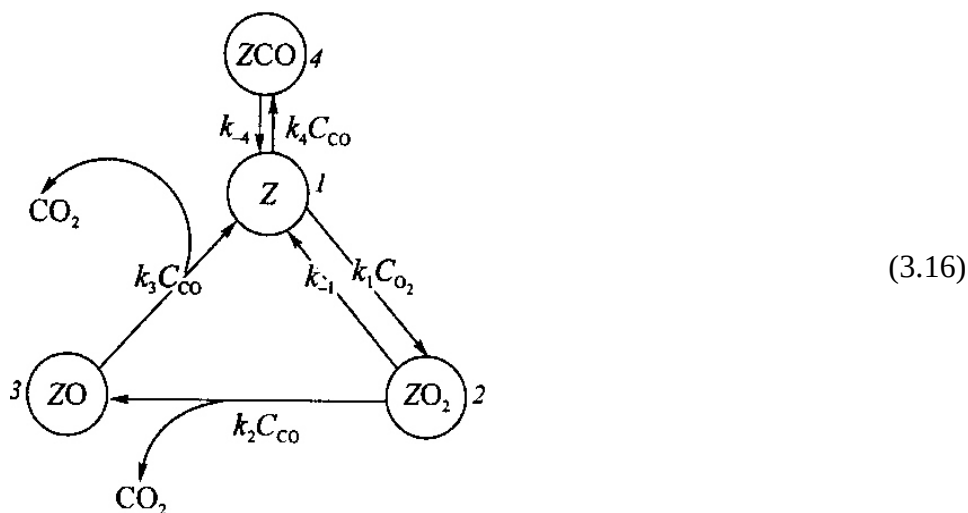
де $K_1 = k_1/k_{-1}$; $K_2 = k_2/k_{-2}$ - константи рівноваги відповідних стадій.

Рівняння (3.14) при великих значеннях $K_2 C_{CO}$ та $K_1 C_{O_2}$ дає від'ємні порядки за карбон монооксидом та киснем, що не відповідає експериментальним даним, отже механізм Ленгмюра-Хіншельвуда слід відкинути.

За механізмом Ілі-Ріділа, враховуючи можливість хемосорбції кисню, як в атомарній (ZO), так і в молекулярній (ZO_2) формі, маємо:



В цьому механізмі передбачено також блокування поверхні хемосорбованим CO. Кінетичне рівняння для цієї схеми можна знайти за допомогою метода графів, використовуючи проміжні сполуки (Z, ZO, ZO_2 , ZCO) як вершини графа:



Рівняння для швидкості реакції з урахуванням рівняння (1.20) матиме вигляд:

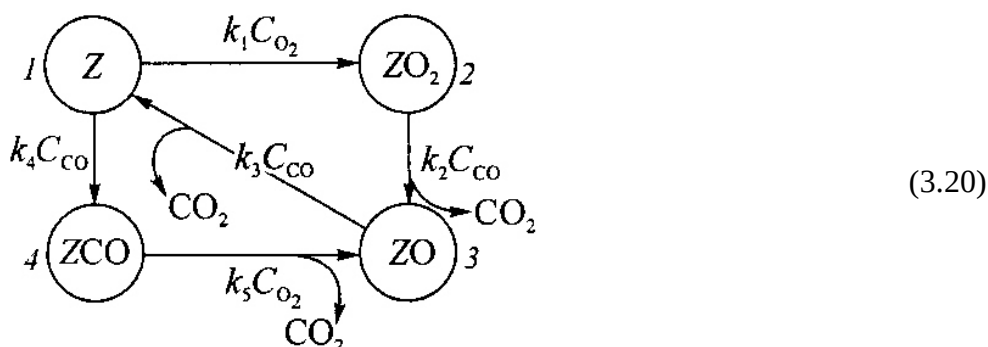
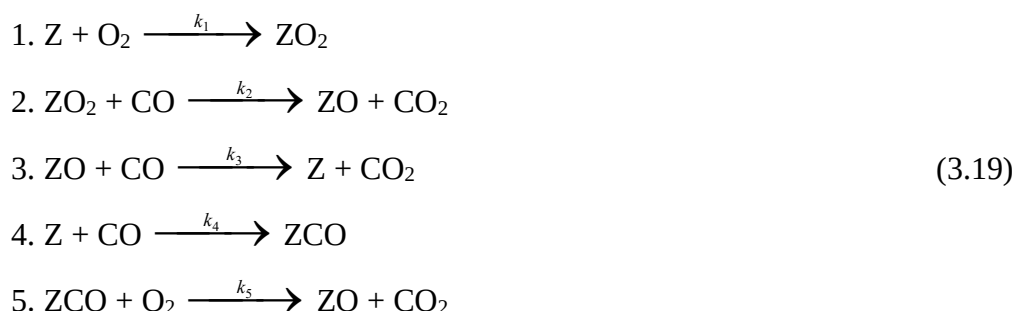
$$r = \frac{2k_1 k_2 C_{O_2} C_{CO}}{k_1 C_{O_2} \left(1 + \frac{k_2}{k_3}\right) + (k_{-1} + k_2 C_{CO})(1 + K_4 C_{CO})} \quad (3.17),$$

де $K_4 = k_4/k_{-4}$.

Рівняння (3.17) аналогічно рівнянню (3.14) дає від'ємний порядок за СО при великих значеннях K_4C_{CO} , тобто при міцній хемосорбції карбон монооксиду та високій концентрації СО. Але рівняння (3.17) можна привести до вигляду (3.9), якщо вважати, що блокування поверхні практично відсутнє, тобто $K_4C_{CO} \ll 1$, а також $k_1 \ll k_2C_{CO}$, тобто взаємодія СО з киснем відбувається набагато швидше, ніж його десорбція. Тоді з (3.17) маємо:

$$r = \frac{2k_1k_2C_{O_2}C_{CO}}{k_1C_{O_2}(1+k_2/k_3)+k_2C_{CO}} \quad (3.18)$$

Розгляньмо тепер варіант, коли карбон монооксид сорбується і далі може реагувати з киснем газової фази, тобто схему з відповідним графом:



Для цього графа маємо :

$$r = \frac{2k_2C_{CO}(k_1C_{O_2} + k_4C_{CO})}{k_1C_{O_2}(1+k_2/k_3)+k_2C_{CO}(1+k_4/k_3)+\frac{k_2k_4C_{CO}^2}{k_5C_{O_2}}} \quad (3.21)$$

Рівняння (3.21) зводиться до (3.18) в припущенні, що $k_4C_{CO} \ll k_1C_{O_2}$ та $k_4C_{CO} \ll k_5C_{O_2}$, тобто швидкість хемосорбції карбон монооксиду мала, порівняно зі швидкістю хемосорбції кисню та окиснення хемосорбованого СО киснем. Обидва припущення розумні, якщо врахувати, що для десорбції кисню потрібні високі температури, а карбон монооксид на поверхні Pd-Ag каталізаторів при малому вмісті паладію хемосорбується лише в слабкій формі. Наявність слабкохемосорбованого СО на нанесених паладій-срібних каталізаторах підтверджується даними термодесорбції, згідно з якими СО десорбується з поверхні Pd-Ag сплавів при

температурах, значно нижчих, ніж з поверхні паладію, а на нанесених срібних каталізаторах взагалі не хемосорбується.

3.1.2. Кінетика окиснення карбон монооксиду на гетерогенізованих на SiO_2 комплексах платини та паладію з ацетилацетоном

Дослідження кінетичних закономірностей реакції окиснення карбон монооксиду на прищеплених ацетилацетонатних комплексах платини та паладію (0,64 % металу) вивчали в безградієнтному реакторі проточного типу при атмосферному тиску.

На рис.12. ведені залежності швидкості реакції від вихідної концентрації карбон монооксиду при постійному вмісті кисню ($8,9 \cdot 10^{-3}$ моль/л) для закріплених комплексів ацетилацетонатів Pt та Pd і для нанесених платинового і паладієвого каталізаторів. З даних, наведених на рис. 12, видно, що для гетерогенізованих ацетилацетонатних комплексів платини при температурі 289K на кривій $r=f(C_{\text{CO}})$ спостерігається незначний максимум (крива 1). Із збільшенням температури максимум стає яскраво вираженим та зсувається в бік більш високих концентрацій CO. Так, при температурі 413 K максимум швидкості реакції спостерігається в області $C_{\text{CO}}=2,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, при 423 K – при концентрації карбон монооксиду $4,46 \cdot 10^{-4}$ моль/л (рис. 12, криві 2 і 3). При подальшому підвищенні температури (443 K) (рис. 12 а, крива 4), залежність $r=f(C_{\text{CO}})$ у всьому досліджуваному інтервалі концентрацій карбон монооксиду має вигляд прямої, що проходить через початок координат, тобто порядок реакції за CO відповідає одиниці.

Залежність швидкості реакції від концентрації карбон монооксиду в присутності прищепленого ацетилацетонату паладію (рис. 12 б) має такий же характер, як і для відповідного зразка з платиною. На кривих залежності $r=f(C_{\text{CO}})$ при 408 K та 423 K спостерігається максимум, який при підвищенні температури зсувається в область більш високих концентрацій CO. Збільшення температури до 443 K приводить до переходу каталізатора у високоактивний стан (ступінь перетворення карбон монооксиду – 95 %), порядок за CO при цьому дорівнює одиниці.

Слід зазначити, що на кривих залежності швидкості реакції окиснення карбон монооксиду від концентрацій реагентів гістерезисні явища, що характерні для нанесених Pt та Pd, для гетерогенізованих комплексів ацетилацетонатів платини та паладію відсутні.

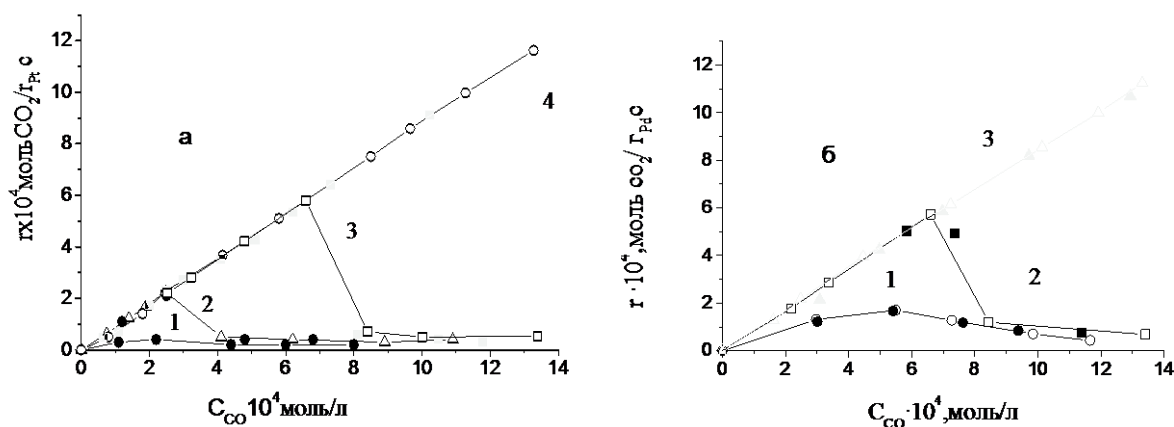


Рис.12. Залежність швидкості реакції окиснення карбон монооксиду від концентрації СО для гетерогенізованих комплексів платини (а) та паладію (б) ($C_{\text{O}_2} = 8,9 \cdot 10^{-3}$ моль/л). а) 1–389; 2–413; 3–423, 4–443; б) 1–408; 2–423; 3–443 К.

Залежності швидкості реакції від концентрації O_2 на гетерогенізованому ацетилацетонатному комплексі платини у дослідженому інтервалі концентрацій кисню $1,1 \cdot 10^{-3} - 11,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л (при постійному вмісті СО - $4,46 \cdot 10^{-4}$ моль/л) мають вигляд кривих, що прагнуть до насичення, тобто, порядок реакції за киснем змінюється від 1 до 0. При температурах 393 та 413 К (рис. 13, а) каталізатор знаходиться у низькоактивному стані, а при збільшенні температури до 423 К та вище переходить у високоактивний стан. Аналогічний характер при тих же температурах спостерігається також для залежності $r = f(C_{\text{O}_2})$ на гетерогенізованому комплексі паладію (рис. 13, б).

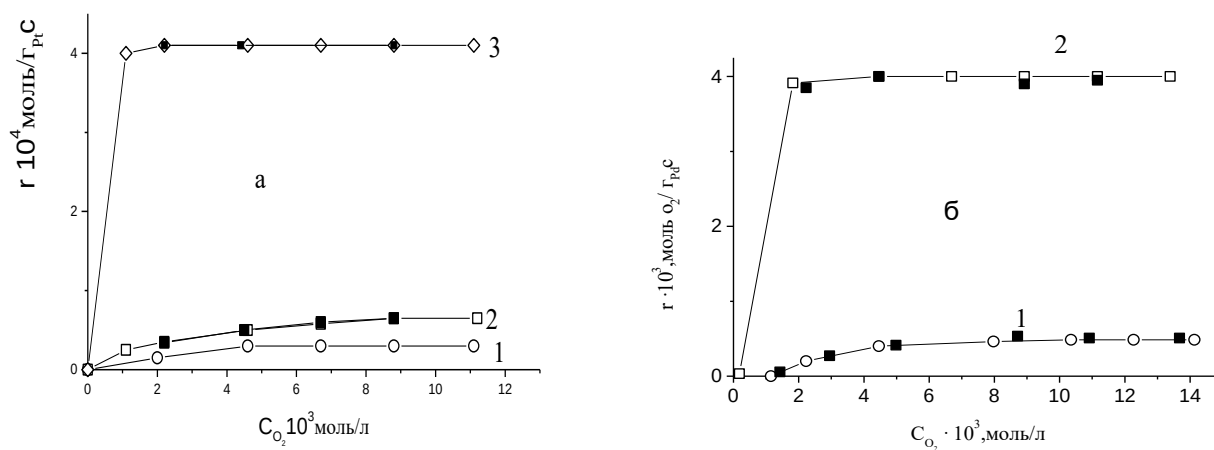


Рис. 13. Залежність швидкості реакції окиснення карбон монооксиду від концентрації O_2 для гетерогенізованих ацетилацетонатних комплексів платини (а) та паладія (б) ($C_{\text{CO}} = 4,46 \cdot 10^{-4}$ моль/л). а) 1–393; 2–413; 3–423; б) 1–423; 2–443 К.

Розглянемо можливі механізми реакції окиснення карбон монооксиду на гетерогенізованих комплексах платини та паладію з ацетил ацетоном. Відповідно до механізму Ленгмюра-Хіншельвуда маємо:



Для швидкості реакції маємо:

$$r = \frac{k_3 K_1 K_2 \sqrt{C_{O_2}} C_{CO}}{(1 + K_2 C_{CO} + K_1 \sqrt{C_{O_2}})^2} \quad (3.23),$$

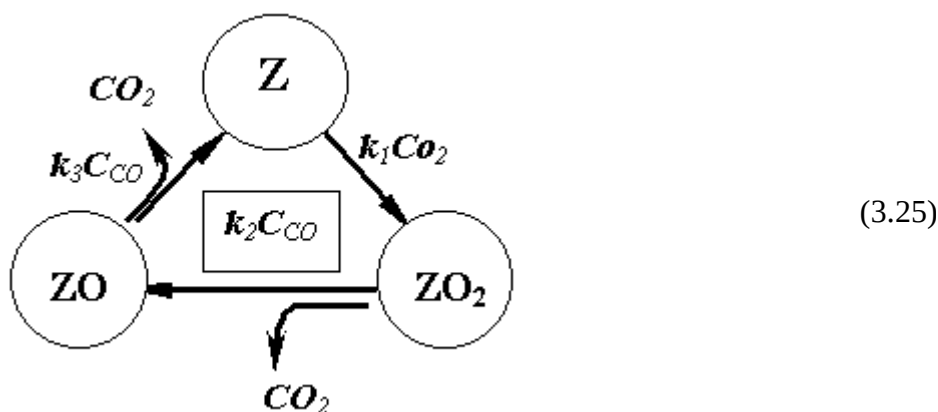
де $K_1 = \sqrt{k_1/k_{-1}}$, $K_2 = \sqrt{k_2/k_{-2}}$.

Залежність r від C_{O_2} згідно (3.23) повинна проходити через максимум, але це не відповідає експериментальним даним, тобто, механізм Ленгмюра-Хіншельвуда не описує цілком кінетичні залежності.

Для механізму Ілі - Ріділа схема має такий вигляд:



У вигляді графа схема наведена нижче:



Цій схемі відповідає таке кінетичне рівняння:

$$r = \frac{2k_1 k_2 C_{CO} C_{O_2}}{k_1 C_{O_2} \left(1 + \frac{k_2}{k_3}\right) + k_2 C_{CO}} \quad (3.26)$$

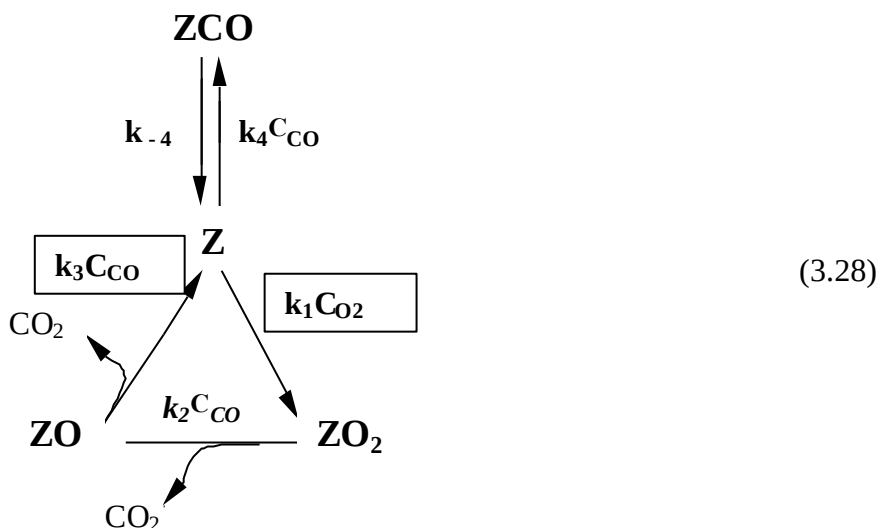
Рівняння (3.26) адекватно описує експериментально визначену залежність r від C_{O_2} і дає зміну порядку за киснем від 1 до 0. Можна вважати, що атомарний кисень більш

реакційно здатний, ніж молекулярний, тобто, k_2 відносно маленька величина. Це забезпечує перший порядок за СО у широкому інтервалі концентрацій карбон монооксиду відповідно до експериментальних даних при високих температурах (рис 13 а, крива 4, рис 13 б, крива 3).

Це рівняння, однак, не описує екстремальну залежність r від C_{CO} при низьких температурах. Приведену схему можна удосконалити, якщо врахувати можливість блокування активних центрів хемосорбованим СО. При досить низьких температурах навіть не дуже міцно зв'язана одноточкова форма СО може обернено хемосорбуватися на активних центрах, схему реакції можна записати таким чином:



Відповідний граф має вигляд:



Ця схема приводить до такого кінетичного рівняння:

$$r = \frac{2k_1 k_2 C_{CO} C_{O_2}}{k_1 C_{O_2} \left(1 + \frac{k_2}{k_3}\right) + k_2 C_{CO} (1 + K_4 P_{CO})} \quad (3.29),$$

де $K_4 = k_4/k_{-4}$.

При збільшенні концентрації СО швидкість проходить через максимум (порядок за СО змінюється від 1 до -1), що відповідає експериментальним даним при низьких температурах.

При відносно високих температурах СО десорбується, що відповідає $k_{-4} \gg k_4$, $K_4 C_{CO} \ll 1$ та рівняння (3.29) переходить у (3.27). На стадіях (2) і (3) схеми (3.28) отримання

продукту реакції (CO_2) відбувається відповідно, через $[\text{ZO}_2\text{CO}]$ та карбоксилатні $[\text{ZOCO}]$ проміжні сполуки. При підвищених температурах зв'язаний з активним центром каталізатора кисень швидко взаємодіє з CO з утворенням CO_2 . Запропонований механізм перебігу реакції окиснення CO на закріплених на поверхні SiO_2 комплексах платини і паладію з ацетилацетоном, узгоджується з кінетичними експериментальними результатами.

3.2. Кінетика окиснення CO на оксидних каталізаторах

Серед простих оксидних каталізаторів у реакції окиснення карбон монооксиду найбільш активними є Co_3O_4 , CuO , MnO_2 . Середню активність проявляють оксиди Fe_2O_3 , NiO , Cr_2O_3 , Ag_2O та неперехідних металів (CdO , SnO_2 , ZnO).

Існує кореляція між каталітичною активністю та енергією зв'язку адсорбованого кисню (q_s) з поверхнею каталізатора.

За зменшенням питомої каталітичної активності оксиди можна розташувати у наступний ряд:

$\text{MnO}_2 > \text{CoO} > \text{Co}_3\text{O}_4 > \text{MnO} > \text{CdO} > \text{Ag}_2\text{O} > \text{CuO} > \text{NiO} > \text{SnO}_2 > \text{Cu}_2\text{O} > \text{Co}_2\text{O}_3 > \text{ZnO} > \text{TiO}_2 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{ZrO}_2 > \text{Cr}_2\text{O}_3 > \text{CeO}_2 > \text{V}_2\text{O}_5 > \text{HgO} > \text{WO}_3 > \text{ThO}_2 > \text{BeO} > \text{MgO} > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2$.

Найбільш повно вивчено механізм та кінетику окиснення CO на масивних оксидних каталізаторах.

При дослідженні каталітичної активності оксидів Co_3O_4 , CuO , ZnO , Fe_2O_3 , Mn_2O_3 , NiO , Cr_2O_3 у статичній циркуляційній установці при стехіометричному співвідношенні CO до O_2 встановлено існування двох температурних областей перебігу реакції, що обумовлено різними механізмами: асоціативним (нижче 573 К) і окисно-відновним (вище 573 К).

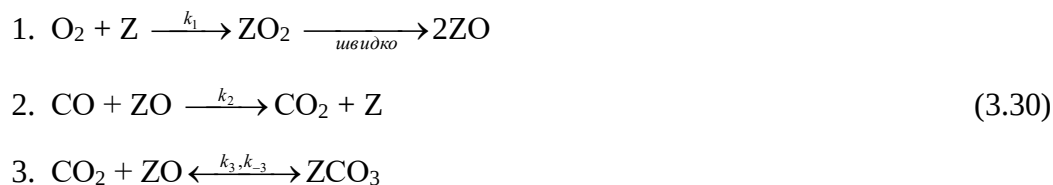
Температурні межі переходу від одного механізму до іншого для різних оксидів такі:

V_2O_5	Fe_2O_3	Co_3O_4	NiO	CuO
733–863 К	518 К	593–663 К	773 К	543–728 К

У високотемпературній області на оксидах перехідних металів кінетика реакції окиснення CO визначається стадією взаємодії CO з поверхневим киснем. Адсорбований кисень при взаємодії з молекулою CO утворює різні поверхневі карбонатно-карбоксилатні сполуки, в структуру яких входять атоми кисню та CO . Ці сполуки мають різну міцність зв'язку з поверхнею. При цьому більш міцні карбонатно-карбоксилатні сполуки утворюються на основних оксидах, на кислотних оксидах утворюються менш міцні проміжні

сполуки. Перехід асоціативного механізму в стадійний пов'язаний з різким зменшенням покриття каталізаторів поверхневими карбонатними структурами.

Враховуючи можливість оборотної адсорбції продукту реакції (CO_2) з утворенням поверхневих карбонат-аніонів (CO_3^{2-}), кінетичну схему записують таким чином:



На першій стадії – адсорбції кисню спочатку утворюються аніони молекулярного кисню, які перетворюються в аніони атомарного кисню. Карбон монооксид реагує з газовою фази.

Кінетичне рівняння, що відповідає даній схемі, має вигляд:

$$r = \frac{k_1 k_2 P_{\text{O}_2} P_{\text{CO}}}{k_1 P_{\text{O}_2} (1 + K p_{\text{CO}_2}) + \frac{1}{2} k_2 P_{\text{CO}}} \quad (3.31)$$

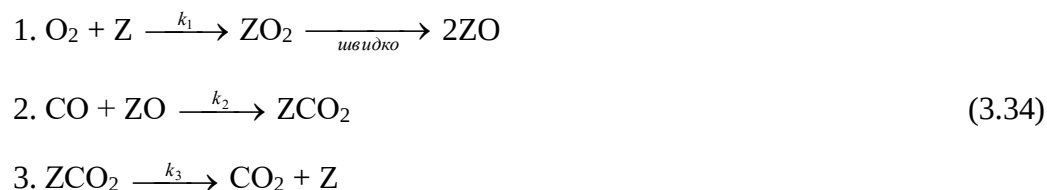
де k_i – константи швидкості, P_{O_2} і P_{CO} – парціальні тиски O_2 і CO , K – константа рівноваги третьої стадії. При $K p_{\text{CO}} \ll 1$ рівняння (3.31) приймає вигляд:

$$r = \frac{k_1 k_2 P_{\text{O}_2} P_{\text{CO}}}{k_1 P_{\text{O}_2} + 0.5 k_2 P_{\text{CO}}} \quad (3.32).$$

Останнє при $k_1 P_{\text{O}_2} \gg 1/2 (k_2 P_{\text{CO}})$, переходить у рівняння першого порядку за CO :

$$r = k_2 P_{\text{CO}} \quad (3.33).$$

Можна уявити, що при взаємодії CO і ZO утворюються спочатку не газоподібні молекули CO_2 , а адсорбовані:



Цій схемі відповідає рівняння:

$$r = \frac{k_1 k_2 P_{\text{O}_2} P_{\text{CO}}}{k_1 P_{\text{O}_2} (1 + \frac{k_2}{k_3} P_{\text{CO}}) + \frac{1}{2} k_2 P_{\text{CO}}} \quad (3.35).$$

За умови $k_3 \gg k_2 P_{\text{CO}}$ рівняння (3.35) приймає вигляд:

$$r = \frac{k_1 k_2 P_{\text{O}_2} P_{\text{CO}}}{k_1 P_{\text{O}_2} + \frac{1}{2} k_2 P_{\text{CO}}} \quad (3.36).$$

Якщо k_3 - мала, $\frac{k_2}{k_3} P_{CO} \gg 1$ і $k_1 P_{O_2} \gg \frac{1}{2} k_2 P_{CO}$, тоді

$$r = k_3 \quad (3.37),$$

тобто швидкість каталізу дорівнює швидкості десорбції молекул CO_2 , які практично повністю вкривають поверхню каталізатора.

За певних умов (при низьких температурах) має ряд переваг механізм асоціативного типу (Ленгмюра–Хіншельвуда), тобто спочатку відбувається адсорбція і кисню, і карбон монооксиду, а потім взаємодія між ними відбувається вже в адсорбованому стані:



Кінетичне рівняння має вид рівняння типу Ленгмюра – Хіншельвуда:

$$r = \frac{k_3 \sqrt{K_1 C_{O_2}} K_2 C_{CO}}{\left(1 + \sqrt{K_1 C_{O_2}} + K_2 C_{CO}\right)^2} \quad (3.39),$$

де $K_1 = k_1/k_{-1}$; $K_2 = k_2/k_{-2}$ – константи рівноваги відповідних стадій; k_3 – константа швидкості лімітуючої стадії.

Це рівняння передбачає можливість проходження швидкості через максимум при збільшенні P_{O_2} (при $P_{CO} = \text{const}$) або збільшенні P_{CO} (при $P_{O_2} = \text{const}$), тобто можливість від'ємних порядків за реагентами, чого не було в роздільному механізмі.

Розглянемо окремі приклади експериментальних кінетичних закономірностей, одержаних при дослідженні реакції окиснення карбон монооксиду на оксидних каталізаторах.

3.2.1. Каталітичні властивості системи Ni-NiO

Як відомо, в реакції каталітичного окиснення CO на NiO в температурному інтервалі 623-673K відбувається зміна механізму процесу, причому, температурний інтервал зміни механізму включає температуру магнітного фазового переходу в металічному нікелі (т. Кюрі нікелю – 633K).

Для того, щоб встановити чи пов'язана зміна механізму з точкою Кюрі нікелю, необхідно було точно визначити температуру зміни механізму каталітичної дії NiO. Тому дану реакцію досліджували поблизу точки Кюрі нікелю в інтервалі температур від 578 до 678K.

Реакцію каталітичного окиснення СО проводили в проточних умовах. Швидкість потоку змінювали від 10 до 100 см³/хв. Реакційна суміш складалася з СО, О₂ та Аг. При цьому загальна кількість СО та О₂ підтримувалась постійною ($\approx 1,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л). На рис. 14 наведено залежності швидкості реакції окиснення СО на NiO від температури в координатах Арреніуса при різному співвідношенні СО та О₂. Максимальні значення швидкості реакції спостерігаються при співвідношенні СО:О₂=1:1. Для всіх співвідношень СО:О₂, як при надлишку СО (СО:О₂=9:1), так і при надлишку О₂ (СО:О₂=1:4) експериментальна залежність має точку зламу, що співпадає, або є дуже близькою ($\pm 3\text{K}$) до температури Кюрі нікелю (633K).

Значення енергії активації знаходили окремо в високотемпературній та в низькотемпературній області за температурними залежностями початкових швидкостей. У високотемпературній області для залежностей з різним співвідношенням СО:О₂ значення енергії активації в цілому є близькими до 125 кДж/моль (табл. 2). Максимальні значення швидкості спостерігаються для співвідношення СО:О₂=1:1, а при надлишку одного з компонентів відбувається гальмування окиснення СО.

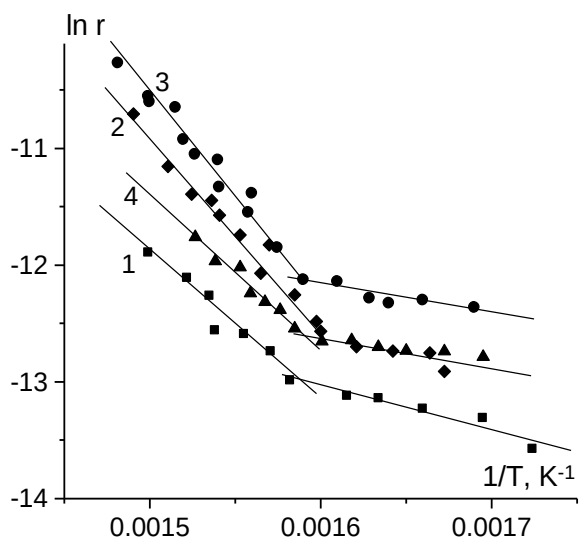


Рис. 14. Залежності швидкості реакції окиснення СО на NiO від температури в координатах Арреніуса. СО:О₂ = 1–9:1; 2–2:1; 3–1:1; 4–1:4. $m_{\text{NiO}}=0,5$ г.

На нижній ділянці також максимальна швидкість спостерігається при співвідношенні СО:О₂=1:1. Значення енергії активації для різних співвідношень СО:О₂ майже збігаються і становлять 25 ± 3 кДж/моль – див. табл. 2.

Підсумовуючи одержані дані, можна зробити висновок про зв'язок зміни механізму реакції каталітичного окиснення СО на NiO з температурою Кюрі нікелю.

Точка зміни механізму не залежить від співвідношення СО:О₂ і дорівнює $633 \pm 4\text{K}$. Це вказує на утворення впродовж перебігу каталітичної реакції металічного нікелю і його участь в каталітичному окисненні СО. Мінімальні розміри Ni-частинки, що має феромагнітні властивості, повинні перевищувати 10 Å. Тому збіг температури магнітного фазового переходу для нікелю з

температурою зміни механізму дозволяє стверджувати, що реакція окиснення СО перебігає за участю ділянок поверхні з розмірами понад $10\text{\AA}$ і призводить до виникнення гетерогенної системи металічний нікель-оксид нікелю (II).

Таблиця 2

Значення енергії активації реакції окиснення СО на NiO при різних співвідношеннях $\text{CO}:\text{O}_2$ і в різних температурних інтервалах.

$\text{CO}:\text{O}_2$	$E_a(T > 633\text{K}),$ кДж/моль	$E_a(T < 633\text{K}),$ кДж/моль
9:1	$118,4 \pm 11$	$29,7 \pm 3$
2:1	$127,5 \pm 8$	$25,1 \pm 2$
1:1	$135,8 \pm 9$	$23,1 \pm 2$
1:4	$120,3 \pm 8$	$24,3 \pm 2$

Для визначення кінетичних особливостей каталітичного окиснення СО аналізували залежності швидкості реакції від концентрації відповідних компонентів при сталій температурі. Типові залежності швидкості реакції окиснення СО від концентрації кисню при $C_{\text{CO}} = 3,13 \cdot 10^{-3}$ моль/л (30%) наведені для низьких ($< 633\text{K}$) (рис. 15) і для високих ($> 633\text{K}$) температур (рис. 16). Ці залежності є нелінійними і при збільшенні концентрації O_2 порядок реакції за киснем поступово зменшується. Так при низьких температурах вже при концентрації кисню $C_{\text{O}_2} > 7 \cdot 10^{-4}$ моль/л швидкість реакції виходить на насичення і подальше збільшення концентрації кисню призводить лише до незначного збільшення швидкості процесу.

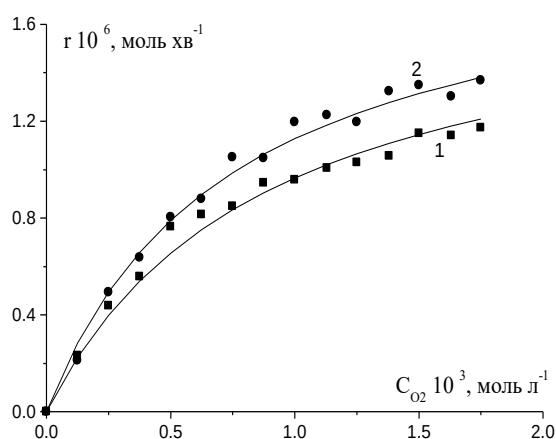


Рис. 15. Залежності швидкості реакції окиснення СО на NiO від концентрації O_2 при $C_{\text{CO}} = 30\%$ при низьких ($< 633\text{K}$) температурах. 1-613; 2-623K.

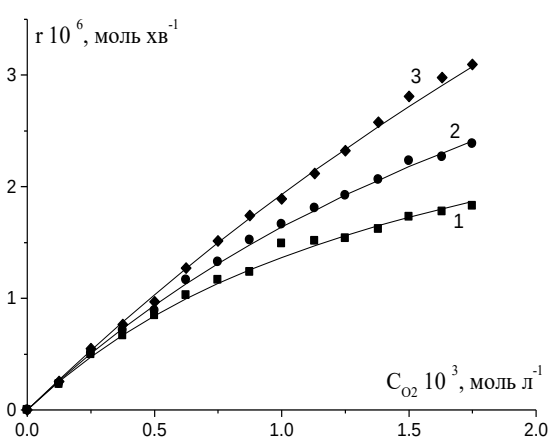


Рис. 16. Залежності швидкості реакції окиснення СО на NiO від концентрації O_2 при $C_{\text{CO}} = 30\%$ при високих ($> 633\text{K}$) температурах. 1-633; 2-643; 3-653K.

На рис. 17, 18 наведені типові залежності швидкості каталітичного окиснення СО від C_{CO} при постійному вмісті (30 %) кисню в газовій суміші. З рис. 17, 18 видно, що криві і при $T < 633K$ і при $T > 633K$ мають нелінійний характер.

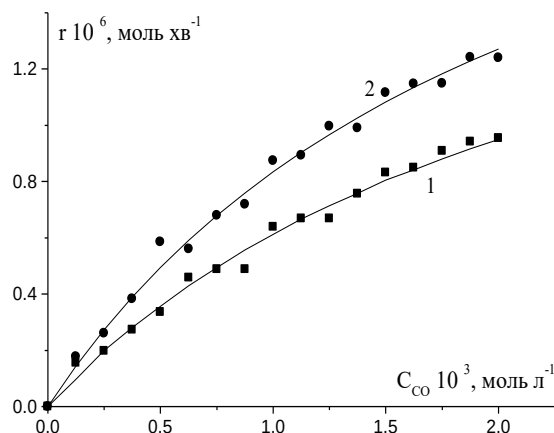


Рис. 17. Залежності швидкості реакції окиснення СО на NiO від концентрації СО при $C_{O_2}=30\%$ при низьких ($<633K$) температурах. 1-613; 2-623K.

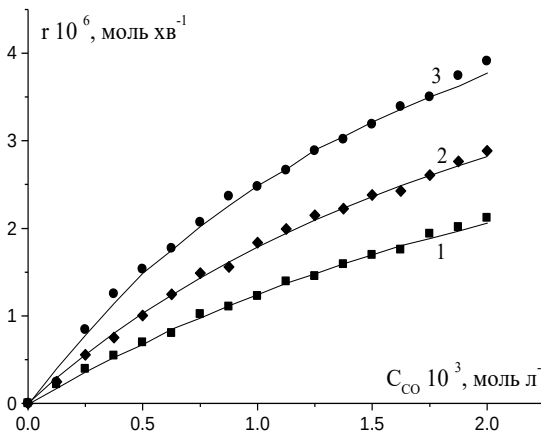


Рис. 18. Залежності швидкості реакції окиснення СО на NiO від концентрації СО при $C_{O_2}=30\%$ при високих ($>633K$) температурах. 1-633; 2-643; 3-653K.

В табл. 3 для порівняння наведені значення порядків при трьох різних концентраціях кисню. При низьких концентраціях кисню (початкові ділянки кривих), порядок за киснем близький до одиниці і при $T > 633K$ і при $T < 633K$ (див. табл. 3).

Таблиця 3

Порядки реакції окиснення СО на NiO при різних температурах.

Т, К	n _{O2}			n _{CO}		
	$C_{O_2}=2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л	$C_{O_2}=1 \cdot 10^{-3}$ моль/л	$C_{O_2}=1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л	$C_{CO}=2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л	$C_{CO}=1 \cdot 10^{-3}$ моль/л	$C_{CO}=1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л
613	0,81±0,06	0,41±0,03	0,35±0,05	0,77±0,02	0,74±0,05	0,62±0,05
623	0,92±0,05	0,46±0,03	0,31±0,06	0,83±0,04	0,81±0,05	0,56±0,06
633	0,98±0,06	0,62±0,04	0,53±0,05	0,86±0,02	0,84±0,04	0,80±0,03
643	1,02±0,06	0,73±0,02	0,63±0,06	1,04±0,06	0,78±0,04	0,64±0,03
653	1,01±0,06	0,85±0,02	0,84±0,06	1,01±0,07	0,68±0,03	0,65±0,02

Порядки реакції за CO зменшуються при збільшенні C_{CO} (див. табл. 3).

Як впливає з такого попереднього аналізу, кінетичні залежності мають складний характер і для отримання загальної інформації (рівняння швидкості, механізм, константи окремих стадій) треба скористатися розгорнутим методом аналізу кінетичних даних (див. розділ 1.3).

Отримати загальне рівняння для швидкості реакції можна на основі даних окремих дослідів при постійній концентрації одного з компонентів.

На рис. 19 наведені серії залежностей $r=f(C_{CO})$ при різних $C_{O_2}^0 = const$ для 643K.

Для знаходження рівняння швидкості у вигляді $r=f(C_{CO})$ будували залежності $C_{CO}/r=g(C_{CO})$, що наведені на рис. 20. Як видно з рис. 20, експериментальні точки в цих координатах добре описуються прямими лініями. Таким чином, рівняння швидкості при 643K має такий вигляд:

$$r = \frac{C_{CO}}{k'_{ef} + k''_{ef} C_{CO}} \quad (3.40)$$

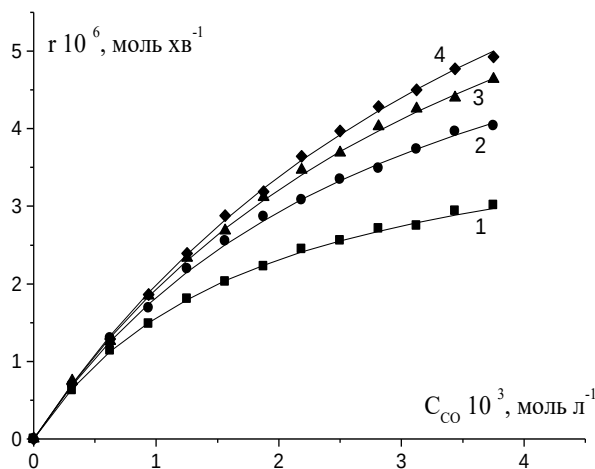


Рис. 19. Залежності швидкості реакції окислення CO на NiO від концентрації CO при різній концентрації O_2 при $T=643K$. C_{O_2} : 1- $2,5 \cdot 10^{-3}$; 2- $5 \cdot 10^{-3}$; 3- $7,5 \cdot 10^{-3}$; 4- $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

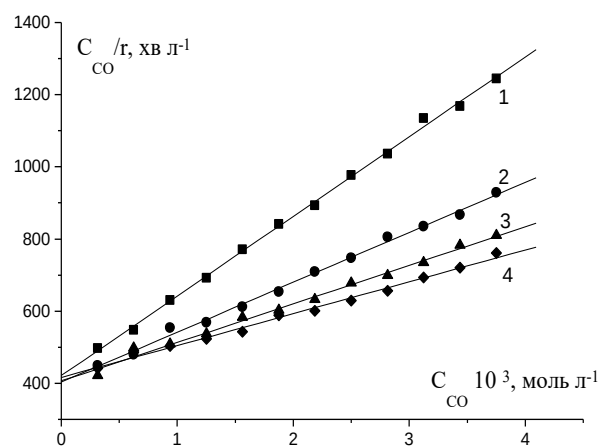


Рис. 20. Аналіз даних швидкості реакції окислення CO на NiO в координатах C_{CO}/r - C_{CO} при різній концентрації O_2 при $T=643K$. C_{O_2} : 1- $2,5 \cdot 10^{-3}$; 2- $5 \cdot 10^{-3}$; 3- $7,5 \cdot 10^{-3}$; 4- $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Значення ефективних констант, визначених з рис. 20, наведені в табл. 4. Наступним кроком є аналіз залежностей констант рівняння (3.40) від C_{O_2} і знаходження істинних

констант. Так k'_{ef} при $T=643K$ не залежить від концентрації кисню (див. табл. 4). Залежність k''_{ef} від концентрації кисню описується таким рівнянням:

$$k''_{ef} = A_2 + \frac{A_3}{C_{O_2}} \quad (3.41),$$

де A_2 і A_3 – деякі сталі.

Таблиця 4

Значення ефективних констант рівняння (3.40) при різних концентраціях кисню і $T=643K$.

$C_{O_2} \cdot 10^{-3}$, моль/л	k'_{ef} , хв л ⁻¹	$k''_{ef} \cdot 10^3$, хв моль ⁻¹
2,5	421±9	220±3
5	403±9	138±3
7,5	407±7	107±3
10	417±6	88±2

Сумарне рівняння для швидкості каталітичного окиснення СО киснем на NiO при 643K має вигляд:

$$r = \frac{C_{CO}C_{O_2}}{A_1C_{O_2} + A_2C_{CO}C_{O_2} + A_3C_{CO}} \quad (3.42)$$

Значення A_1 , A_2 , A_3 для температури 643K складають 412±9, 48000±1000, 433±5, відповідно.

На рис. 21 наведені серії залежностей $r=f(C_{CO})$, при різних $C_{O_2}^0 = const$ для 623K. Щоб знайти рівняння швидкості у вигляді $r=f(C_{CO})$, будували залежності $C_{CO}/r=g(C_{CO})$, що наведені на рис. 22. Як видно, експериментальні точки в цих координатах добре описуються прямими лініями. Таким чином, рівняння швидкості при 623K має такий вигляд:

$$r = \frac{C_{CO}}{k'_{ef} + k''_{ef}C_{CO}} \quad (3.43)$$

Значення ефективних констант k'_{ef} і k''_{ef} , визначених з рис. 22, наведені в табл. 5. Наступним кроком є аналіз залежностей констант рівняння (3.43) від C_{O_2} і знаходження істинних констант.

Залежність k'_{ef} від концентрації кисню при $T=623K$ описується таким рівнянням:

$$k'_{ef} = B_1 + \frac{B_2}{C_{O_2}} \quad (3.44),$$

де B_1 і B_2 – деякі сталі.

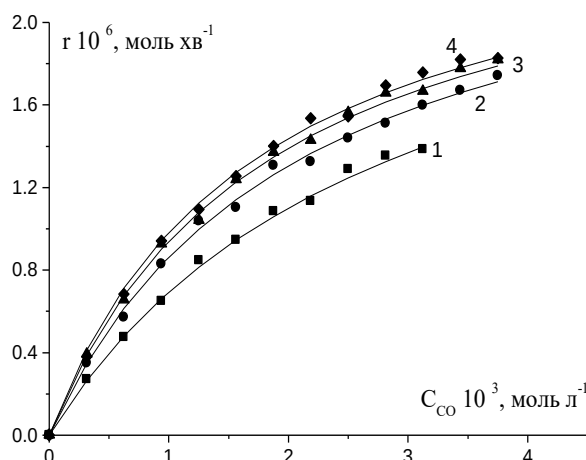


Рис. 21. Залежності швидкості реакції окиснення СО на NiO від концентрації СО при різній концентрації O_2 при $T=623K$. C_{O_2} : 1- $2,5 \cdot 10^{-3}$; 2- $5 \cdot 10^{-3}$; 3- $7,5 \cdot 10^{-3}$; 4- $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

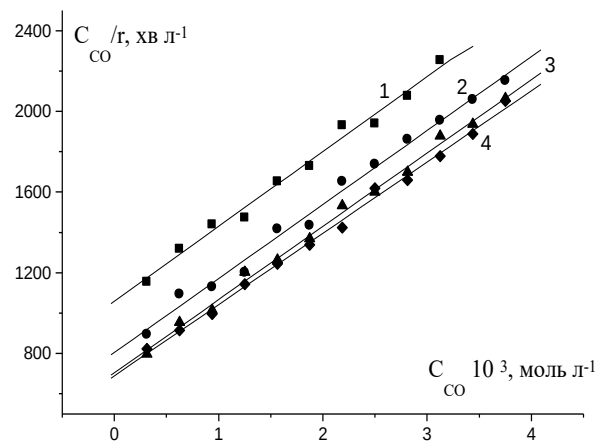


Рис. 22. Аналіз даних швидкості реакції окиснення СО на NiO в координатах C_{CO}/r - C_{CO} при різній концентрації O_2 при $T=623K$. C_{O_2} : 1- $2,5 \cdot 10^{-3}$; 2- $5 \cdot 10^{-3}$; 3- $7,5 \cdot 10^{-3}$; 4- $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л

Таблиця 5

Значення ефективних констант рівняння (3.43) при різних концентраціях кисню і $T=623K$.

$C_{O_2} \cdot 10^{-3}$, моль/л	k'_{ef} , хв л ⁻¹	$k''_{ef} \cdot 10^3$, хв моль ⁻¹
2,5	1108±28	372±14
5	804±25	362±11
7,5	704±17	365±8
10	670±17	367±7

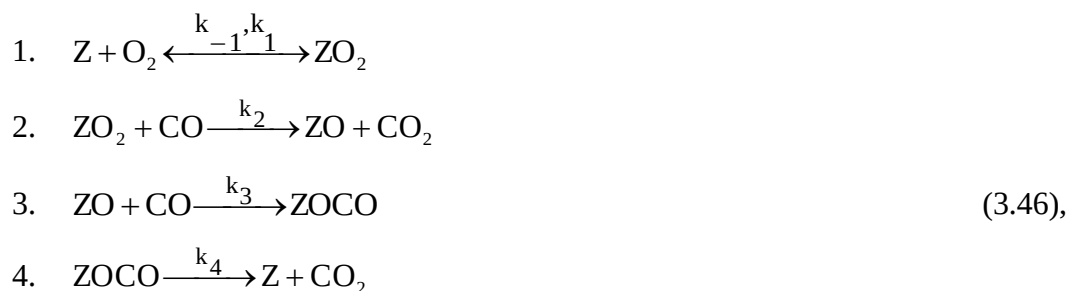
Константа k''_{ef} при $T=623K$ не залежить від концентрації кисню (див. табл. 5).

Сумарне рівняння для швидкості каталітичного окиснення СО киснем на NiO при 623K має вигляд:

$$r = \frac{C_{CO}C_{O_2}}{B_1C_{O_2} + B_2 + B_3C_{CO}C_{O_2}} \quad (3.45).$$

Значення B_1 , B_2 , B_3 для температури 623K складають 513 ± 10 , $1,48 \pm 0,1$, 355000 ± 2000 , відповідно.

Процес окиснення CO на NiO в дослідженому температурному інтервалі можна описати за допомогою такої загальної схеми:



Методом графів, або стаціонарних концентрацій, для схеми (3.46) отримали таке загальне кінетичне рівняння:

$$r = \frac{2k_1k_2C_{CO}C_{O_2}}{k_2C_{CO}(1 + \frac{k_1}{k_4}C_{O_2}) + k_1C_{O_2}(1 + \frac{k_2}{k_3}) + k_{-1}} \quad (3.47)$$

Проаналізуємо рівняння (3.47) для високотемпературної і низькотемпературної області.

Якщо вважати, що при $T > 633K$ впродовж каталітичного окиснення CO відбувається часткове відновлення приповерхневого шару NiO з утворенням металічного нікелю, то $Z = Ni$, а $ZO = NiO$. Хемосорбцію кисню на нікелі можна вважати незворотною ($k_{-1} = 0$) і тоді рівняння (3.47) перетворюється на рівняння:

$$r = \frac{2C_{CO}C_{O_2}}{\frac{k_2 + k_3}{k_2k_3}C_{O_2} + \frac{1}{k_4}C_{CO}C_{O_2} + \frac{1}{k_1}C_{CO}} \quad (3.48),$$

що збігається з одержаним експериментально для високотемпературної області.

При $T < 633K$ $Z = NiO$. Надстехіометричний кисень на поверхні NiO адсорбується оборотно ($k_{-1} \neq 0$). При низьких температурах швидкість адсорбції кисню набагато перевищує швидкість десорбції CO_2 (розклад карбонатного комплексу). В цих умовах лімітуючою стадією є розклад поверхневих карбонатних комплексів. Тоді $\frac{k_1C_{O_2}}{k_4} \gg 1$ і рівняння (3.47)

перетворюється на рівняння:

$$r = \frac{2C_{CO}C_{O_2}}{\frac{k_{-1}}{k_1k_2} + \frac{k_2 + k_3}{k_2k_3}C_{O_2} + \frac{1}{k_4}C_{CO}C_{O_2}} \quad (3.49),$$

яке співпадає з одержаним експериментально для низькотемпературної області.

Порівнюючи рівняння (3.42) і (3.48) та (3.45) і (3.49), одержали значення деяких констант швидкості окремих стадій схеми (3.46) для високотемпературної і низькотемпературної області окиснення СО (табл. 6).

Таблиця 6

Константи окремих стадій схеми (3.46).

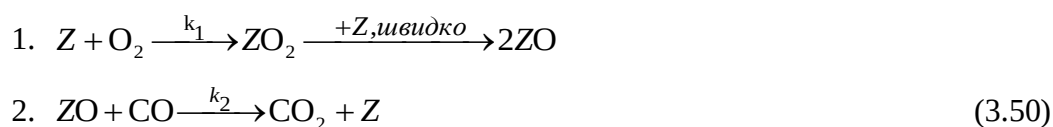
T=623K		T=643K	
$\frac{k_2 + k_3}{k_2 k_3},$ хв. · Г · л ⁻¹	1026	$\frac{k_2 + k_3}{k_2 k_3},$ хв. · Г · л ⁻¹	824
$\frac{k_{-1}}{k_1 k_2},$ хв. · Г · моль · л ⁻²	2,96	$k_1,$ л · хв. ⁻¹ · Г ⁻¹	$1,15 \cdot 10^{-3}$
$k_4,$ моль · хв. ⁻¹ · Г ⁻¹	$1,41 \cdot 10^{-6}$	$k_4,$ моль · хв. ⁻¹ · Г ⁻¹	$1,04 \cdot 10^{-5}$

Таким чином, в низькотемпературній області (623K), каталітичне окиснення СО відбувається за механізмом, що включає оборотну адсорбцію кисню на NiO з утворенням поверхневого пероксиду. За даними РФЕС всі зразки каталізаторів, що працювали при T<633K, містять в приповерхневому шарі нікель у ступені окиснення 3+. Карбон монооксид вступає у взаємодію тільки з цим пероксидом з утворенням поверхневого карбонату, що розкладається з виділенням CO₂.

В літературі немає одностайної думки щодо механізму каталітичного окиснення СО на NiO. Вважається, що при високих температурах (>623-673K) реакція перебігає за механізмом окиснення-відновлення поверхні каталізатора, а при низьких температурах за асоціативним механізмом. Необхідно було перевірити можливість застосування вище згаданих, а також деяких їм подібних механізмів для опису наших експериментальних даних у високотемпературній області.

Перевіряли такі механізми і рівняння:

а) механізм окиснення-відновлення поверхні каталізатора:



$$r = \frac{k_1 k_2 C_{CO} C_{O_2}}{k_1 C_{O_2} + k_2 C_{CO}} \tag{3.51};$$

б) механізм утворення комплексу між каталізатором і одним з реагентів – “активація внаслідок комплексоутворення”:



$$r = \frac{k_1 k_2 C_{\text{CO}} C_{\text{O}_2}}{k_{-1} + k_1 C_{\text{CO}} + k_2 C_{\text{O}_2}} \tag{3.53};$$

в) механізм, що було отримано при обробці експериментальних даних (3.46) і рівняння (3.47).

Щоб визначитися який з механізмів краще описує експериментальні дані, треба побудувати залежності $1/r = f(1/C_{\text{CO}})$ і визначити як залежать константи цих графіків (a і b) від C_{O_2} . Для всіх механізмів залежності $1/r = f(1/C_{\text{CO}})$ повинні бути лінійними:

$$a) \frac{1}{r} = \frac{1}{k_1 C_{\text{O}_2}} + \frac{1}{k_2} \frac{1}{C_{\text{CO}}} \tag{3.54}$$

$$б) \frac{1}{r} = \frac{1}{k_2 C_{\text{O}_2}} + \left(\frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_2 C_{\text{O}_2}} \right) \frac{1}{C_{\text{CO}}} \tag{3.55}$$

$$в) \frac{1}{r} = \frac{1}{k_2} + \frac{1}{k_3 C_{\text{O}_2}} + \frac{k_{-1} + k_2}{k_1 + k_2} \frac{1}{C_{\text{CO}}} \tag{3.56}$$

Експериментальні точки при різних концентраційних умовах утворюють паралельні прямі лінії в цих координатах (рис. 23). Значення відрізків, що відсікаються (a) та тангенсів кутів нахилу (b) наведені в табл. 7. Як видно, значення тангенсів не залежать від концентрації кисню, що протирічить рівнянню (3.55) і механізму (3.52). Щоб вибрати з двох інших (3.54) і (3.56), треба побудувати залежності величини відрізка, що відсікається, від оберненої концентрації кисню.

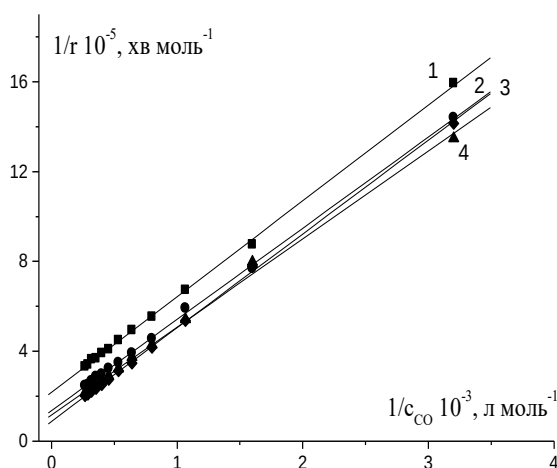


Рис. 23. Залежності $1/r$ від $1/C_{\text{CO}}$ при температурі 643К і різній концентрації кисню: 1- $2,5 \cdot 10^{-3}$; 2- $5 \cdot 10^{-3}$; 3- $7,5 \cdot 10^{-3}$; 4- $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

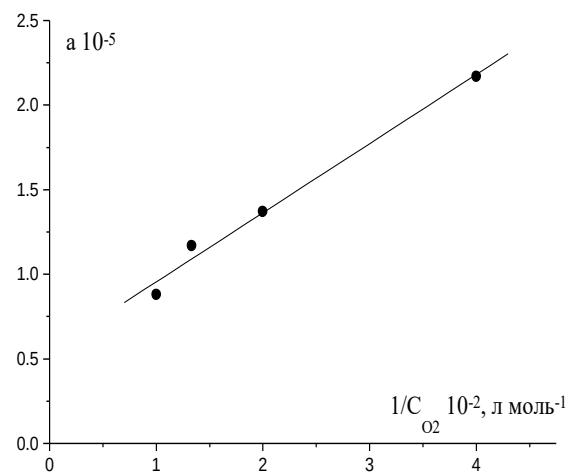


Рис. 24. Залежність коефіцієнта a від оберненої концентрації кисню. $T=643\text{K}$.

Як видно з рис. 24, ця залежність не проходить через початок координат. Тим самим однозначно можна стверджувати, що механізм (3.46) і рівняння (3.47), що отримані при обробці експериментальних даних, є найкращими.

Таблиця 7

Коефіцієнти лінійної обробки даних в координатах $1/r-1/C_{CO}$.

$CO_2 \cdot 10^3$, моль/л	$a \cdot 10^{-5}$	$b \cdot 10^{-2}$
2,5	$2,17 \pm 0,04$	$4,17 \pm 0,03$
5	$1,37 \pm 0,04$	$4,06 \pm 0,03$
7,5	$1,17 \pm 0,08$	$4,05 \pm 0,07$
10	$0,88 \pm 0,04$	$4,17 \pm 0,03$

Як вже зазначалося, механізм (3.46), що описує каталітичне окиснення CO, передбачає наявність на поверхні каталізатора (NiO) “окисненої” і “відновленої” форми активного центру.

Що стосується природи “окисненої” форми активного центру, то це питання практично вирішено. При високих температурах, коли реакція перебігає за механізмом окиснення-відновлення поверхні каталізатора, окисненою формою є NiO. При низьких температурах окисненою формою є NiO_x ($x > 1$), що легко утворюється при взаємодії NiO з киснем. Відмінність перебігу каталітичної реакції в цих температурних областях полягає не тільки в різній будові окисненої форми, а й у різній поведінці кисню кристалічної ґратки. При низьких температурах реакція перебігає за участю адсорбованих кисню та CO, а кисень кристалічної ґратки є неактивним. При високих температурах різниця у властивостях адсорбованого кисню та кисню кристалічної ґратки зникає, що й призводить до зміни механізму реакції.

Утворення ж на поверхні “відновлених” активних центрів не таке однозначне. З одного боку, при проходженні каталітичних окисно-відновних реакцій на поверхні оксидів можливою є взаємодія відновника з киснем ґратки і утворення металу. При підвищенні температури імовірність відновлення зростає і при певній температурі швидкості відновлення і каталізу співпадають. Такими міркуваннями в свій час пояснювали деякі особливості гетерогенно-каталітичних реакцій, наприклад, наявність двох температурних інтервалів.

При низьких температурах, коли каталітична реакція перебігає через взаємодію між адсорбованими частинками (асоціативний механізм типу Ленгмюра-Хіншельвуда), можуть

утворюватися лише поверхневі атоми метала, які досить важко зафіксувати експериментально.

Зафіксувати ж Ni-частинки у вигляді фази, що повинна утворюватися при високих температурах, і тим самим підтвердити зміну складу каталізатора протягом каталітичного процесу можна за допомогою магнітних методів, що мають високу чутливість.

Найпоширенішим і найбільш простим у використанні є метод Фарадея. Аналізуючи температурні залежності магнітної сприйнятливості зразків NiO, на яких проводили реакцію окиснення CO, можна зробити певні висновки про можливість реалізації того чи іншого механізму окиснення CO. Так всі зразки каталізатора, що працювали при $T > 633\text{K}$, є феромагнітними, тобто містять частинки нікелю певного розміру. Для виникнення феромагнітних властивостей частинки нікелю повинні мати розмір більший, ніж $10\text{\AA}$. Середній розмір Ni-часточок (l) (табл. 8) в експериментальних зразках каталізатора було розраховано, використовуючи температуру Кюрі (T_c) зразка.

Таблиця 8

Температура Кюрі та середній розмір часточок Ni для зразків каталізатора в реакції окиснення CO.

Температура реакції, К	T_c, K	$l, \text{нм}$
>633	590	4,8
>633	588	4,5
<633	антиферомагнітний	-
<633	парамагнітний	<1

Для зразків, що працювали лише при низьких ($T < 633\text{K}$) температурах, виникнення феромагнітних частинок не спостерігалось. Ці зразки є або антиферомагнітними і не містять металічного нікелю взагалі, або мають парамагнітну складову і, таким чином, містять кластери нікелю з розмірами $< 10\text{\AA}$ (див. табл. 8). Ці кластери Ni виникають на поверхні NiO при надлишку CO в газовій суміші, внаслідок відновлення окремих іонів нікелю.